

Über die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenyljodidchlorid

von

Georg Sachs.

Aus dem II. chemischen Institut (Filiale) der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Willgerodt¹ empfahl das Phenyljodidchlorid wegen des leicht vor sich gehenden Zerfalles in Phenyljodid und Chlor gleich nach seiner Entdeckung als Reagens statt freien Chlors, dem es als trockene, leicht aufzubewahrende Substanz von angenehmem, nicht zu scharfem Geruch in manchen Fällen vorzuziehen sei. Das Phenyljodidchlorid selber vermag sich nach Keppler² und nach Caldwell und Werner³ in *p*-Chlorjodbenzol umzulagern und auch bei anderen Jodidchloriden sind Fälle bekannt, bei denen das Chlor vom Jod in den eigenen Kern wandert. Beim *p*-Jodacetophenondichlorid, ω -Chlor-*p*-Jodacetophenondichlorid und höchstwahrscheinlich auch beim *o*- und *p*-Toluoljodidchlorid haben Caldwell und Werner⁴ die Chlorierung der Seitenkette auf Kosten des eigenen aktiven Chlors beobachtet. Von Fällen, in denen das Phenyljodidchlorid auf andere organische Körper ähnlich freiem Halogen wirkt, sind bisher die folgenden genauer untersucht worden:

¹ Journal für prakt. Chemie, *33*, 156 ff. (1886).

² Ber. d. D. chem. Ges., *31*, 1136 (1898).

³ Journ. chem. soc., *91*, 528 (1907).

⁴ Journ. chem. soc., *91*, 240 (1907).

Nach Robert und Otto¹ werden unter seinem Einfluß benzolsulfinsaures Natrium zu Benzolsulfonsäurechlorid, Phenylmerkaptan zu Diphenyldisulfid umgewandelt. Nach Hodgson² oxydiert es Natriummalonsäureester und Natriumcyanessigester zu Äthantetracarbonsäureester, beziehungsweise zu Dicyanbernsteinsäureester, wahrscheinlich auch den Dinatriummalonsäureester zu Äthylentetracarbonsäureester.

Auf freien Acetessigester wirkt es, wie vorauszusehen war und durch die folgenden Versuche bestätigt wurde, bloß chlorierend.

Reaktion zwischen 1 Mol Acetessigsäuremethylester und 1 Mol Phenyljodidchlorid.

In 10 g Acetessigsäuremethylester wurde Phenyljodidchlorid nach und nach eingetragen. Nachdem die Reaktion durch gelindes Erwärmen³ eingeleitet war, verlief sie unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung zunächst mit freiwilliger Erwärmung, später bei künstlichem Warmhalten des Reaktionsgemisches auf 60°. Als sich auf diese Weise 27 g Phenyljodidchlorid gelöst hatten, schien die Reaktion etwas nachzulassen (dem molekularen Verhältnis 1:1 entsprechen 24 g Phenyljodidchlorid).

Im Vakuum destilliert, gingen 24 g eines Öles unter geringer Zersetzung des Kolbenrückstandes innerhalb eines Temperatur-

¹ Ber. d. D. chem. Ges., 26, 305 (1893).

² Proc. of the Cambridge Philosophical Society, 14, 547 (1908).

³ Die Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Acetessigsäuremethylester beginnt, wie durch einen Versuch, bei dem ein Überschuß von Acetessigester mit Phenyljodidchlorid langsam erwärmt worden ist, erwiesen wurde, bei 34 bis 35° und verläuft unter Chlorwasserstoffentwicklung, ohne daß freies Chlor nachgewiesen werden kann. Toluol wurde von Phenyljodidchlorid erst bei 56 bis 66° unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff und Chlor angegriffen. Reines Phenyljodidchlorid, das schon bei niedriger Temperatur etwas Chlor abgibt, zersetzte sich bei einem mit den beiden oberen parallel angestellten Versuch lebhaft und unter Verflüssigung erst bei 74 bis 76°. Nach Willgerodt [Journal für prakt. Chemie, 33, 155 (1886)] zersetzt es sich bei dem Versuch, es bei 80° zu trocknen, und zerfällt bei 115 bis 120° sehr rasch in Jodbenzol und Chlor; nach Caldwell und Werner [Journ. chem. soc., 91, 528 (1907)] zerfällt es zwischen 110 und 136°, und zwar hauptsächlich in *p*-Chlorjodbenzol und Chlorwasserstoff.

intervalls von 11° über. Daraus konnte bei 30 mm Druck ein bei 84° konstant siedender Anteil (9 g) ausfraktioniert werden.

