

278. P. Jannasch und W. Hinterskirch:
Wanderung von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von aromatischen Jodidchloriden.

I. Derivate des Anisidins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Als Ausgangsproduct zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen bereiteten wir uns zuerst *o*-Jodanisol und zwar aus *o*-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3) \cdot NH_2$, vermittels der Sandmeyer'schen Reaction. Hierzu wurde eine Lösung von je 30 g *o*-Anisidin in einer Mischung von 150 g concentrirter Salzsäure und 450 g Wasser unter Kühlung mit Eiswasser so lange allmählich mit einer 20-procentigen Natriumnitritlösung versetzt als sich Jodkaliumstärkepapier noch blau färbte und diese Färbung auch nach einigen Minuten nicht verschwand. Die so erhaltene Diazolösung versetzten wir dann in einem recht geräumigen Kolben nach und nach mit einer Lösung von 75 g Jodkalium in 150 g Wasser, überliessen die Mischung mehrere Stunden abgekühlt sich selbst und erwärmten schliesslich auf dem Wasserbade so lange gelinde, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte. Nun machte man die Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch und destillirte das gebildete *o*-Jodanisol im Dampfstrome über. Dasselbe wurde schliesslich im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Ausbeute ist nach obiger Ausführungsart nahezu die theoretische. Der Siedepunkt unseres Präparates lag constant bei 237—238°.

Dinitroanisol aus Jodanisol. Aus einem Tropftrichter liessen wir in langsamem Tempo 5 ccm Jodanisol zu überschüssiger rauchender Salpetersäure, welche sich in einem nicht zu kleinen Erlenmeyer befand, hinzufliessen. Bei jedem Tropfen erfolgte eine äusserst stürmische Reaction unter Ausscheidung von Jod. Das Reactionsgemisch gossen wir nun in viel Wasser und filtrirten die unmittelbar sich ausscheidenden langen Nadeln ab. Nach Entfernung des ihnen beigemengten Jods mit einer kleinen Menge reiner Natronlauge u. s. f., krySTALLISIRten wir aus Alkohol um und erhielten so farblose, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schimp. 89°.

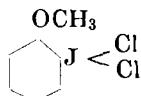
0.2296 g Sbst.: 28.5 ccm N (13°, 740 mm).

Ber. N 14.14. Gef. N 14.27.

Das Jodidechlorid des Jodanisols. 10 g *o*-Jodanisol lösten wir in seinem fünffachen Volumen Chloroform auf und leiteten in diese Lösung unter Kühlung mit Eiswasser so lange trocknes Chlor ein, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. Hierauf filtrirten wir

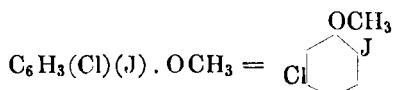
die abgeschiedenen citronengelben Kryställchen ab, wuschen mit Chloroform nach, pressten sie zwischen Fliesspapier tüchtig ab und liessen sie an der Luft trocknen.

Dem Jodidchlorid kommt theoretisch die Formel



zu. Um das Jodidchlorid vor Feuchtigkeit zu schützen, brachten wir dasselbe in ein kleines Becherglas und stellten dieses in einen Exsiccator über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen öffneten wir denselben und fanden ihn von einer reichlichen Menge Salzsäuregas erfüllt. Wir liessen jetzt die Verbindung nur mit einem Uhrglase bedeckt ruhig mehrere Tage an der gewöhnlichen Luft stehen. Während dieser Zeit ging die freiwillige Zersetzung langsam weiter, bis sich die ganze gelbe Krystallmasse in eine dunkelrothe Flüssigkeit verwandelt hatte. Dieselbe kann unter den gewöhnlichen Verhältnissen wochenlang stehen, ohne irgend welche Krystallisierung zu zeigen. Durch starkes Abkühlen bei andauerndem Reiben mit einem Glasstabe erstarrt aber Alles zu einer compacten Krystallmasse. Diese Krystalle wurden auf einem Platinconus zur Entfernung von etwas grünlich gefärbter Flüssigkeit abgesaugt und aus heissem wässrigen Alkohol umkrystallisiert, aus welchem Lösungsmittel farblose, grosse, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 48° resultirten.

Die Analyse ergab, dass dieselben die Formel:



besitzen. Die Bestimmung resp. Trennung von Chlor und Jod wurde nach dem von dem Einen von uns und E. Kölitz¹⁾ herrührenden Verfahren ausgeführt.

