

Ersatz von aromatisch gebundenem Chlor durch Aminogruppen

Von

S. H. Dandegaonker und V. V. Kanabur

Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Indien

(Eingegangen am 16. Januar 1968)

Es wird die Nitrierung von o-Dichlorbenzol und die Aminierung der entstandenen Dinitrodichlorbenzole unter Dehalogenierung untersucht. Die Strukturen wurden durch Herstellen der Benzimidazole und durch die UV-Spektren belegt.

The nitration of o-dichlorobenzene, and amination through dehalogenation of dichloro dinitrobenzene was investigated. The structures were confirmed by preparing benzimidazoles and U.V. spectra.

Halogen läßt sich in aromatischen Verbindungen leichter durch eine Amino- oder substituierte Aminogruppe ersetzen, wenn es in Ortho- oder Parastellung zu einer Nitrogruppe steht. Man erhitzt zu diesem Zweck im Autoklaven mit Ammoniak²² oder kocht unter Rückfluß mit Harnstoff, Ammoniumcyanat³, Ammoniumacetat^{14, 23}, Aminen^{14, 21, 19, 16} oder Anilinen^{10, 20, 17}. Nach *Quist*¹⁹ und *Le Fèvre* und *Turner*¹⁵ werden unter normalen

¹ H. Antaki und V. Petrow, J. Chem. Soc. **1951**, 2873.

² A. S. Bailey und J. R. Case, Tetrahedron **3**, 113 (1958).

³ W. H. Bentley und W. Blyth & Co., Ltd., Brit. Pat. 263 552, Oct. 2nd 1925; Chem. Abstr. **22**, 92 (1928); Dtsch. Pat. 480 343, 17. XI. 1926; Chem. Abstr. **23**, 4950 (1929).

⁴ B. Boothroyd und E. R. Clark, J. Chem. Soc. **1953**, 1504.

⁵ J. H. Boyer, R. S. Buriks und U. Toggweiles, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2213 (1960).

⁶ J. B. Cohn und H. G. Bennett, J. Chem. Soc. **87**, 323 (1905).

⁷ S. H. Dandegaonker, J. Indian Chem. Soc. **42**, 777 (1965).

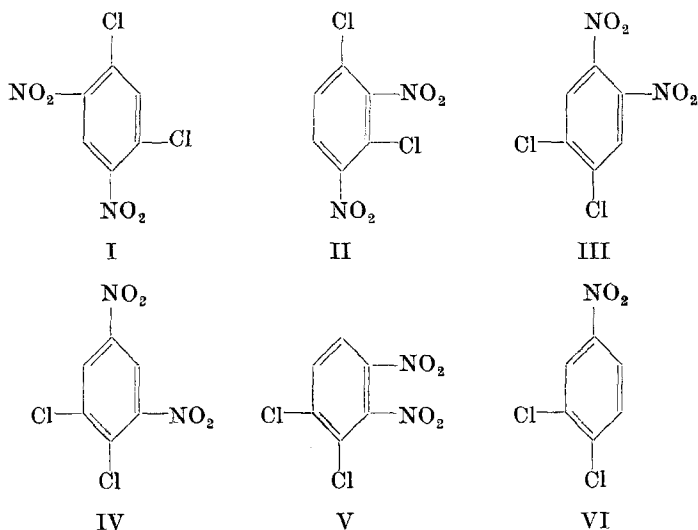
⁸ W. Davies und E. H. C. Hickox, J. Chem. Soc. **121**, 2649 (1922).

⁹ P. Fielding und R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. **1950**, 2812.

¹⁰ G. Gallas und A. Alonso, Anales Soc. espan. fis. quim. **28**, 645 (1930); Chem. Abstr. **24**, 4275 (1930).

Bedingungen nur die Nitrogruppen der Dinitrodihalogenbenzole bei der Reaktion mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen ersetzt; wendet man diese jedoch im Überschuß und bei hohen Temperaturen an, so werden außerdem auch noch die Halogene substituiert. Sekundäre Amine greifen bevorzugt die Halogensubstituenten an.

Von der Nitrierung des m-Dichlorbenzols werden verschiedene Ergebnisse berichtet. *Jois* und *Manjunath*¹² und *Davies* und *Hickox*⁸ erhielten ein Gemisch von I und II, während *Knoblock* und *Niedrich*¹⁴ nur I als Hauptprodukt erhielten.



Bei der Mononitrierung von o-Dichlorbenzol wurde flüssiges¹³ bzw. festes 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (VI)^{18, 6} als Produkt erwähnt und 1,2-

¹¹ A. F. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-bas **39**, 435, 451 (1920).

