

Untersuchungen an Stickstoff–Jod-Verbindungen. XIII [1]

Vergleich der Reaktivität von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak (Monojodamin) und N-Jod-dimethylamin gegenüber organischen Verbindungen

Von R. GEURSEN, J. JANDER, K. KNUTH und R. MICHELBRINK

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

Professor Helmut Behrens zum 60. Geburtstage am 30. Mai 1975 gewidmet

Inhaltsübersicht. Umsetzungen von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak und N-Jod-dimethylamin mit organischen Substanzen zeigen, daß mit beiden Verbindungen Jodierungsreaktionen durchgeführt werden können. Dabei erfordern jedoch die Reaktionen mit N-Joddimethylamin höhere nucleophile Eigenschaft des organischen Substrats.

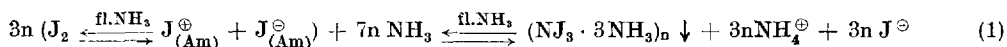
Studies on Nitrogen-Iodine Compounds. XIII. Comparison of Reactivity of Nitrogen Triiodide-3-Ammonia and Dimethyliodamine Towards Organic Compounds

Abstract. Interactions of nitrogen triiodide-3-ammonia and N-iododimethylamine with organic substances show that iodination reactions can be carried out with both compounds. Reactions of N-iododimethylamine yet require higher electrophilic property of the organic substratum.

1. Allgemeiner Teil

1.1. Einführung

Löst man Jod in flüssigem Ammoniak, so beobachtet man ab einer Konzentration von $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l einen Niederschlag von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak.



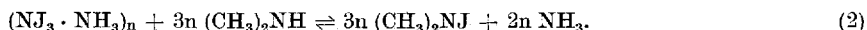
Der grüne Bodenkörper erweist sich bis zu einer Temperatur von -25°C herauf unter Ammoniakatmosphäre beständig, während er sich unter flüssigem Ammoniak selbst bei -75°C kontinuierlich in Ammoniak, Stickstoff und Ammoniumjodid zersetzt [2].

Dieses Zersetzungsverhalten von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak im Solvens Ammoniak läßt sich ohne die Existenz eines in der Lösungsphase befindlichen

mono- oder dijodierten Ammoniaks nur schwer vorstellen. Die monojodierte Spezies könnte als Ammonoanalogon der Hypojodigen Säure aufgefaßt werden. Tatsächlich wirken Lösungen von Jod und Suspensionen von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak in vielen Fällen auf organische Substanzen jodierend [1, 3]. Die Jodierung kann allerdings auch durch solvatisierte Jodkationen verursacht werden, die in der Lösungsphase bei Gegenwart von Ammoniumionen durch Linksverschiebung von Gl. (1) begünstigt werden.

Es sind auch Anstrengungen unternommen worden, das postulierte Monojodamin mit Molekeln ungesättigter Struktur analog einer Halogenhydrindarstellung abzufangen. Dies gelang bisher nur im Falle des Maleinsäurediäthylesters, der zum α -Jod, α' -aminomaleinimid reagiert [4].

Denkt man sich im Monojodamin die beiden Protonen durch zwei Methylgruppen ersetzt, so erhält man N-Jod-dimethylamin, eine gelbe, temperaturempfindliche Substanz. Auch in dieser Molekel ist das Jodatom positiv polarisiert; man sollte mit der Substanz ebenfalls Jodierungsreaktionen durchführen können. Daneben interessierte besonders, ob N-Joddimethylamin — in Analogie zu der bereits erwähnten Reaktion zwischen dem postulierten Monojodamin mit Maleinsäurediäthylester — mit Molekeln ungesättigter Struktur Additionsreaktionen einzugehen vermag. Eine einfache Darstellungsmethode der Verbindung besteht im Aufkondensieren von Dimethylamin auf Stickstofftrijodid-1-Ammoniak [5].



