

Die Chlorierung des *p*-Jod-dimethylanilins

Von

Georg Sachs und Ludwig Leopold

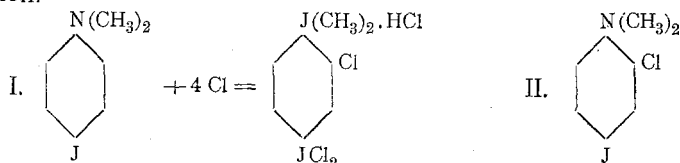
Aus dem II. Chemischen Institut der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Bekanntlich ist eine große Zahl aromatischer Jodidchloride einer intramolekularen Umsetzung fähig, indem die beiden am Jod haftenden Chloratome unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in den Kern oder in die Seitenkette wandern. Der Substitution geht also hier ein Additionsvorgang voraus.

Läßt man hingegen auf das *p*-Jod-dimethylanilin Chlor in gekühltem Chloroform oder in Eisessig einwirken, so tritt gleichzeitig mit der Addition an das Jod bereits Chlorierung des Kernes ein. Nach der Reaktionsgleichung I entsteht so das Dichlorid des *o*-Chlor-*p*-jod-dimethylanilins, welches mit dem durch die Chlorsubstitution gebildeten Chlorwasserstoff sofort zu einem Chlorhydrat zusammentritt. Dieses ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich mit einer Spur Feuchtigkeit bereits rotbraun färbt und, mit Wasser versetzt, zu einem ebenso gefärbten Öl zerfließt.

Um das Chlorsubstitutionsprodukt, das dem Dichlorid zugrunde liegt, zu gewinnen, waren wir also genötigt, die beiden aktiven Chloratome durch Reduktion zu entfernen. Das so zu erhaltende *p*-Jod-*o*-chlor-dimethylanilin (II.) läßt sich, wie bereits aus einer Angabe von Dains, Vaughan und Janney¹ hervorgeht, und wie wir durch eigene Versuche bestätigen konnten, analog dem *p*-Jod-dimethylanilin durch Jodieren von *o*-Chlordimethylanilin nicht gewinnen.



¹ Am. Soc. 40, 930 (1918), zitiert nach C. 1918, II, 715.

Mittel, die den Jodidchloriden das Chlor entziehen, sind in großer Menge bekannt. Für die präparative Gewinnung des entchlorten Körpers sind sie aber nur in vereinzelt Fällen, in denen sich, ähnlich wie hier, direkt das Dichlorid eines Chlorsubstitutionsproduktes bildete, in Verwendung gekommen.

So wurde die glatt verlaufende Reduktion mit Jodkaliumlösung, die von C. Willgerodt¹ zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgearbeitet worden ist, von H. Kauffmann und J. Fritz² verwendet, die durch Chlorieren des Jodhydrochinon-dimethyläthers ein kernchloriertes Jodidchlorid erhielten, um dieses (oder eigentlich den entsprechenden Jodoskörper) zu dem Chlor-jod-hydrochinon-dimethyläther zu reduzieren. Des Jodkaliums bedienten sich zu gleichem Zwecke Th. Zincke und P. Jörg³, als sie das *p*-Jodphenyl-methyl-sulfid in einen Körper der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$ verwandelt hatten. Wir haben wegen der gegenwärtig hohen Preise der Jodsalze von deren präparativer Verwendung von vornherein abgesehen.

Manche Jodidchloride verlieren beim Stehen an der Luft ihr aktives Chlor unter Hinterlassen des Stammkörpers, andere bilden beim Behandeln mit Lauge statt des Jodoskörpers ihren Stammkörper zurück, so auch der eben erwähnte Körper von Zincke und Jörg. Das von C. Willgerodt und M. Simonis⁴ aus dem *m*-Acetamino-*p*-jod-toluol erhaltene chlorsubstituierte Dichlorid lieferte beim bloßen Stehen an der Luft das Acetamino-chlor-jod-toluol. Unser Jodidchlorid zeigt jedoch selbst bei längerem Stehen im Vakuum über Ätzkali nur eine unbedeutende Gewichtsabnahme und nach dem Schütteln mit Lauge ließ sich in dieser keine oxydierende Säure nachweisen, die bei dem gewünschten Reaktionsverlauf hätte auftreten müssen.⁵

Äthylalkohol, der sich mit Phenyljodidchlorid zu Jodbenzol und Aldehyd umsetzt⁶ und z. B. auch von Kauffmann und Fritz verwendet wurde, führte, ebenso wie Methylalkohol, zu Schmierbildung.

Ein auch für unser recht empfindliches Chlorid brauchbares Reduktionsmittel fanden wir in dem schon von Willgerodt⁷ erwähnten Schwefelwasserstoff, und zwar wurde er zunächst in Chloroformlösung einwirken gelassen und die gewonnene Base II als Chlorhydrat isoliert; da aber dessen Reinigung, besonders von dem mitestandenen Schwefel, auf Schwierigkeiten stieß, wurde später in Salzsäuresuspension gearbeitet und die in Freiheit gesetzte Base überdestilliert.