¹² H. S. Jois und B. L. Manjunath, Mysore Univ. J. **4**, 239 (1930); Brit. Chem. Abstr. **1931 A**, 610.

¹³ W. Knoblock, Chem. Ber. **91**, 2557 (1958).

¹⁴ W. Knoblock und N. Niedrich, Chem. Ber. **91**, 2562 (1958).

¹⁵ R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner, J. Chem. Soc. **1927**, 1119.

¹⁶ I. I. Levkoev, N. N. Sveshnikov, I. N. Gorbacheva, N. S. Barvyn und T. V. Krasnova, Zhur. Obshch. Khim. **24**, 280 (1954).

¹⁷ A. Mangini und G. Mazzanti, Atti Accad. Sci. Inst. Bologna Classe Sci. Fis. Rend. **8**, 15 (1960/61).

¹⁸ L. McMaster und A. C. Magill, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3038 (1928).

¹⁹ W. Qvist und G. Gronroos, Acta Acad. Aboensis Math. et Phys. **21**, 14 (1960); Chem. Abstr. **55**, 3476 (1961).

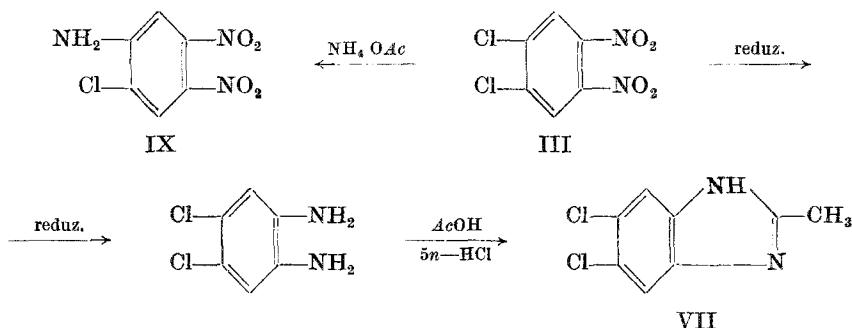
²⁰ H. Rheinlander, J. Chem. Soc. **1923**, 3099.

²¹ P. F. Rossi und G. P. Guasco, Ann. Chim. [Rom] **50**, 939 (1960).

²² I. Wasserman, J. Khim. Ind. [Moskau] **7**, 1523 (1930); Chem. Abstr. **25**, 5404 (1931).

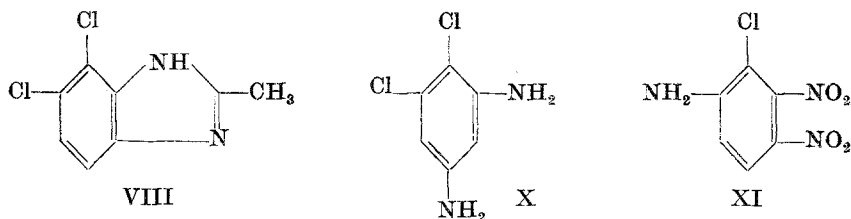
²³ F. B. Wells und C. F. H. Allen, Org. Synth. Coll. Vol. **1**, 221 (1943).

Dichlor-3,4-dinitrobenzol (III) als Hauptprodukt der direkten Dinitrierung, während *Holleman*¹¹ 1,2-Dichlor-4,6-dinitrobenzol (IV) als Hauptprodukt und die Isomeren III und V als Nebenprodukte erhielt. Bei vorsichtiger Nitrierung erhält man aus *o*-Dichlorbenzol zunächst flüssiges 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (VI) und dann in einem weiteren Schritt 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol (III), Schmp. 106—107°. Die Struktur wird durch Reduktion und Umwandlung in das 2-Methyl-5,6-dichlorbenzimidazol (VIII) bewiesen. 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol ergibt beim Erhitzen mit Ammoniumacetat 2-Chlor-3,4-dinitroanilin (Schmp. 157°).



Unter gewöhnlichen Bedingungen konnte das zweite Chloratom, das mit der Aminogruppe eine Wasserstoffbrücke ausbildet, trotz der para-ständigen Nitrogruppe nicht ersetzt werden.

Das Gemisch der festen 1,2-Dichlor-3,4 (3,5) dinitrobenzole IV und V, Schmp. 79—83°, gibt bei der Reduktion und Umwandlung in das Benzimidazol als Hauptprodukt 2-Methyl-4,5-dichlorbenzimidazol (VIII) und das nicht umgesetzte 1,2-Dichlor-3,5-diaminobenzol, dessen Diacetyl-derivat Schmp. 235—237° hat.



Behandelt man mit Ammonacetat, so erhält man 2-Chlor-3,4-dinitroanilin (XI), Schmp. 136—137°.