- I. $0\cdot2859\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0730\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot3808\text{ g CO}_2$.
- II. $0\cdot1804\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot0478\text{ g H}_2\text{O}$ und $0\cdot2406\text{ g CO}_2$.
- III. $0\cdot2177\text{ g}$ Substanz gaben nach Carius $0\cdot2450\text{ g}$ Halogensilber, die bei Überführen in AgCl um $0\cdot0706\text{ g}$ abnahmen.
- IV. $0\cdot3482\text{ g}$ Substanz gaben nach Carius $0\cdot3920\text{ g}$ Halogensilber, die um $0\cdot1128\text{ g}$ abnahmen.
- V. $0\cdot2115\text{ g}$ Substanz wurde im Einschlußrohr mit Kalilauge auf 100° erhitzt und das Chlor mit AgNO_3 gefällt: $0\cdot0625\text{ g AgCl}$.
- VI. $0\cdot2861\text{ g}$ Substanz gaben nach Zeisel $0\cdot1197\text{ g AgJ}$.
- VII. $0\cdot2869\text{ g}$ Substanz gaben nach Zeisel $0\cdot1193\text{ g AgJ}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	36·33	36·37	—	—	—	—	—
H	2·86	2·97	—	—	—	—	—
Cl	—	—	7·25	7·28	7·31	—	—
J	—	—	45·00	44·96	—	—	—
OCH_3	—	—	—	—	—	5·53	5·49

Aus diesen Zahlen läßt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen, so daß es den Anschein hatte, daß ein konstant siedendes Gemisch vorliege. Hierüber konnte die Molekulargewichtsbestimmung Auskunft geben. Diese ergab in der Tat ein viel kleineres Molekulargewicht, als nach den Analysenergebnissen möglich wäre.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Molekulargewicht
Bromoform $32\cdot98\text{ g}$	$0\cdot2819\text{ g}$	$0\cdot690^\circ$	178·4
	$0\cdot5219$	1·327	171·7
	$0\cdot8999$	2·329	168·7
Benzol $12\cdot42\text{ g}$	$0\cdot4601$	1·048	173·2
	$0\cdot6617$	1·570	166·3
	$0\cdot9598$	2·086	181·5

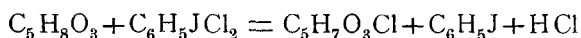
Sowohl die Analysen wie die Molekulargewichtsbestimmungen deuten darauf hin, daß die analysierte Fraktion ein Gemisch ist und sehr annähernd aus 2 Molen Jodbenzol und 1 Mol Monochloracetessigsäuremethylester besteht, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt.

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_5H_7O_3Cl + 2C_6H_5J$
C	36·35	36·53
H	2·92	3·07
Cl.	7·28	6·35
J.....	44·98	45·46
OCH ₃	5·51	5·56
		Berechnet für $C_5H_7O_3Cl + 2C_6H_5J$
		3
Molekulargewicht ...	173·3	186·1

Auch der Geruch des Öles erinnert an den des Jodbenzols, ist aber daneben etwas stechend, wie der der chlorierten Acetessigester.

Es hat demnach das Phenyljodidchlorid den Acetessigsäuremethylester nach der Gleichung



chloriert. Ein Gemisch von etwa 2 Molen Jodbenzol und 1 Mol Chloracetessigsäuremethylester scheint unter dem bei der Destillation angewandten Druck konstanten Siedepunkt zu besitzen und daher in deren Verlauf isoliert worden zu sein.

Eine Wiederholung der Reaktion mit den doppelten Mengen verlief in ganz gleicher Art. Auch gelang es nicht, durch Vakuum- oder Wasserdampfdestillation des Reaktionsproduktes eine Isolierung der Bestandteile des Gemenges zu erzielen. Bei der Destillation in einem sehr schwachen Vakuum wurden zwei Fraktionen von 5·73 und 5·16% OCH₃ erhalten.

Die Schwierigkeiten, auf die die Versuche, das Gemisch durch Destillation in seine Bestandteile zu zerlegen, stießen, werden wohl durch die geringen Siedepunktsdifferenzen

zwischen Jodbenzol und Chloracetessigsäuremethylester erklärt. Der Siedepunkt des α -Chloracetessigsäuremethylesters ist zwar nicht bekannt (daß die Chlorierung in α -Stellung erfolgt sein muß, läßt sich aus dem folgenden Versuche schließen). Da aber der α -Chloracetessigsäureäthylester unter normalem Druck bei 193° siedet und der Unterschied zwischen den Siedepunkten des Acetessigsäureäthyl- und -methylesters etwa 11° beträgt, so muß der Siedepunkt des α -Chloracetessigsäuremethylesters in der Gegend von 182° , also dem des Jodbenzols (188°) sehr nahe liegen.