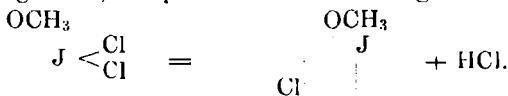
- I. 0.2415 g Sbst.: 0.1145 g J und 0.0316 g Cl.
- II. 0.2201 g Sbst.: 0.1043 g J und 0.0287 g Cl.
- III. 0.2556 g Sbst.: 0.2915 g CO₂ und 0.0549 g H₂O.

Ber.: J 47.26, Cl 13.22, C 31.28, H 2.23.
Gef.: » 47.41, 47.38, » 13.08, 13.06, » 31.11, » 2.29.

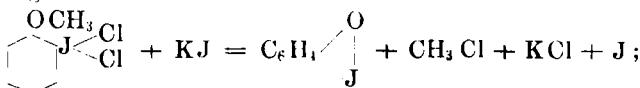
Dem Entweichen von Salzsäure und obigen Bestimmungen nach zu schliessen, haben sich die Krystalle von Chlorjodanisol aus dem

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. XV (1897), S. 66 und 68.

Jodidchlorid durch Salzsäure-Abspaltung und gleichzeitige Substitution mittels Chlor gebildet, entsprechend der Gleichung:



Bevor wir aber zu dem Chlorjodanisol gelangten, versuchten wir den Chlorgehalt des Jodidchlorids durch Titration zu bestimmen. Zu diesem Zweck versetzten wir eine wässrige, überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung in einem kleinen Erlenmeyer mit einer abgewogenen Menge des Jodidchlorids, verschlossen sofort das mit einem eingeriebenen Stöpsel versehene Kölbchen und liessen einige Stunden unter Umschütteln stehen. Das Chlor des Jodidchlorids sollte nun eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzen, titrbar mittels $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung. Wider Erwarten erhielten wir in zahlreichen Versuchen nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge Jod bzw. Chlor. Anfangs vermuteten wir, dass bei der Zersetzung des Jodidchlorids das eine der an Jod nur locker gebundenen Chloratome mit der benachbarten Methylgruppe weginge, gemäss der Gleichung:



diese Annahme wurde jedoch durch obige Analysen, welche zur Auffindung eines Chlor-Substitutionsproductes führten, hinfällig. Die von uns durch sorgfältigste Beobachtung festgestellte Thatsache findet auch in dem folgenden Versuch ihre Bestätigung. Wir schütteten nämlich zu einer Jodkaliumlösung, welche sich in einem Becherglase befand, direct das gelbe Jodidchlorid und bemerkten augenblickliche Salzsäureentwicklung. Darauf liessen wir einige Tage stehen und trennten danu das entstandene und am Boden liegende Oel von der wässrigen Lösung. Nach dem Erstarren desselben durch einen hineingeworfenen Krystall der vorher beschriebenen Chlor-Jod-verbindung, erhielten wir wiederum neben einer ölichen Flüssigkeit die bei 48° schmelzenden schönen Krystalle von Chlorjodanisol. Es wird also bei der Einwirkung von Kaliumjodid auf das Anisoljodidchlorid nicht einzig und allein Jodanisol unter direkter Eliminirung der beiden Chloratome regenerirt, sondern es erfolgt gleichzeitig eine Wanderung eines Theiles Chlor aus seiner losen Seitengruppirung in die beständige Kernstellung. Man kann diesen äusserst bemerkenswerthen, chemischen Vorgang leicht übersehen durch die merkwürdige Trägheit der anfänglich flüssig ausgeschiedenen Verbindung, in den festen Zustand überzugehen, welches gleiche Verhalten auch die ganz reine Verbindung selbst (nach dem Schmelzen) aufweist.