Ein Vergleich der UV-Spektren der Benzimidazole VII und VIII zeigt, daß VIII wegen Chelatbildung bei kürzeren Wellenlängen und mit geringerer Intensität absorbiert (Tab. 1). In ähnlicher Weise absorbiert von den beiden Chlordinitroanilinen (IX) und (XI) das letztere wegen der

Anhäufung von Substituenten⁹ bei kürzeren Wellenlängen und mit geringerer Intensität (Tab. 2).

Tabelle 1. UV-Spektren der Methyl-dichlorbenzimidazole

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon_{\max}$)
2-Methyl-5,6-dichlorbenzimidazol	246(3,99) 252(3,997) 258(4,003) 276(4,060) 287(4,050) 293(4,036)
2-Methyl-4,5-dichlorbenzimidazol	240(3,780) 247(3,780) 280(3,860)—290(3,840)

Tabelle 2. UV-Spektren der Chlordinitroaniline

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon_{\max}$)
2-Chlor-4,5-dinitroanilin	246(3,150) 263(ber.)(3,041)
2-Chlor-3,4-dinitroanilin	239(2,939) 254(ber.)(2,888) 265(ber.)(2,851)

Die direkte Dinitrierung von m-Chloracetanilid mit KNO_3 und konz. H_2SO_4 ergibt 62,1% 3-Chlor-4,6-dinitroacetanilid. Mit rauchender Salpetersäure erhält man nur schlechte Ausbeuten. Aus 3-Chlor-4,6-dinitroanilin und Ammonacetat erhält man 45,4% 1,3-Diamino-4,6-dinitrobenzol, was die früheren Ergebnisse bestätigt, daß o- und p-ständige Nitrogruppen Halogen leichter austauschbar machen.

Als wir die Dichlordinitrobenzole durch 6stdg. Rückflußkochen in Xylol mit Acetamid oder Natriumamid bei 135—140° umsetzten, erhielten wir nur nicht identifizierbare Produkte.

Experimenteller Teil

Nitrierung von o-Dichlorbenzol

Innerhalb von 2 Stdn. tropft man 100 ml (130 g) o-Dichlorbenzol unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch von 170 ml Salpetersäure ($d = 1,420$) und 210 ml Schwefelsäure (p. A.), das auf 60° gehalten wird, und erhitzt noch weitere 2 Stdn. Man trennt durch Filtration die festen Produkte (55 g = 32%) von den flüssigen. Durch Umkristallisation aus Petroläther erhält man aus dem abfiltrierten Niederschlag hellgelbe Nadeln vom Schmp. 42—45°. Aus dem Filtrat extrahiert man die flüssige Nitroverbindung mit Äther, arbeitet wie üblich auf und erhält durch Destillation 58 g = 33% eines gelben Öls, Sdp.₈ 120—125°, das in Eis erstarrt, aber bei Zimmertemp. sich wieder verflüssigt.

Nitrierung des mononitrierten o-Dichlorbenzols

a) Man tropft 10 g des flüssigen Mononitro-o-dichlorbenzols unter gutem Rühren zu einem Gemisch von 60 ml rauch. HNO_3 und 50 ml H_2SO_4 (p. A.),

erhitzt 4 Stdn. auf 100°, kühlt ab und gießt unter Rühren auf Eis. Der sich abscheidende Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so 6,2 g = 51% 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol¹⁵ in hellgelben Nadeln, Schmp. 106—107°.

b) Nitriert man unter gleichen Bedingungen 20,0 g festes Mononitrodichlorbenzol mit 120 ml rauch. HNO₃ und 100 ml H₂SO₄, so erhält man 18,0 g = 75% zitronengelbes 3,4-Dinitro-o-dichlorbenzol, das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 79—82° schmilzt.

Reaktionen des 3,4-Dinitro-o-dichlorbenzols

A. Mit Ammoniumacetat

a) 2,37 g 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol (Schmp. 106°) werden mit 1,54 g Ammoniumacetat 6 Stdn. auf 145—150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält 1,9 g = 80,19% einer gelben kristallinen Verbindung, Schmp. 155—156°.

C₆H₄O₄N₃. Ber. N 19,35. Gef. N 18,75.

2-Chlor-4,5-dinitroanilin, Schmp. 157°, läßt sich quantitativ zurückgewinnen (0,45 g = 90%), wenn man 5 Stdn. mit 0,30 g Ammoniumacetat im Ammoniakstrom auf 155—170° erhitzt und wie oben aufarbeitet.

b) 2,37 g des 1,2-Dichlordinitrobenzols vom Schmp. 79—83° geben mit 1,54 g Ammoniumacetat nach der obigen Vorschrift 1,85 g = 78,07% einer zitronengelben Verbindung, Schmp. 137—139°.

