

Über die Reaktion von N-Bromverbindungen mit Jod: eine einfache Synthesemethode für N-Jodverbindungen

Von

Waldemar Gottardi

Aus dem Institut für Hygiene, Lehrkanzel II der Universität, Innsbruck,
Österreich

(Eingegangen am 26. Februar 1975)

The Reaction of N-Bromo-Compounds with Iodine: A Convenient Synthesis of N-Iodo Compounds

By reaction of N-bromo compounds with iodine among just known ones the following new N-iodo compounds were prepared: N-monoiodocarbonylamides [R—CONHJ; R = CH₂Cl, CHCl₂, CF₃, (CH₃)₃C], hexaiodomelamine and N,N-diiodo-*tert.*-butylamine · ½ J₂.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ konnte gezeigt werden, daß N,N-Dijodcarbonsäureamide aus den entsprechenden N,N-Dibromverbindungen durch Halogenaustausch dargestellt werden können. Es war nun von Interesse, inwieweit diese Synthesemethode auch für andere N-Jodverbindungen anwendbar ist.

Über Reaktionen von N-Halogenverbindungen mit einem anderen, freien Halogen wurde bereits einige Male berichtet. Der dabei erzielte Halogenaustausch diente einerseits als Strukturbeweis²⁻⁴ und andererseits als Synthesemethode⁵.

Anwendungsbereich der Methode

Wie Tab. 1 zeigt, reagieren sehr viele N-Bromverbindungen mit Jod unter Halogenaustausch, wobei jedoch bei den einzelnen Verbindungsklassen Unterschiede in den Reaktionsbedingungen zu beobachten sind (siehe Tab. 3, exper. Teil). Eine Ausnahme bildet CCl₃CONHBr, das als einzige von den untersuchten Verbindungen nicht in die N-Jodverbindung umgewandelt werden konnte. Abweichend verhält sich auch N,N-Dibrom-*tert.*-butylamin, das nicht die reine Dijodverbindung, sondern einen Molekülkomplex der letzteren mit elementarem Jod bildet.

Tabelle 1. Durch Brom—Jodaustausch dargestellte N-Jodverbindungen: Eigenschaften und Analyse

Verbindung	Aussehen	Thermische Stabilität (°C)	Jodgehalt gef. ^a (ber.)	Molmasse gef. ^b (ber.)	IR-Spektrum ^c
CH ₃ CONHJ ^d	farbl. Kristalle	146—148 ^e (Lit. ^e : 143)	68,7 (68,6)	185 (184, 97)	
CH ₂ ClCONHJ ^f	farbl. Kristalle	100—110 ^e	58,2 (57,8)	219, 221 (219, 14)	3170, 1615, 1596, 1422, 1289, 1225, 1143, 949, 922, 795, 734, 718
CHCl ₂ CONHJ ^f	gelbl. Kristalle	130—140 ^e	50,9 (50,0)	253, 255, 257 (253, 86)	3140, 1615, 1300, 1213, 1188, 948, 810, 704, 650
CF ₃ CONHJ ^f	farbl. Kristalle	105—115 ^e	53,8 (53,1)	239 (238, 94)	3282, 1685, 1264, 1200, 1160, 865, 735, 674, 656
(CH ₃) ₃ CCONHJ ^f	gelbl. Kristalle	110—113 ^e	56,4 (55,9)	227 (227, 03)	3395, 3266, 1779, 1754, 1724, 1600, 1530, 1470, 1409, 1366, 1248, 1220, 1202, 1176, 1020, 938, 888, 801, 778, 720
C ₆ H ₅ CONHJ	bläufrosa Kristalle	123—128 ^e (Lit. ⁷ : 123—124)	50,8 (51,4)	247 (247, 04)	
RCONJ ₂	R = H—, CH ₃ —, CH ₂ Cl—, CH ₃ CH ₂ —, C ₆ H ₅ —; siehe Lit. ¹	< 70 ⁿ	59,2 (58,2)		
C ₆ H ₅ SO ₂ NJ ₂ ^{f, g}	braunes Pulver				

