CLXXXX. Ueber jodhaltige heterocyclische Kerne in organischen Verbindungen und die Chlorübertragung der Jodidchloride;

von

C. Willgerodt.

(Vorläufige Mittheilung.)

Jodhaltige heterocyclische Kerne sind bislang nur in den sogenannten aromatischen Orthojodosocarbon- und -sulfonsäuren bekannt geworden¹⁾; dieselben sind 5gliedrig und enthalten ausser zwei orthogelagerten Kohlenstoffatomen eines aromatischen Ringes ein Jodatome und weiter entweder ein Kohlenstoff- und Hydroxylsauerstoffatom einer Carboxyl- oder ein Schwefel- und Hydroxylsauerstoffatom einer Sulfongruppe. Die Structur solcher Ringe mag aus den nachstehenden Formeln ersehen werden:

Nach Feststellung dieser Thatsachen liegt es nahe, Versuche anzustellen, um Verbindungen zu erzeugen, in denen das Jod auch noch in anderer Weise an der Ringbildung theilnimmt, und es ist von mir die Lösung dieses Problems bereits nach verschiedenen Richtungen hin in Angriff genommen worden. Wenngleich ich die in Rede stehenden Arbeiten noch nicht lange begonnen habe, so gebe ich diese vorläufige Mittheilung dennoch schon jetzt, um mir die Bearbeitung des weiter unten anzudeutenden Gebietes vorzubehalten. — Wie unsere Theorie die oben gegebenen 5gliedrigen Ringe voraussah, so führt sie uns auch zur Annahme von 3-, 4-, anderen 5- und endlich auch 6gliedrigen Ringen:

1. Wie sich aus einem Gemisch von Jodoso- und Jodobenzol bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd Diphenyljodiniumhydroxyd bildet, so sollte aus dem Orthojodosojodo-

¹⁾ Ber. 26, 1803 und 28, 94—96.

benzol bei gleicher Bearbeitung das o-Phenylenjodiniumhydr-
oxyd, $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{J-O-H}$, mit einem 3atomigen jodhaltigen Ringe
entstehen.

2. Wie durch Abspaltung von Salzsäure aus den Orthojodid-
chloridcarbonsäuren die salzsauren Salze der bekannten basischen
carbonsauren Salze, die von V. Meyer und seinen Schülern
schlechthin als Jodosocarbonsäuren bezeichnet werden, hervor-
gehen, so sollten die Orthojodidchloridphenole durch Abspal-
tung von Salzsäure in Phenolajodidchloride übergehen:

und die primären und secundären Jodidchloridaminbasen sollten,
wenn sie sich in analoger Weise umsetzen könnten, entweder
Aminjodidchloride oder eine Art von Jodazoverbindungen lie-
fern, in denen 3werthiges Jod mit dem Stickstoffatom doppelt
gebunden wäre:

Ausser den eben gedachten Verbindungen müssen auch die
Perijodosojodonaphtaline und die analog zusammengesetzten
Chinoline einführen zu Körpern, die 4gliedrige jodhaltige Ringe
enthalten, wie z. B. die Verbindung der Formel:

3. Perijodidchloridnaphtole und Perijodidchloridamidonaph-
taline und die analog zusammengesetzten Chinolinderivate sollten

bei bestimmter Behandlung Verbindungen liefern, deren Kerne 5gliedrige jodhaltige Ringe enthielten, wie z. B. der Kern:

4. 6gliedrige jodhaltige Ringe dürften entstehen bei Umsetzung von Perijodidchloridcarbonsäuren und Perijodidchloridsulfonsäuren des Naphtalins und Chinolins. Beispiel:

Wenn durch die Praxis bewiesen werden sollte, dass 3werthiges Jod verkettungsfähig ist mit Phenolsauerstoff und dem Stickstoff der aromatischen Aminbasen, so würde ich als Endziel meiner Arbeit nicht nur die Darstellung der einfachen, oben angedeuteten Körper betrachten, sondern ich würde auch Verbindungen zu gewinnen suchen, die folgende Structuren aufzuweisen hätten:

a) Verbindungen, die aus bestimmten Jodidchloridphenolen hervorgehen müssen:

b) Verbindungen, die aus bestimmten Jodidchloridaminbasen hervorgehen könnten:

Schon im Jahre 1892¹⁾ habe ich auf das Orthojodphenol Chlor zur Einwirkung gebracht, um das Orthojodidchloridphenol zu erzeugen, und ich habe schon zu jener Zeit constatirt, dass sich in der That ein Jodidchlorid bilden lässt, das sich sehr rasch umsetzt. — Da sich schon beim Einleiten des Chlors in die Jodphenollösung eine starke Salzsäureentwicklung einstellte, so haben sich entweder direct Chlorjodphenole gebildet, oder es ist zuerst Phenoljodidchlorid entstanden, und von diesem aus ist ein Wasserstoffatom des Phenyls durch Chlor substituirt worden; weiter aber ist auch die Annahme gerechtfertigt, dass sich ein Chloratom der Jodidchloridgruppe mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe verbinden kann, wodurch ein Phenolajodidchlorid entstehen würde. Möglicher Weise haben sich die angedeuteten Processe alle neben einander vollzogen; um hierüber Klarheit zu erhalten, werde ich gedachte Arbeit wiederholen und fortsetzen. Ganz besonders dürfte sich das Dichlorjodphenol $C_6H_2Cl(OH)JCl$ zur Phenolajodidchloridbildung eignen, weil man nicht so leicht zu befürchten hat, dass dasselbe bei der Einleitung von Chlor in seine Lösungen in ein höher gechlortes Chlorjodphenol übergeht.

Dass die Jodidchloride keine Halogenüberträger wie das Jodtrichlorid, Eisenchlorid etc. sind, habe ich schon im Jahre 1886 bekannt gegeben²⁾, dass aber das Chlor der Jodidchloridgruppe auf das eigene Molekül der Verbindung übertragen werden kann, darauf habe ich hingewiesen im Jahre 1894³⁾, und ich betone hier jetzt ganz besonders, dass eine solche Uebertragung nicht nur in der Weise vor sich gehen muss, dass Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffradikale durch Chlor substituirt werden, das Chlor der Jodidchloridgruppe kann auch addirt werden durch Anlagerung an die aromatisch gebundenen Kohlenstoffkerne der Verbindungen. Es ist dies höchst wahrscheinlich zum Theil der Fall bei der Umlagerung des α -Naphthyljodchlorids; weiter aber spricht auch eine Umänderung des Phenyljodidchlorids, die ich oft wahrgenommen habe, für diese Ansicht; wird dasselbe, an der Luft liegend, aufbewahrt,

¹⁾ Ber. 25, 3495.

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 155.

³⁾ Ber. 27, 592 u. 1903.

so zeigt es nach einiger Zeit einen sehr starken Geruch nach einem Chloradditionsprodukte, ein Beweis dafür, dass sich jedenfalls Spuren eines solchen Körpers gebildet haben müssen; ob dies nun aber ein Jodbenzoldichlorid, oder ob es irgend ein Hexachlorid ist, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. — Im Jahre 1898¹⁾ haben auch Ferd. Keppler und weiter P. Jannasch, W. Hinterskirch und M. Naphtali gezeigt, dass das Chlor von Jodidchloriden auf ihre aromatischen Radikale einwirken kann. P. Jannasch und Hinterskirch²⁾ vermutheten allerdings Anfangs, dass sich bei der Zersetzung des Jodidchlorids des Jodanisols ein Körper der

Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown J \end{smallmatrix}$ gebildet haben könnte, und widerlegten

diese Annahme erst durch Analysen, die auf ein Chlorsubstitutionsprodukt des Jodanisols hinwiesen. Zu dieser Vermuthung von P. Jannasch und W. Hinterskirch muss ich bemerken, dass ich annehme, dass in den heterocyclischen Kernen der Phenolajodidchloride, die ich darzustellen beabsichtige, kein 2-, sondern 3werthiges Jod functioniren wird; ich bin also des Glaubens, dass sich das Gesetz der geraden Atomzahlen, das mit Jannasch's Formel C_6H_4JO im Widerspruch steht — falls man nicht 2werthiges Jod annimmt — auch für die Phenolajodidchloride (z. B. C_6H_4OJCl) bewähren wird.

Um einen Körper der Formel

, also eine

Art Jodazoverbindung darzustellen, habe ich das gegen 105° schmelzende p-Nitroorthojodanilin in Eisessig gelöst und Chlor in die Lösung eingeleitet; hierbei fiel sofort ein prachtvoller Körper aus, der weder ein Jodidchlorid noch ein Nitrojodazobenzol der obigen Formel, noch ein Nitroimido-

¹⁾ Ber. 31, 1136, 1710 u. 1714.

²⁾ Ber. 31, 1712.

jodidchlorid der Formel

, sondern das

p-Nitro-o-chlor-o-jodanilin, $C_6H_2Cl(NH_2)J(NO_2)$, ist, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Berechnet:	Gefunden:
C	24,12 %	24,6 %
H	1,34 „	1,92 „
N	9,4 „	10,25 „
JCl	54,44 „	54,68 „

Das p-Nitro-o-chlor-o-jodanilin krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in goldglänzenden, gelben, langen, dünnen Lamellen, die gegen 195° schmelzen.

Schliesslich habe ich, um meinen Zweck zu erreichen, das eben beschriebene p-Nitrochlorjodanilin und das p-Nitrodiorthodijodanilin $C_6H_2J(NH_2)J(NO_2)$ in Arbeit genommen, da wohl anzunehmen ist, dass diese Substanzen das Chlor der Jodidchloridgruppe nicht mehr auf sich selbst übertragen. — Beide Körper liefern neue Verbindungen, wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure, mit Eisessig versetzt, auflöst und in solche Lösungen Chlor einleitet, bis sie einen röthlichen Teint angenommen haben. Versetzt man die vollständig klar bleibenden Lösungen schliesslich mit Wasser, so scheiden sich gelbliche Niederschläge ab; ein Theil der Substanzen verbleibt aber in den gelben Lösungen, lässt sich jedoch vollständig mit Aether ausschütteln.

Freiburg i. B., den 3. Januar 1899.