Die Stellung des Chlors im Kern wurde durch Reduktion des Jodidchlorids mit Zink und Salzsäure nachgewiesen. Dieser Vorgang lieferte unter Abspaltung der ganzen Gruppe JCl_2 das erwartete *o*-Chlor-dimethylanilin.

¹ J. pr. 33, 158 (1886), B. 26, 1308 (1893).

² B. 41, 4415 (1908).

³ B. 43, 3449 (1910).

⁴ B. 39, 276 (1906).

⁵ Willgerodt, B. 26, 358 (1893).

⁶ Willgerodt, J. pr. 33, 156 (1886).

⁷ Willgerodt, Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod, Stuttgart 1914, p. 29.

Aus dem von früher her vorliegenden Versuchsmaterial¹ hatte sich ergeben, daß jodsubstituierte Aniline nur dann einigermaßen beständige Dichloride zu liefern vermögen, wenn die Aminogruppe durch Einführung eines Säureradikals stabilisiert ist. Die gleiche Wirkung muß mithin auch dem Eintritt von Alkylgruppen zugeschrieben werden. Weiters haben Caldwell und Werner² gezeigt, daß im *p*-Jodidchlorid-acetanilid (und wohl auch im *o*-Chlor-*p*-Jodidchlorid-acetanilid) das Chlor beim Erwärmen in den Kern, und zwar in *o*-Stellung zur Acetamino-Gruppe,³ tritt. Dementsprechend läßt sich auch für das *p*-Jod-dimethylanilin die primäre Bildung seines normalen Dichlorids der Formel $\text{JCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ vermuten, das aber bereits bei der Temperatur und unter der Bedingung eines Entstehens unter weiterer Chloraufnahme in das chlosubstituierte Dichlorid übergehen würde. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß der Niederschlag beim Einleiten von Chlor nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit auftritt; eine weitere Stütze bildet der Reaktionsverlauf, den die Chlorierung gelegentlich nahm, als man sie in Äther unter starker Kühlung ausführte. Dabei schied sich nämlich einmal sofort ein gelber Körper aus, der sich kurz nach dem Absaugen plötzlich beinahe explosionsartig unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzte. Wahrscheinlich war hier das Chlorhydrat des fraglichen Zwischenproduktes $\text{JCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ vorgelegen, wobei der nötige Chlorwasserstoff aus dem Äther durch das elementare Chlor gebildet worden war. Denn aus dem Zersetzungsprodukte ließ sich etwas *o*-Chlor-*p*-jod dimethylanilin-chlorhydrat (Chlorhydrat von II) isolieren, das sehr wohl daraus durch Wanderung des aktiven Chlors in den Kern unter der beobachteten Chlorwasserstoffbildung entstanden sein konnte.

Versuche.

Chlorhydrat des *o*-Chlor-*p*-jodidchlorid-dimethylanilins.

(Gleichung I.)

Das *p*-Jod-dimethylanilin, das nach der Vorschrift von A. Baeyer⁴ dargestellt worden war, wurde in trockenem Chloroform gelöst und Chlorgas bei -12° eingeleitet. Die Lösung färbte sich schwach gelb, und nach einigen Minuten schieden sich reichliche Mengen eines lichtgelben, amorphen Pulvers aus. Die Ausbeute war quantitativ. Ganz gleich verläuft die Reaktion, wenn man sie in Eisessig ausführt.

¹ E. A. Werner, Soc. 89, 1633, (1906); W. Caldwell und E. A. Werner, Soc. 91, 242 (1907); C. Willgerodt und E. Hj. Wikander, B. 40, 4068; C. Willgerodt und W. Nägeli, B. 40, 4070; C. Willgerodt und K. Heuser, B. 40, 4078 (1907); H. Mc Combie und P. J. Ward, Soc. 103, 1995 (1913).

² Soc. 91 I, 241 (1903).

³ Dains, Vaughan und Janney, C. 1918 II, 716.

⁴ B. 38, 2762 (1905).

Das Jodidchlorid zersetzt sich bei 78 bis 85°, wird an der Luft schmierig, in Gegenwart von Feuchtigkeit rotbraun, ist aber in geschlossenen Gefäßen mehrere Tage haltbar. In den organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Eisessig und Essigester) ist es in der Kälte unlöslich; beim Erwärmen zersetzt es sich. Unter Wasser oder Kalilauge gibt es ein rotbraunes Öl. Da in der wässrigen Phase nicht nur keine Sauerstoffsäuren des Chlors gefunden wurden, sondern auch nur spurenweise Jod in diese übergegangen war, muß dieses Öl durch weitere Zersetzung des primär gebildeten Jodoskörpers entstanden sein. Durch 20 prozentige Salzsäure wird das Jodidchlorid nicht verändert.