Reaktion zwischen 1 Mol Acetessigsäureäthylester und 2 Molen Phenyljodidchlorid.

In einem weiteren Versuche wurde die Reaktion zwischen 2 Molekeln Phenyljodidchlorid und 1 Molekel Acetessigester untersucht. Dabei wurde statt des Acetessigsäuremethylesters der höher siedende Äthylester verwendet, weil dadurch auch ein entsprechend höher siedendes Chlorierungsprodukt zu erwarten war, das sich von dem daneben entstehenden Jodbenzol leichter durch Destillation trennen lassen würde.

Etwa 340 g (2 Molekel) Phenyljodidchlorid wurden in 80 g (1 Molekel) Acetessigsäureäthylester nach und nach eingetragen. Die Reaktion vollzog sich, während die Temperatur auf 60 bis 80° erhalten wurde, unter denselben Erscheinungen wie bei den obigen, mit Methylester angestellten Versuchen. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Vakuum von 18 bis 25 *mm* einer wiederholten Destillation unterworfen. Hierbei fand augenscheinlich geringe Zersetzung statt, so daß einige Fraktionen von roter Farbe erhalten wurden. Von dieser ließen sie sich aber durch Schütteln mit ganz verdünnter Kalilauge leicht befreien und gingen dann als wasserhelle, höchstens schwach gelbstichige Flüssigkeit bei weiterer Destillation über. Schließlich wurde eine Fraktion (150 g) vom Siedepunkte 74.5 bis 75° bei 19 *mm* Druck und eine solche (25 g) vom Siedepunkte 96° bei 19 *mm* Druck erhalten.

Die bei 74.5 bis 75° übergehende Fraktion enthielt noch geringe Mengen Chlor. Durch Kochen und Ausschütteln mit

Kalilauge konnte sie davon befreit werden und ging nun unter einem Druck von 23 *mm* bei 79° über.

Die Analyse ergab eine auf Jodbenzol stimmende Zahl.

I. 0·4489 *g* Substanz gaben nach Carius 0·5200 *g* AgJ.

II. 0·4252 *g* Substanz gaben 0·4907 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C_6H_5J
J.....	62·62	62·38	62·22

Der Dampfdruck des Jodbenzols beträgt nach Joung¹ bei 80° 21·78 *mm*.

Die bei 96° siedende Fraktion gab nach wiederholter Destillation im Vakuum, bei der ihr Chlorgehalt noch ein wenig stieg, bei einem Siedepunkt von 99° unter 21 *mm* Druck folgendes Analysenresultat.

0·2049 *g* Substanz gaben nach Carius 0·2919 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Dichloracetessigester $C_6H_9O_3Cl_2$
Cl.....	35·24	35·65

Das Öl siedete unter 753 *mm* Druck bei 207°.

Der von Konrad² durch direktes Chlorieren des Acetessigesters und von Allihn³ durch Behandeln des Acetessigesters mit Sulfurylchlorid erhaltene α - α -Dichloracetessigester siedet unter 760 *mm* Druck bei 205 bis 207°.

Der γ - γ -Dichloracetessigester Schlotterbecks⁴ siedet unter 14 *mm* Druck bei 120 bis 121°, unter 760 *mm* Druck bei 229°.

¹ Journ. chem. soc., 55, 503 (1889).

² Annalen, 186, 232 (1877).

³ Ber. d. D. chem. Ges., 11, 567 (1878).

⁴ Ber. d. D. chem. Ges., 42, 2565 (1909).

Das von Wislicenus¹ dargestellte α - γ -Derivat schmilzt bei 18 bis 20° und siedet unter 15 *mm* Druck bei 118 bis 120°.

Das erhaltene Produkt war also α - α -Dichloracetessigester. Phenyljodidchlorid wirkt demnach auf Acetessigester ebenso wie die anderen bisher angewandten Chlorierungsmittel, freies Chlor und Sulfurylchlorid, ein.

Zum Schlusse fühle ich mich veranlaßt, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für das Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen Dank auszusprechen.

¹ Ber. d. D. chem. Ges., 43, 3528 (1910).