Streng vergleichbare Bedingungen kann man bei der Jodierung mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak (Monojodamin) in flüssigem Ammoniak einerseits und N-Joddimethylamin andererseits nicht herstellen; denn die Auflösung des letzteren in flüssigem Ammoniak führt zur Linksverschiebung von Gl. (2). Es wurde wie folgt verfahren:

Für die Untersuchungen mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak stellte man eine Suspension dieser Verbindung in ammoniumjodidhaltigem flüssigen Ammoniak her. Als Versuchstemperatur wurde der Siedepunkt des Lösungsmittels bei Normaldruck ($-33,5^\circ\text{C}$) gewählt. Bei den Versuchen mit N-Joddimethylamin kam letzteres als wäßrige Suspension zur Anwendung. Sie wurde dem in Äther oder Chloroform gelösten organischen Substrat bei 0°C nach und nach zugegeben.

Damit wird natürlich die Möglichkeit, die Ergebnisse nach beiden Jodierungsverfahren zu vergleichen, eingeschränkt; z. B. sind Ammonolysen primär jodierter organischer Verbindungen, die mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak auftreten können, mit N-Joddimethylamin in Wasser/Äther/Chloroform ausgeschlossen. Trotzdem versprochen wir uns Reaktionspaare mit interessanten Vergleichsmöglichkeiten [6, 7].

1.2. Untersuchungen

1.2.1. Umsetzungen von ungesättigten Verbindungen

Maleinsäurediäthylester reagiert mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak unter Bildung von α -Jod, α' -aminomaleinimid (3). Dabei werden

nach erfolgter Addition des in $J(+)$ und $NH_2(-)$ dissoziierten Monojodamins an die olefinische Doppelbindung und anschließender Dehydrierung die Esterfunktionen ammonolysiert und kondensiert [4].

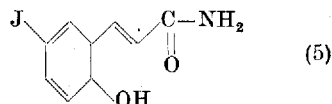
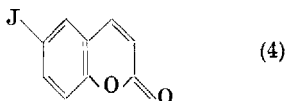


Bei der Umsetzung mit N-Joddimethylamin entsteht aus Maleinsäuredimethylester Fumarsäuredimethylester.

Eine solche Isomerisierung wird auch durch Jod in der Wärme hervorgerufen und ist beschrieben [8]. Wahrscheinlich bildet sich während des Versuchs durch Zersetzung des Agens freies Jod, das anscheinend auch in der Kälte die Isomerisierung zum Fumarester katalysiert.

Trans-Zimtsäure-äthylester reagiert auch über 166 Stunden nicht mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak. Ebenso tritt mit N-Joddimethylamin keine Umsetzung ein. Es sei noch erwähnt, daß Versuche, Stickstofftrijodid-3-Ammoniak mit cis- und trans-Zimtsäure sowie cis-Zimtsäureäthylester umzusetzen, ebenfalls keinen Erfolg zeigten.

Die Reaktion von Cumarin (Lakton der o-Hydroxy-cis-Zimtsäure) mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak ergibt völlige Entfärbung der eingesetzten Suspension. Als Reaktionsprodukte werden hauptsächlich 6-Jodecumarin (4) und 2-Hydroxy-5-jodecumarinsäureamid (5) isoliert, daneben wird noch 2-Hydroxy-3,5-dijodecumarin



säureamid vermutet. Cumarin wird primär am aromatischen Ring angegriffen, obwohl die olefinische Doppelbindung der Laktongruppierung cis-Konfiguration aufweist. Danach kann Aufspaltung der inneren Esterfunktion und Ammonolyse auftreten.

Mit N-Joddimethylamin reagiert Cumarin nicht.

Cyclohexen setzt sich unter den genannten Bedingungen weder mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak [4] noch mit N-Joddimethylamin um.

1.2.2. Umsetzungen von Aldehyden

Aldehyde wurden bisher mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak nicht behandelt, da Kondensationsreaktionen mit dem Lösungsmittel zu befürchten waren.

Dagegen sind Acetaldehyd, n-Butyraldehyd und trans-Zimtaldehyd mit N-Joddimethylamin umgesetzt worden.

Beim Versuch mit Acetaldehyd wird als einziges Reaktionsprodukt Jodoform gefunden.