0·1919 g Substanz gaben nach Carius 0·3955 g Halogensilber, die in 0·3505 g AgCl übergeführt wurden.

0·2036 g Substanz gaben 0·4195 g Halogensilber, entsprechend 0·3727 g AgCl.

0·0857 g Substanz verbrauchten nach Willgerodt¹ 3·6 cm³ zehntelnorm. Na₂S₂O₃ Lösung.

0·1395 g Substanz verbrauchten 5·8 cm³ zehntelnorm. Na₂S₂O₃ Lösung.

C₈H₁₀NCl₂J ber. Gesamt-Cl 36·47, J 32·64, Aktives Cl 18·24;
gef. » 36·09, 36·38, » 32·54, 31·90, » » 14·89, 14·74.

Infolge der unvermeidlichen Verluste an aktivem Chlor reichen die gefundenen Werte nie an die theoretisch berechneten heran.

o-Chlor-*p*-Jod-dimethylanilin-chlorhydrat.

(Chlorhydrat von II.)

1. 23 g Jodidchlorid wurden in Chloroform aufgeschlemmt und unter Kühlung mit trockenem Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte. Sodann wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit heißem Essigester extrahiert. Das Extrakt gab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton 6 g weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 98°, die noch mit etwas Schwefel verunreinigt waren, von dem sie durch weiteres Umkrystallisieren nicht getrennt werden konnten.

2. Als die Chlorierung des *p*-Jod-dimethylanilins einmal in Ätherlösung bei -14° ausgeführt wurde, entstand ein unbeständiges Jodidchlorid, über das am Schlusse des allgemeinen Teils das Nähere gesagt ist. Aus seinem schwammigen Zersetzungsprodukt ließen sich mit Essigester weiße Krystalle erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem unter 1. dargestellten Chlorhydrat als identisch erwiesen.

0·1978 g Substanz: 0·3229 g Halogensilber, entsprechend 0·2664 g AgCl.

C₈H₁₀NCl₂J ber. Cl 22·30, J 39·91;

gef. » 22·24, » 39·64.

Eine Wiederholung der Chlorierung in Äther führte zu dem gewöhnlich erhaltenen kernchlorierten Jodidchlorid.

¹ B. 26, 1308 (1893).

***o*-Chlor-*p*-Jod-dimethylanilin.**

(II.)

7 g Jodidchlorid wurden mit konzentrierter Salzsäure über-gossen und mit Schwefelwasserstoff unter Eiskühlung reduziert. Sodann wurde vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug 4 g, das sind etwa 80% der Theorie. Der Siedepunkt war bei 18 mm Druck 159 bis 161°, bei normalem Druck 276 bis 278° (unter teilweiser Zersetzung).

0·2479 g Substanz: 0·3312 g Halogensilber, entsprechend 0·2501 g AgCl.

0·2016 g Substanz: 0·2694 g Halogensilber, entsprechend 0·2039 g AgCl.

C_8H_9NClJ ber. Cl 12·60, J 45·09;
gef. » 12·28, 12·46 » 45·39, 45·22.

Ein gleiches Destillat wurde aus dem durch Reduktion in Chloroform erhaltenen schwefelhaltigen Chlorhydrat gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde es mit Lauge geschüttelt, wobei es sich in ein dickes gelbes Öl verwandelte. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und mit Ätznatron getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand rektifiziert.

***o*-Chlor-dimethylanilin.**

5 g des Jodidchlorids wurden in 100 g etwa 20prozentiger Salzsäure in einer Stöpselflasche aufgeschlämmt und mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt, wobei durch Einwerfen von Eisstückchen und von außen gekühlt wurde. Die Substanz färbte sich zunächst rotbraun, aber nach genügendem Zusatz von Zinkstaub resultierte eine klare, ganz schwach gelb gefärbte Lösung. Von geringen Verunreinigungen filtriert, wurde diese im Scheidetrichter mit Kalilauge so lange versetzt, bis sich das ausgefallene Zinkhydroxyd gelöst hatte, und die ausgeschiedene freie Base mit Äther aufgenommen. Die Lösung wurde getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1·7 g eines Öles, das bei der Destillation 1·3 g vom Siedepunkt 206 bis 207° lieferte.

0·2262 g Substanz: 0·2076 g AgCl.

$C_8H_{10}NCl$ ber. Cl 22·79; gef. Cl 22·70.

Das von Th. Heidelberg¹ dargestellte *o*-Chlor-dimethylanilin hat den Siedepunkt 206 bis 207°, während die *m*-Verbindung bei 231 bis 233°², die *p*-Verbindung bei 230 bis 231°¹ siedet.

¹ B. 20, 149 (1887).

² H. vom Baur und W. Staedel, B. 16, 32 (1883).