C₆H₄O₄N₃. Ber. N 19,35. Gef. N 18,94.

B. Reduktion des Dinitro-o-dichlorbenzols und Herstellung des Benzimidazols

a) 3,6 g 1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol, Schmp. 106°, werden in 25 ml HCl und 25 ml Wasser aufgenommen und 12 g Zinn in kleinen Portionen zugesetzt. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion erhitzt man noch 5 Stdn. auf dem Wasserbad, filtriert, kühlt und neutralisiert mit 10proz. NaOH. Die ölige Base (2,1 g = 79,3%) erstarrt bei längerem Stehen. Man filtriert ab, wäscht und kristallisiert die Diaminverbindung aus verd. Alkohol um. Dunkelrosa Kristalle, Schmp. 159—161° (Lit.¹³: 161°).

b) Man kocht 0,885 g 4,5-Dichlor-o-phenylendiamin, 0,9 ml Eisessig und 10 ml 5*n*-HCl 6 Stdn. unter Rückfluß. Man läßt erkalten, macht mit 10proz. NaOH alkalisch und filtriert ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure versetzt, bis es eben neutral ist, und der dabei ausfallende Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und umkristallisiert. Man erhält 0,62 g = 62% 2-Methyl-5,6-dichlorbenzimidazol (VII), Schmp. 247—248° (Lit.¹ 249°).

C₈H₆N₂Cl₂. Ber. N 13,93. Gef. N 13,78.

c) Nach der gleichen Vorschrift wie bei a) erhält man aus 3,69 g 1,2-Dichlor-3,4-dinitrobenzol (Schmp. 79—83°) 8,0 g Zinn und 50 ml verd. (1:1) HCl 2,24 g = 82,6% 3,4-Dichlor-o-phenylendiamin (X); Schmp. 151—154°.

C₈H₆N₂Cl₂. Ber. N 13,93. Gef. N 14,06.

Wie oben erhält man aus 0,885 g 3,4-Dichlor-o-phenylendiamin 0,41 g 2-Methyl-4,5-dichlorbenzimidazol (VIII). Der alkalien unlösliche Anteil (0,35 g =

35%) gibt beim Kochen unter Rückfluß mit Ac_2O 1,2-Dichlordiacetyl-diaminobenzol, Schmp. 234—236°.

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Ber. N 10,73. Gef. N 11,09.

Nitrierung von m-Chloracetanilid

Mit KNO_3 : 10 g m-Chloracetanilid werden bei -5° unter guter Rührung zu einem Gemisch von 10 g KNO_3 und 50 ml konz. H_2SO_4 gegeben. Es wird 1 Stde. gerührt, gewartet, bis das Gemisch sich auf Zimmertemp. erwärmt hat und dann noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man gießt auf Eis, filtriert ab, wäscht, und erhält nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 9,50 g = 62,09% 2,4-Dinitro-5-chloracetanilid in hellgelben Kristallen vom Schmp. 136—137°.

Mit *rauch.* HNO_3 : 20 g m-Chloracetanilid werden unter kräftigem Rühren bei -5° zu einem Gemisch von 80 ml *rauch.* HNO_3 und 120 ml konz. H_2SO_4 (p. A.) gegeben. Man wartet, bis sich das Gemisch auf Zimmertemp. erwärmt hat und erhitzt dann noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad, ehe man auf Eis gießt und wie oben aufarbeitet. Ausb.: 8,5 g = 27,77%. Keine Schmelzpunktsdepression mit dem nach der ersten Vorschrift erhaltenen Produkt.

2,4-Dinitro-5-chloranilin

5 g des Acetanilids werden 6 Stdn. mit 20 ml 10proz. alkohol. KOH gekocht, mit Wasser verdünnt abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 2,29 g = 52,5% 2,4-Dinitro-5-chloranilin in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 174—175° (Lit.⁴ 175°).

Austausch von Cl gegen NH_2 . 2,17 g 2,4-Dinitro-5-chloranilin werden mit 2,15 g Ammonacetat vermischt und 8 Stdn. in einem Ammoniakstrom auf 165—170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gekocht, abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. 0,9 g = 45,44% 2,4-Dinitro-1,5-diaminobenzol in orangegelben Kristallen. Schmp. $> 290^\circ$ (Lit.¹⁴; Schmp. $> 295^\circ$).

Die Autoren danken der C.S.I.R., New Delhi, für die Verleihung einer Junior Research Fellowship an einen von ihnen (V. V. K.).