Auch n-Butyraldehyd reagiert mit N-Joddimethylamin, allerdings kann außer Dimethylammoniumjodid kein weiteres Reaktionsprodukt gefaßt werden.

Bei der Umsetzung mit trans-Zimtaldehyd isoliert man N-Cinnamyliden-dimethylammoniumtrijodid (6) als dunkelviolette Kristalle. Der Reaktionsablauf ist nur schwierig zu deuten.



N-Joddimethylamin könnte die Carbonylgruppe des Aldehyds gemäß einer 1,2-Addition angreifen, darauffolgende Abspaltung von Hypojodit würde die Bildung des Kations erklären. Immoniumverbindungen lassen sich jedoch auch aus Aldehyden und sekundären Ammoniumsalzen herstellen [9]. So mag sich das Amin in Jod und daneben entstehendes Dimethylammoniumjodid zersetzen, das mit trans-Zimtaldehyd zum Immoniumsalz reagiert. Allerdings scheitern direkte Darstellungsmethoden aus Dimethylammoniumjodid und trans-Zimtaldehyd.

1.2.3. Umsetzungen von Aromaten

Phenol reagiert mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak unter Bildung von p-Jodphenol und Spuren von 2, 4, 6-Trijodphenol [3].

Da ebenso beim Cumarin der aromatische Ring angegriffen wird, soll der Versuch an dieser Stelle nochmals erwähnt werden.

Wird N-Joddimethylamin mit Phloroglucin zur Reaktion gebracht, so erhält man aus der wäßrigen Phase des Versuchsgemisches eine dunkelrote, ölige Substanz, die Stickstoff und Jod enthält und polare, salzartige Eigenschaften besitzt; es könnte sich um das tris-Dimethylammoniumsalz des 1, 3, 5-Trijodphloroglucins handeln, da eine unabhängige Synthese dieser Verbindung dieselbe dunkelrote, ölige Substanz reproduziert.

Mehr qualitative Versuche von N-Joddimethylamin und Resorcin zeigen ebenfalls Reaktion an, das entstandene Produkt ist nicht isoliert worden.

Dagegen setzt sich Mesitylen nicht auf die beschriebene Weise um.

1.2.4. Umsetzungen von CH-aciden Verbindungen

Setzt man Malonsäurediäthylester einer Suspension von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak aus, so entstehen über die Primärstufe des α, α -Dijodmalonsäurediäthylesters vor allem α, α -Diaminomalonsäurediamid, Jodoform und Carbamidsäureäthylester (Äthylurethan) [1].

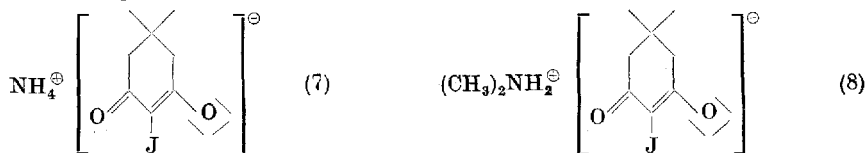
Die Reaktion mit N-Joddimethylamin läuft ebenso rasch ab, dabei resultiert ein rotes, viskoses, jodhaltiges Öl, das mit Dimethylammoniumjodid verunreinigt ist. Dieses Reaktionsprodukt ist früher bei der Umsetzung des Esters mit Stickstofftrijodid-1-Ammoniak in wäßrigem Milieu erwähnt worden [10].

Ähnlich scheint der Versuch von N-Joddimethylamin mit Acetylaceton vorzugehen; es entsteht ein rotes Öl, aus dem wegen der Instabilität des Produkts keine weiteren Schlüsse gezogen werden können.

Dagegen reagiert Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak mit Methylketonen wie Acetessigsäureäthylester [3], Mesityloxid oder Aceton in mehr oder weniger hoher Ausbeute zu Jodoform. Ammonolyse der in der Restmolekel nunmehr endständigen Carbonylgruppe zum korrespondierenden Amid kann für die beiden erstgenannten Verbindungen spektrometrisch bestätigt werden.

Dimedon wird mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak unter den erwähnten Bedingungen sehr schnell zum Ammoniumsalz des 2-Joddimedons (7) umgesetzt. Ob dies durch die Bildung von Ammoniumdimedonat erleichtert wird oder die azidifizierende Wirkung der Carbonylgruppen zunächst die Substitution bewirkt und durch den elektronenziehenden Effekt der C—J-Bindung das enolische Proton leichter abdissoziiert, kann nicht bestimmt gesagt werden.

Bei Einsatz von N-Joddimethylamin führt die Reaktion mit Dimedon zum Dimethylammoniumsalz des 2-Joddimedons (8). Auch hier ist ein primärer Jodierungsschritt in 2-Stellung vorstellbar, die C—J-Bindung polarisiert die Molekel danach so sehr, daß das Proton der Enolgruppierung auf das resultierende Dimethylamin übertragen wird.



1.3. Diskussion der Ergebnisse

1.3.1. Aus den gewählten Beispielen kann abgeleitet werden, daß das System Ammoniak als Lösungsmittel und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak bzw. Monojodamin oder solvatisiertes Jodkation als jodierendes Agens mit Substraten geringer Nucleophilie Umsetzungen eingeht.

Addition der Partikel J(+) und NH₂(-) an die olefinische Doppelbindung mit nachfolgender Dehydrierung wird nur beim Maleinester berichtet. Inwieweit dieses Phänomen von der cis-Konfiguration der Doppelbindung abhängig ist, bleibt Gegenstand weiterer Überlegungen. Sterische Gegebenheiten sind wohl nicht einzig ausschlaggebend, sonst sollte Cumarin ebenfalls Additionsreaktionen eingehen.

Reaktionsfähig sind Aromaten, deren Basizität durch Substituenten mit positiv mesomerem Effekt erhöht ist; dabei entstehen — auch bei äquimolaren Ansätzen — neben mono- auch höher jodierte Produkte.

In CH-aciden Verbindungen lassen sich mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak das eine oder beide saure Protonen gegen das Jodatome austauschen; danach kann Ammonolyse der C—J-Bindung erfolgen. α-Methylketone reagieren zu Jodoform und dem entsprechenden Amid.

Auf Grund ihrer Löslichkeit erscheinen auch Carbonsäureester mit kleinem Kohlenstoffgerüst zur Umsetzung mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak geeignet. Hier treten nach Jodierung Ammonolysen der Esterfunktion und des substituierenden Jodatoms ein, man isoliert α-Jod- oder α-Aminocarbonsäureamide.

1.3.2. Um Jodierungen mit N-Joddimethylamin in Wasser/Äther oder Chloroform durchzuführen, muß das organische Substrat eine ausgeprägte Nucleophilie aufweisen.

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß Jodierungsreaktionen mit N-Joddimethylamin auf das System Ammoniak/Stickstofftrijodid-3-Ammoniak übertragen werden können (Aromaten, Malonester, Dimedon).

Umgekehrt ist dies nicht möglich, Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak reagiert mit Substanzen, bei welchen es mit N-Joddimethylamin nicht zu Umsetzungen kommt (Maleinester, Cumarin).

Dieses Verhalten dürfte auf die Methylgruppen am Stickstoff zurückzuführen sein. Beide üben in der Molekel auf das Zentralatom einen elektronenschiebenden (+I)-Effekt aus, der die Aufspaltung der N—J-Bindung in die Partikel J(+) und $(\text{CH}_3)_2\text{N}(-)$ erschwert. Diese Reaktionsträgheit kann durch Anbieten entsprechend basischer Stoffe überwunden werden.

2. Experimenteller Teil

2.1. Allgemeines. Durch Zugabe von 120–150 ml reinem flüssigem Ammoniak auf die berechnete Menge Jod wurde in einem 500 ml Dreihalskolben NS 29 mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter (bzw. Stopfen) unter Stickstoffspülung und Rühren Stickstofftrijodid-3-Ammoniak gebildet; dies beanspruchte im allgemeinen eine Stunde. Danach wurde unter ständigem Rühren die zum aktiven Jod äquimolare Menge der organischen Substanz zugegeben. Flüssigkeiten wurden zugetropft, Feststoffe unter Stickstoffspülung portionsweise zugeschüttet oder in flüssigem Ammoniak gelöst zugetropft.