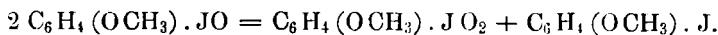
Das krystallisierte Chlorjodanisol benutzten wir nun weiterhin zur Ueberführung in sein Jodidchlorid, indem wir es in Chloroform auflösten und in die eisgekühlte Lösung trocknes Chlor einleiteten (cf. II.). Hierbei schied sich ein intensiv gelbes, krystallisiertes Product aus. Wir filtrirten dieses ab, wuschen mit kaltem Chloroform und liessen es an der Luft trocken werden. Die so erzielten Krystallchen unterschieden sich von dem früheren Jodidchlorid durch ihre viel grössere Beständigkeit. Ein Theil der Verbindung wurde aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und lieferte hierbei isolirte, ausgezeichnet ausgebildete, citronengelbe, tafelförmige, klare Krystalle. Sorgfältig getrocknet und vor Feuchtigkeit geschützt, hält sich das schöne Präparat Wochen hindurch völlig unverändert. Bei langsamem Feuchtwerdern einer Schwefelkohlenstofflösung der Verbindung nahmen wir nach geranmer Zeit einen thiophenartigen Geruch wahr, und es trat Entfärbung und Verflüssigung der ausgeschiedenen Krystalle ein. Allein nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte alles zu einer farblosen Krystallmasse, welche, aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisiert, grosse, ebenfalls bei 47—48° schmelzende Tafelkrystalle lieferte. Es scheint demnach von hier ab kein weiterer Chloreintritt in den Kern stattzufinden. Eine interessante Erscheinung zeigt sich, wenn man das sorgfältig getrocknete Chloranisoljodidchlorid mit einer Krystallisirschale bedeckt auf Fliesspapier liegen lässt. Nach ungefähr acht Tagen bemerkt man die Bildung weisser glänzender Pünktchen, welche mehr und mehr zunehmen, sodass nach Verlauf mehrerer Wochen das ganze Präparat in eine weisse schöne Krystallmasse umgewandelt ist. Alle diese Beobachtungen bedürfen noch der weiteren Aufklärung. Die Auffindung relativ beständiger Jodidechloride ist für die Feststellung ihrer wirklichen Zusammensetzung und Natur vor allem wichtig, da es bisher nicht glückte, solche mit Chlor in Chloroformlösung erhaltenen Produkte durch Umkrystallisiren für die Zwecke der Analyse zu reinigen, was nun möglich ist.

Darstellung von Jodosoanisol.

Lässt man auf Anisoljodidechlorid Natron einwirken, so werden die zwei Aussen-Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt und man erhält eine Jodosooverbindung. Um das Jodosoanisol darzustellen, verrieben wir das Jodidchlorid in einer kleinen Reibschale innig mit verdünnter Natronlauge (auf 1 g Jodidchlorid eine Lösung von 0.5 g chemisch reinem Natron in 4 g Wasser) und liessen 12 Stunden stehen. Das eine weisse körnige Masse bildende Jodosoanisol wurde dann abfiltrirt, mit Wasser abgewaschen und auf einem Tbonteller abgepresst. Um das gleichzeitig bei der Reaction entstehende Jodoniumjodid zu gewinnen, versetzten wir das alkalische Filtrat so lange mit

schwefliger Säure, bis es intensiv darnach roch. Beim Kochen schied sich Jodoniumjodid in Form eines dicken gelblichen Oeles aus, welches sich nur äusserst schwer löste; allein aus der erkaltenden Lösung krystallisierte das Jodoniumchlorid in farblosen Nadelchen. Wie die Jodosoverbindungen überhaupt, so schied auch das Jodosoanisol aus Jodwasserstoff Jod ab und wurde zu Jodanisol reducirt. Um diesen Vorgang festzustellen, lösten wir etwas Jodkalium in Wasser auf, säuernten mit verdünnter Schwefelsäure an und fügten eine entsprechende Menge Jodosoanisol hinzu. Das sich ausscheidende Oel besass den Siedepunkt des *o*-Jodanisols.

Darstellung von Jodoanisol, dessen Bildung die folgende Gleichung zu Grunde liegt:



Hierzu wurde Jodosoanisol in einem Kolben mit soviel Wasser versetzt, dass ein dünner Brei entstand. In diesen leiteten wir nun so lange Wasserdampf ein, bis kein Jodanisol mehr überdestillirte und alles Jodosoanisol in Lösung gegangen war. Hierauf dampften wir die Lösung auf dem Wasserbade so lange ein, bis eine Probe beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation feiner weisser Nadeln von Jodoanisol hinterliess. Analysen und nähere Angaben über die hier in Kürze erwähnten Körper lassen wir später folgen.

**279. P. Jannasch u. M. Naphtali: Wanderung
von Seitenketten-Chlor in den Kern bei der Zersetzung von
aromatischen Jodidchloriden.**

II. Derivate des Phenetidins.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Aus *o*-Jodphenetol erhält man in der von Willgerodt für Jodbenzol angegebenen Weise das Jodidchlorid. Auch dieser Körper zeigte dieselben auffallenden Eigenschaften wie das entsprechende Derivat aus *o*-Jodanisol (cf. vorausgehende Abhandlung). Zunächst ergab das getrocknete Product bei der Titration stets nur die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Procente Cl: 11.02, 11.7 und 10.4 pCt. anstatt 22.32 pCt. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J Cl}_2$. — Beim Aufbewahren bemerkten wir, dass die Verbindung sich nach kurzer Zeit zersetzt, was sowohl vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft, wie von der Wärme der Umgebung mit abhängt. Aus dem Aufbewahrungsgläse entwichen zeitweise, den lose aufsitzenden Stopfen selbstlüftend, salzsaurer Dämpfe. Nach Beendigung der Zersetzung hinterblieb eine trübe