s

Hexajodmelamin ^f	braunes Pulver	< 70 ^{h, j}	85,6 (86,4)	i	1743, 1723, 1607, 1558, 1528, 1488, 1418, 1353, 1269, 781, 750
(CH ₃) ₃ CNJ ₂ · ½ J ₂ ^f	ziegelrotes Pulver	78—79 ^e	69,7 (70,2)	325 (324, 94 = M ⁺ — ½ J ₂)	1147, 1023, 814, 721, 605, 394, 291 ^k
N-Jodsuccinimid	farbl. Kristalle	200—201 ^s	56,4 (56,4)		
1,3-Dijod-5,5-di- methylhydantoin	farbl. Kristalle	198—200 ⁹	67,2 (66,8)		

^a Jodometrisch; die z. T. etwas zu hohen Analysenwerte beruhen auf einem geringen Bromgehalt.

^b Massenspektrometrisch (M⁺).

^c Nujolsuspension, 3800—625 cm⁻¹.

^d Dargestellt durch „Eintopfreaktion“.

^e Schmelzen unter Zersetzung.

^f Verbindung bisher noch nicht beschrieben.

^g Auf Grund des IR-Spektrums (NH-Banden) keine reine Verbindung.

^h Zersetzt sich ohne zu schmelzen.

ⁱ Molekulation wurde nicht gefunden.

^j Bei raschem Erhitzen erfolgt explosionsartige Zersetzung.

^k 1200—250 cm⁻¹.

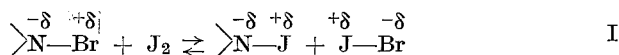
Darstellung durch „Eintopfreaktion“

Eine vereinfachte Darstellung der N-Jodverbindungen ist dann möglich, wenn die entsprechende N-Bromverbindung durch Bromierung mit Dibromisocyanursäure (*DBI*) in einem Lösungsmittel dargestellt wird, in dem weder *DBI* selbst, noch Cyanursäure löslich sind. Hierbei wird die Reaktionslösung, die nach erfolgter Bromierung und Abtrennung der Cyanursäure praktisch nur mehr die N-Bromverbindung enthält, direkt mit Jod umgesetzt, womit sich die Isolierung der N-Bromverbindung erübrigt.

Diskussion

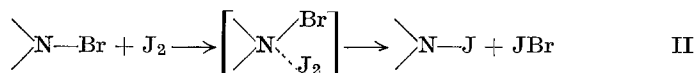
Die hier beschriebene Synthesemethode von N-Jodverbindungen stellt, wie die dadurch zugänglichen neuen Verbindungen zeigen, eine wertvolle Ergänzung der bisher bekannten Methoden [Reaktion einer NH-Verbindung mit Jod im wäßrig-alkalischen System¹⁰ bzw. in aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Ag_2O ⁶ oder $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ⁷ sowie Jodierung des entsprechenden Silbersalzes⁸] dar.

Die — für die N-Jodverbindungen — günstige Gleichgewichtslage und der glatte Verlauf der Reaktion



läßt sich durch die Elektronegativitätsunterschiede von Brom und Jod — die Bildungsgleichung (Gl. I) beinhaltet Reduktion des Broms und Oxydation des Jods —, die Schwerlöslichkeit der N-Jodverbindungen¹ und die allgemeine Reaktionsfähigkeit der N—Br-Bindung (siehe Lit.^{11–13}) befriedigend erklären.

Als möglicher Reaktionsmechanismus kann die intermediäre Bildung eines Komplexes der N-Bromverbindung mit einem Jodmolekül angenommen werden (Gl. II). Komplexe dieser Art können im Falle alkylsubstituierter N-Jodverbindungen isoliert werden¹⁴.



Die Tatsache, daß bei der hier beschriebenen Umhalogenierung nur N,N-Dijod-*tert.*-butylamin als Jodkomplex ausfällt, obwohl in allen Fällen mit einem Jodüberschuß gearbeitet wurde, hängt mit der Donorstärke des Stickstoffs zusammen, die nur bei Alkylsubstitution (+ *I*-Effekt) zu einer genügend starken Wechselwirkung mit elementarem Jod ausreicht (siehe Lit.¹⁴).