N-Joddimethylamin wurde durch Umsetzung einer wäßrigen Dimethylaminlösung mit $\sim 2n$ Jodchloridlösung dargestellt, auf der Fritte mit Eiswasser bis zum Neutralpunkt gewaschen, ebenfalls in 50 ml Wasser suspendiert und zur Reaktionslösung umpipettiert [11]. Die Darstellungsverhältnisse wurden so gewählt, daß in der Theorie ~ 2 g (11,7 mMol) N-Joddimethylamin anfielen. Die genau eingesetzte Menge konnte wegen Temperaturempfindlichkeit des Produkts nicht gemessen werden. Bei allen Umsetzungen wurde mit einem Überschuß an organischer Verbindung gearbeitet.

2.2. (zu 1.2.1.). Umsetzung von Maleinsäurediäthylester mit $(\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3)_n$ in flüssigem Ammoniak [4].

Umsetzung von Maleinsäuredimethylester mit N-Joddimethylamin. 2 ml Maleinsäuredimethylester ($d^{15} = 1,156$ g/ml = 16 mMol) werden bei 0°C in 50 ml Äther gelöst, und die neutrale wäßrige Suspension von ~ 2 g Jodamin wird unter Rühren zugegeben. Zunächst tritt keine Reaktion ein, nach drei Stunden färbt sich die Ätherphase rot. Nach zehn Stunden enthält die Lösung kein N-Joddimethylamin mehr, die ätherische Phase bleibt tiefrot gefärbt, das Wasser ist farblos. Aus der Ätherphase fallen nach Einengen am Wasserstrahlvakuum und Aufnahme mit 5 ml Methanol bei -30°C Kristalle von Fumarsäuredimethylester, Fp. 101°C , Ausbeute 0,9 g (39%) an.

Umsetzung von Cumarin mit $(\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3)_n$ in flüssigem Ammoniak. Man legt 26,2 g (0,103 Mol) Jod in 150–180 ml Ammoniak vor, dazu gibt man innerhalb einer Stunde 15 g (0,103 Mol) Cumarin; die Umsetzung dauert 16–21 Stunden, je nach Menge der Reaktionspartner. Danach erscheint die Lösung rotbraun, bei längeren Rührzeiten scheiden sich an Kolben und Rührer gelbe Kristalle ab. Nach Abdampfen des Ammoniaks erhält man einen klebrigen, gelben Rückstand, der sich in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol, Dimethylsulfoxid, Acrylnitril so gut löst, daß man nach Zugabe von Wasser keine Ausfällung mehr beobachten kann

und auch bei Zutropfen von Äther nur Niederschläge auftreten, die stark mit Ammoniumjodid verunreinigt sind. In 300 ml 2n Ammoniak löst man das Produkt unter Gelbfärbung der Lösung.

Hieraus erhält man durch Verdünnen mit Wasser mehrere Niederschläge (7–10 g roh); man gibt diese in 200 ml verdünnte Soda-Lösung, kocht zehn Minuten mit zwei Spateln Aktivkohle — bei längerem Kochen scheidet sich ein rotes Öl ab —, filtriert und stellt mit verdünnter Salzsäure neutral. Die alkalische Lösung zeigt Fluoreszenz, alle wäßrigen Lösungen des Rohproduktes neigen zu Schaumbildung. Nach Stehen im Eisschrank fällt eine hellgelbe Substanz (Fp. 196°C), die bei 150°C und 10^{-3} Torr einer Sublimation unterzogen wird. Als Rückstand verbleiben 4,5 g (14,9% auf Cumarin bezogen) gelbes Pulver vom Fp. 204°C, dessen IR-, NMR- und Massenspektrum den Strukturvorschlag 2-Hydroxy-5-jodecumarinsäureamid $C_9H_8JNO_2$ sehr wahrscheinlich machen.

$C_9H_8JNO_2$ (289,07). Ber. C 37,40 (gef. 37,11; 37,41); H 2,79 (2,86; 2,93); J 43,90 (45,46; 45,50) N 4,85 (3,75; 3,72)%.

Nach gewisser Zeit färbt sich die oben beschriebene, verdünnte, ehemals 2n ammoniakalische Lösung grün, es treten erneute Niederschläge auf (11–13 g = 38–45 % auf Cumarin bezogen), die man als 6-Jodecumarin identifiziert [12].

$C_9H_8JO_2$ (272,04). Ber. C 39,74 (gef. 39,95); H 1,85 (1,80); J 46,65 (46,70)%.

2.3. (zu 1.2.2.). Umsetzung von Acetaldehyd mit N-Joddimethylamin. 2 ml Acetaldehyd ($d_4^{20} = 0,783$ g/ml ~ 36 mMol) werden in 50 ml Äther gelöst, eine wäßrige Suspension von ~ 2 g N-Joddimethylamin wird zutropft; mit der Zeit entfärbt sich die wäßrige Phase, der Äther wird gelb. Abtrennung und Einengung des Äthers liefern 0,68 g Jodoform (44,4%, auf das Jodierungsmittel bezogen).

Umsetzung von n-Butyraldehyd mit N-Joddimethylamin. 2 ml n-Butyraldehyd ($d_4^{20} = 0,817$ g/ml ~ 23 mMol) werden wie oben in Äther gelöst, das Jodierungsmittel wird zupipetiert. Die Ätherphase färbt sich zunächst orange, nach drei Stunden sind beide Phasen farblos. Aus der ätherischen Phase bleibt nach Lösungsmittelentzug ein rotes Öl, das nicht identifiziert werden kann; der wäßrige Anteil wird nach dem Einengen in Methanol aufgenommen und mit Äther angefällt. Es fallen 0,4 g Dimethylammoniumjodid.

Umsetzung von trans-Zimtaldehyd mit N-Joddimethylamin. 2 ml trans-Zimtaldehyd ($d^{20} = 1,05$ g/ml ~ 16 mMol) in 50 ml Chloroform werden mit der wäßrigen Jodaminuspension unter Rühren gemischt, dabei färbt sich die organische Phase orange. Nach vierstündiger Aufbewahrung bei 0°C ist das Chloroform rot, es haben sich dunkelvioletten Kristalle gebildet; man frittet ab und wäscht mit Wasser. Engt man das Chloroform auf 10 ml ein und läßt über Nacht bei -30°C stehen, so kommt es zu weiterer Fällung. Man vereint beide Fraktionen in 10 ml Aceton und tropft Äther bis zur aufkommenden Trübung zu. Nach 24 Stunden fallen 0,75 g (35,2%, auf das Jodierungsmittel bezogen) N-Cinnamylidendimethylammoniumtrijodid $C_{11}H_{14}J_3N$ als violette Blättchen, Fp. 122°C, die man durch IR-, UV- und NMR-Spektroskopie identifizieren kann.

$C_{11}H_{14}J_3N$ (540,95). Ber. C 24,42 (gef. 24,59); H 2,61 (2,73); J 70,38 (70,37); N 2,59 (2,35)%.

2.4. (zu 1.2.3.). Umsetzung von Phenol mit $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ in flüssigem Ammoniak [3].

Umsetzung von Phloroglucin und Resorcin mit N-Joddimethylamin. 2 g Phloroglucin (0,016 Mol) werden in 50 ml Äther gelöst und wie üblich mit 2 g N-Joddimethylamin behandelt. Dabei wird die wäßrige Phase sofort rot, der Äther bleibt farblos. Nach Einengen des Wassers resultiert ein hellroter Rückstand, der nach Aufnehmen in 5 ml Methanol durch Anfallen mit Äther ein dunkelrotes Öl bildet. Nur einmal konnten durch vorsichtiges Füllen 0,4 g Festsubstanz, Fp. 65°C isoliert werden.

Wird der hellrote Rückstand nach Abziehen der wäßrigen Phase in Methanol auf einer Sephadex LH 20 Säule chromatographiert, so wird ein Produkt erhalten, dessen Elementaranalyse mit C 23,63; H 4,88; J 54,99 und N 6,11% bestimmt wird. Das ^1H -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO, $\delta = 2,55$ (s. CH_3), $\delta = 7,0$ (s. H) im Verhältnis 3:1) und das polare Verhalten lassen auf ein Di-

methyllummoniumsalz schließen. Für das tris-Dimethylammoniumsalz von 1,3,5-Trijodphloroglucin $C_{12}H_{24}J_3N_3O_3$ ergäbe sich eine Analyse von C 22,80; H 3,81; J 60,5; N 6,55%. Wird 1,3,5-Trijodphloroglucin in Chloroform gelöst und gasförmiges Dimethylamin eingeleitet, so fällt ein hellroter Niederschlag, der sich innerhalb Sekunden in ein rotes Öl umwandelt. Dieses Öl ergibt in Wasser ebenfalls eine rote Lösung.

Diese Untersuchungen stützen die Hypothese, daß ein Reaktionsprodukt das tris-Dimethylammoniumsalz von 1,3,5-Trijodphloroglucin sein könnte. Es gelang jedoch nicht, die Substanz kristallin und rein darzustellen.

Ebenso tritt bei der Umsetzung mit Resorcin in Äther die Rotfärbung der wäßrigen Phase auf, eine Reaktion findet also statt.

2.5. (zu 1.2.4.). Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ in flüssigem Ammoniak [1].

Umsetzung von Malonsäurediäthylester und Acetylaceton mit N-Joddimethylamin. 2 ml des organischen Substrats in 50 ml Chloroform werden wie üblich behandelt. Nach Einengen der wäßrigen Phase bei Raumtemperatur resultiert ein rotes Öl, das nach Aufnahme in Äther und Anfällen mit Pentan einen gelblichen Feststoff liefert. Ebenso ergibt die organische Phase ein rotes Öl. Beide Stoffe konnten nicht identifiziert werden.

Umsetzung von Acetessigsäurediäthylester mit $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ in flüssigem Ammoniak [3].

Umsetzungen von Mesityloxid und Aceton mit $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ in flüssigem Ammoniak. Man löst 25,4 g (0,1 Mol) Jod in 150 ml Ammoniak und tropft hierzu nach Bildung der grünen Suspension von $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ innerhalb einer Stunde 11,5 ml ($d^{21}_4 = 0,8542$ g/ml = 0,1 Mol) Mesityloxid. Nach durchschnittlich 18,4 Stunden erscheint die Lösung klargelb bis orange, bei Absieden des Ammoniaks wird sie dunkel. Nach Abpumpen noch anhaftenden Ammoniaks finden sich 52–61% des eingesetzten Substrats in der zwischengeschalteten Kühlfalle. Man nimmt die dunkle Reaktionslösung in 250 ml kaltem Chloroform auf und wäscht dreimal mit je 100 ml kaltem Wasser. Dieses zieht man zweimal mit je 100 ml Äther aus.

Kühlt man die Chloroformfraktion ab, so fallen bei gleichzeitigem Einengen 10,2–10,8 g Jodoform (79–82% des eingesetzten positiv polarisierten Jods). Nach Abziehen der ätherischen Phase bleibt ein gelbes Öl, das langsam nachdunkelt und essigähnlich riecht. Dessen IR-Spektrum erinnert in hohem Maße an das von β, β -Dimethylacrylsäureamid, das der Jodoformreaktion gemäß zu erwarten wäre. Zumindest kann das Öl einwandfrei als Amid und somit die Ammonolyse bestätigt werden. Aus der wäßrigen Lösung erhält man Ammoniumjodid.

Bei Umsetzungen, die mit $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ zu keiner Jodierung führen, bedient man sich der Jodoformreaktion, in dem man Aceton zutropft, das mit dem Jodstickstoff abreagiert. So kann man nach Abdampfen des Ammoniaks und Aufnahme des Rückstandes in Wasser durch Extraktion mit Äther oder Chloroform das eingesetzte Substrat sowie angefallenes Jodoform zurückgewinnen. Letzteres läßt sich sodann mit Eisessig weiter abtrennen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung von Jodstickstoff und Methylketonen in wäßrigem Milieu ebenfalls Jodoform entsteht [13].

Umsetzung von Dimedon mit $(NJ_3 \cdot 3 NH_3)_n$ in flüssigem Ammoniak. Zur ammoniakalischen Suspension des Jodierungsmittels aus 42,2 g (0,167 Mol) Jod werden 23,2 g (0,167 Mol) Dimedon portionsweise fest oder in flüssigem Ammoniak gelöst zugegeben. Nach Zutropfen ist die grüne Aufschlammung innerhalb zweier Stunden entfärbt, bei fester Zugabe wird die Reaktionsdauer bis auf sechs Stunden verlängert. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, in der ein grün-grau opaleszierender Festkörper schwebt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein grobkristalliner Rückstand, der mehrere Male mit insgesamt 100 ml kaltem Methanol ausgezogen wird, um mitentstandenes Ammoniumjodid zu entfernen. Zurück bleiben ~29 g (61%) durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie identifiziertes Ammoniumsalz von 2-Joddimedon.

$C_8H_{14}JNO_2$ (283,16), Fp. 132–134°C, Zers.-Punkt: 140°C. Ber. C 33,93 (gef. 34,00); H 4,98 (5,07); J 44,82 (44,90); N 4,97 (4,88)%.

Umsetzung von Dimedon mit N-Joddimethylamin. 2 g (14 mMol) Dimedon werden bei 0°C in 50 ml Chloroform aufgelöst, die wäßrige Suspension von ~2 g N-Joddimethylamin wird unter Rühren zugegeben. Nach zehn Minuten sind beide Phasen entfärbt; dies zeigt das Ende der Reaktion an. Bei Raumtemperatur engt man die Wasserphase ein und fällt den gelblichen Rückstand aus 5 ml Methanol unter Zusatz von Äther um. Dabei erhält man 1,3 g (35%, auf das Jodierungsmittel bezogen) Dimethylammoniumsalz von 2-Joddimedon, $C_{10}H_{18}JNO_2$, das nach Waschen mit Äther bei 125°C schmilzt.

$C_{10}H_{18}JNO_2$ (311,16). Ber. C 38,60 (gef. 38,66); H 5,83 (5,79); J 40,79 (40,79); N 4,50 (4,11)%.

Aus der Chloroformphase ergibt sich als weißer Festkörper wenig unumgesetztes Dimedon.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] XII. Mitteilung: J. FENNER u. J. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **406**, 153 (1974).
- [2] J. JANDER u. E. SCHMID, Angew. Chem. **71**, 31 (1959); J. JANDER u. E. SCHMID, Z. anorg. allg. Chem. **304**, 307 (1960).
- [3] J. FENNER u. J. JANDER, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1253.
- [4] U. ENGELHARDT u. J. JANDER, Fortschr. chem. Forsch. **5** (4), 663 (1966); J. JANDER u. U. ENGELHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 146 (1965).
- [5] J. JANDER, U. ENGELHARDT u. G. WEBER, Angew. Chem. **74**, 75 (1962).
- [6] R. GEURSEN, Dissertation, Universität Heidelberg 1974.
- [7] R. MICHELBRINK, Dissertation, Universität Heidelberg 1974.
- [8] R. ANSCHÜTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2282 (1879).
- [9] N. J. LEONHARD u. J. V. PANKSTELIS, J. Org. Chem. **28**, 3021 (1963).
- [10] T. H. VAUGHN u. J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **54**, 787 (1932).
- [11] J. JANDER, K. KNUTH u. W. RENZ, Z. anorg. allg. Chem. **392**, 143 (1972).
- [12] J. FENNER, Dissertation, FU Berlin 1970.
- [13] F. D. CHATTAWAY u. R. R. BAXTER, J. chem. Soc. **103**, 1986 (1913).

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1974.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. J. JANDER u. Dr. R. GEURSEN, Anorg.-Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg, BRD-69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 274/275
Dr. K. KNUTH, Hessisches Landeskriminalamt, Abt. f. Kriminalwissenschaft u. Technik, BRD-62 Wiesbaden
Dr. R. MICHELBRINK, Firma Grace, BRD-638 Bad Homburg