Die Sonderstellung von $\text{CCl}_3\text{CONHBr}$

Wie Tab. 2 zeigt, ist mit zunehmender Größe und Anzahl der Substituenten in α -Stellung die Darstellbarkeit der N-Jod- und N,N-Dibromderivate eingeschränkt, während bei allen untersuchten Verbindungen die N-Monobromverbindung in sehr guten Ausbeuten erhältlich ist¹¹.

Tabelle 2. Darstellbarkeit der N-Brom- und N-Jodderivate einiger substituierter Acetamide

R	RCONHBr ¹¹	RCONHJ	RCONBr ₂ ¹²	RCONJ ₂ ¹
CH ₃	+	+	+	+
CH ₂ Cl	+	+	+	+
CHCl ₂	+	+	+ ^a	—
CF ₃	+	+	—	—
(CH ₃) ₃ C	+	+ ^b	—	—
CCl ₃	+	—	—	—

+ = Darstellung möglich.

— = Darstellung gelang nicht (Bromierung mit DBI bzw. Brom—Jod-Austausch).

^a Max. Ausbeute 61%.

^b Max. Ausbeute 40%.

Die Tatsache, daß der Br—J-Austausch bei $(\text{CH}_3)_3\text{CCONHBr}$ und CF_3CONHBr gelingt, weist jedoch darauf hin, daß sterische Behinderung (*Van der Waals*sche Radien: Cl ... 1,8 Å, CH₃ ... 2,0 Å), wie auch elektronische Effekte, nicht ohne weiteres als Erklärung für die Nichtdarstellbarkeit von CCl_3CONHJ herangezogen werden können.

Versuche mit Molekülmodellen (*Stuart-Brigleb*) zeigen, daß sämtliche N-Brom- und N-Jodderivate von Trichloracetamid ohne besondere Beanspruchung der Bindungslängen und -winkel aufgebaut werden können. Infolge der dazwischenliegenden Carbonylgruppe ist die gegenseitige sterische Einwirkung der umfangreichen Reste (CCl_3 — bzw. —NHJ, —NBr₂ und —NJ₂) nur auf die Behinderung der freien Drehbarkeit beschränkt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit über P_2O_5 destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die als Ausgangsverbindungen dienenden N-Monobromamide wurden nach Lit.¹¹, Hexabrommelamin nach Lit.¹⁵ und N,N-Dibrom-*tert.*-butylamin nach Lit.¹³ dargestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren käufliche Produkte. Eigenschaften und analytische Daten sind in Tab. 1, die Darstellungsbedingungen in Tab. 3 angegeben. Die in α -Stellung halogenierten N-Monojodamide, vor allem CF_3CONHJ sowie Hexajodmelamin, müssen unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß, N,N-Dijod-*tert.*-butylamin $\cdot \frac{1}{2} \text{J}_2$ bei 0°C aufbewahrt werden.

Tabelle 3. Darstellung der N-Jodverbindungen

Ausgangsverbindung (g; Mol)	Jod (g)	Lösungsmittel (ml)	Methode, Reaktionszeit	N-Jodverbindung (Ausb.: g; % d. Th.)
CH ₃ CONHBr (— ^a ; 0,01)	3,0	ClCH ₂ CH ₂ Cl (30)	A, 1—2 Min.	CH ₃ CONHJ ^b (1,56; 84)
CH ₂ ClCONHBr (1,2; 0,005)	1,5	ClCH ₂ CH ₂ Cl (20)	A, 1—2 Min.	CH ₂ ClCONHJ ^b (0,90; 82)
CHCl ₂ CONHBr (1,04; 0,005)	1,5	ClCH ₂ CH ₂ Cl (20)	A, 1—2 Min.	CHCl ₂ CONHJ ^b (0,99; 78)
CF ₃ CONHBr (0,96; 0,005)	1,5	CCl ₄ (20)	A, 1—2 Min.	CF ₃ CONHJ ^b (1,05; 83)
(CH ₃) ₃ CCONHBr (0,9; 0,005)	1,5	CCl ₄ (20)	A, 1—2 Min.	(CH ₃) ₃ CCONHJ ^b (0,22; 39)
C ₆ H ₅ CONHBr (1,0; 0,005)	1,5	ClCH ₂ CH ₂ Cl (20)	A, 1—2 Min.	C ₆ H ₅ CONHJ ^b (0,9; 73)
C ₆ H ₅ SO ₂ NBr ₂ ^c (1,58; 0,005)	3,0 ^d	CCl ₄ , CH ₂ Cl ₂	B	C ₆ H ₅ SO ₂ NJ ₂ ^e (1,52; 74)
Hexabrommelamin ^f (1,0; 0,00167)	3,0 ^g	CH ₂ Cl ₂	B	Hexajodmelamin ^e (1,4; 96)
(CH ₃) ₃ CNBr ₂ ^h (0,58; 0,0025)	1,5 ⁱ	Hexan	B	(CH ₃) ₃ CNJ ₂ · ½ J ₂ ^j (1,02; 90)
N-Bromsuccinimid (1,78; 0,01)	3,0	ClCH ₂ CH ₂ Cl (20)	A, 48 Stdn.	N-Jodsuccinimid ^b (1,64; 87)
1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (1,43; 0,005)	3,0	ClCH ₂ CH ₂ Cl (20)	A, 64 Stdn.	1,3-Dijod-5,5-dimethylhydantoin ^b (1,96; 86)

^a Dargestellt nach Lit. ¹¹ (0,01 mol. Ansatz), N-Bromverbindung wurde jedoch nicht isoliert (Eintopfreaktion).
^b Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren in Gegenwart von Jod. Bei den N-Monojodcarbonbromsäureamiden findet hierbei leichte Eintrübung statt (Disproportionierung nach: 2 RCONHJ ⇌ RCONJ₂ + RCONH₂ und Zersetzung der im gelösten Zustand wenig stabilen N,N-Dijodamide¹), die durch Filtration abgetrennt werden kann.

^c In 10 ml CH₂Cl₂.

^d In 100 ml CCl₄.

^e Umkristallisieren nicht möglich, da in heißen Lösungsmitteln Zersetzung erfolgt.

^f In 50 ml CH₂Cl₂.

^g In 30 ml CH₂Cl₂.

^h In 10 ml Hexan.

ⁱ In 100 ml Hexan.

^j Reinigung durch Vakuumsublimation (0,1 Torr, Badtemp. 50 °C).

Darstellung der N-Jodverbindungen

Methode A: N-Bromverbindung, Jod und Lösungsmittel werden die angegebene Zeit zum Rückfluß erhitzt, gegebenenfalls filtriert und zum Auskristallisieren stehengelassen.

Methode B: Lösung der N-Bromverbindung wird bei Zimmertemp. langsam zu der stark gerührten Jodsuspension getropft. Wenn nötig, wird zu Beginn durch Anreiben die Kristallisation in Gang gesetzt. Bei zu raschem Zutropfen kann das Reaktionsprodukt in schmieriger Form ausfallen.

Literatur

- ¹ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **105**, 611 (1974).
- ² *L. Birckenbach* und *M. Linhard*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2261 (1929).
- ³ *L. Birckenbach* und *M. Linhard*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2544 (1930).
- ⁴ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **98**, 1613 (1967).
- ⁵ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **101**, 655 (1970).
- ⁶ *E. Boismenu*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **153**, 949 (1911).
- ⁷ *D. H. R. Barton* und *A. J. L. Beckwith*, Proc. Chem. Soc. **1963**, 335.
- ⁸ *C. Djerassi* und *C. T. Lenk*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3493 (1953).
- ⁹ *Orfeo O. Orazi*, *R. A. Corral* und *H. E. Bertorello*, J. Org. Chem. **30**, 1101 (1965).
- ¹⁰ *J. Jander*, *K. Knuth* und *W. Renz*, Z. anorg. allg. Chem. **392**, 143 (1972).
- ¹¹ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **106**, 611 (1975).
- ¹² *W. Gottardi*, Mh. Chem. **104**, 421 (1973).
- ¹³ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **104**, 1681 (1973).
- ¹⁴ *K. Knuth*, *W. Renz* und *J. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. **400**, 67 (1973).
- ¹⁵ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **103**, 878 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. W. Gottardi
Institut für Hygiene II
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich