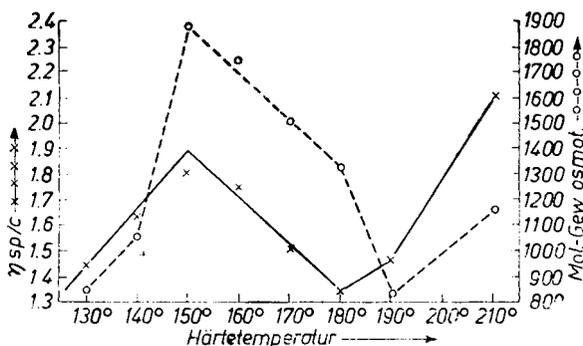


bereiches  $150^{\circ}$ – $180^{\circ}$  das Verhalten der Harze durch Kettenmoleküle längeren Ausmaßes bestimmt wird. Das größte Molekulargewicht (1880) tritt bei den bei  $150^{\circ}$  gehärteten Harzen auf, nimmt dann stetig ab und erreicht bei dem



Abbild. 4. Beziehungen zwischen osmot. Mol.-Gew. und  $\eta_{sp}/c$  bei Harzen verschiedener Härtungstemperatur.

Harz der Härtungstemperatur  $180^{\circ}$  den Wert von rund 1300. In den unterhalb  $150^{\circ}$  gehärteten Harzen sind offenbar noch niedermolekulare Stoffe in größerer Menge vorhanden (präparativ wurde sogar z. Tl. noch der Ausgangsalkohol gefunden), während in den oberhalb  $180^{\circ}$  gehärteten Proben beträchtliche niedermolekulare Beimengungen enthalten sein werden, die durch Krackung schon gebildeter Ketten entstanden sein dürften. Diese Aussagen stimmen mit den rein präparativ an den Harzen gewonnenen Erfahrungen gut überein.

Hrn. Prof. Dr. A. Zinke danken wir für die Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen, Hrn. Prof. Dr. M. Pestemer für den regen Anteil, den er an dieser Arbeit genommen hat, herzlich.

## 9. Erwin Ott und Georg Dittus\*): Über das Dichloracetylen, IV. Mittel.: Polymerisation und Reaktionen mit Ammoniak, Aminen, Alkoholaten und Natriummalonester.

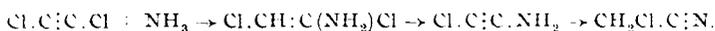
Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingegangen am 26. September 1942.)

In früheren Mitteilungen wurde erwähnt, daß die zum gefahrlosen Studium der Reaktionen des Dichloracetylen geeigneten Lösungen in Äther, die eine lockere Molekülverbindung enthalten, beim Belichten in 2 flüssige Additionsverbindungen übergehen. Wie wir fanden, lassen sich diese beiden Verbindungen auch durch Erhitzen einer Dichloracetylen-Lösung in Äther unter Druck im Wasserbad darstellen. Dabei konnte aber von den beiden flüssigen Additionsverbindungen in reichlicher Menge das schön krystallisierende Hexachlorbenzol abgetrennt werden, womit nachgewiesen worden ist, daß die Polymerisation des Dichloracetylen sehr erheblich leichter als die des Acetylen erfolgt, was dem Verhalten anderer halogensubstituierter Acetylene entspricht.

\*) Dissertat. Stuttgart 1939.

Mit Ammoniak und Aminen reagiert die Lösung des Dichloracetylen in Äther sehr lebhaft, besonders das eine der beiden Chloratome zeigt die Reaktionsfähigkeit der Säurechloride, was sich aus der großen Additionsfähigkeit der Acetylenbindung erklärt und in sehr bemerkenswertem Gegensatz zu der ausgesprochenen Reaktionsträgheit des an einer doppelten Kohlenstoffbindung haftenden Halogens steht. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von Dichloracetylen in Äther scheidet sich Ammoniumchlorid ab, und aus dem Filtrat wird in guter Ausbeute Chlor-acetonitril erhalten. Diese Reaktion ist so zu deuten, daß das aus dem Additionsprodukt durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstehende Chlor-amino-acetylen sich durch die Wanderung der beiden Wasserstoffatome von der Aminogruppe zum Kohlenstoff stabilisiert:



Bei primären Aminen treten dagegen beide Halogenatome unter Abspaltung des Hydrochlorids der angewandten Base in Reaktion, ohne daß sich Zwischenprodukte fassen ließen. Die Umsetzung verläuft unter Bildung von Amino-amidinen, also derselben Reaktionsprodukte, die schon von anderen Autoren aus Trichloräthylen mit Anilin und aromatischen Aminen dargestellt worden sind<sup>1)</sup>. Die Ausbeute ist bei der Anwendung von Lösungen des Dichloracetylen in Äther der theoretisch möglichen entsprechend, also wesentlich besser als bei der Anwendung von Trichloräthylen.

Sekundäre aliphatische Amine reagieren in anderer Weise, indem sich vorzugsweise chlorhaltige Zwischenprodukte isolieren lassen. Ein sehr empfindliches Reaktionsprodukt mit Diäthylamin, das an der Luft stark raucht, sich mit Luftsauerstoff augenblicklich gelb und bald braun färbt, und das auch mit Wasser, sowie Methanol und Äthanol heftig reagiert, wird bei sehr langsamem Eintropfen von Diäthylamin in eine Lösung von Dichloracetylen in Äther in einer Wasserstoffatmosphäre unter starker Kühlung erhalten. Es stellt vermutlich das beim Ammoniak nicht faßbare Diäthylamino-chloracetylen dar, ließ sich aber trotz mehrfacher Versuche nicht völlig rein erhalten. Seine Dämpfe reizen die Schleimhäute von Augen und Nase sehr stark.

Durch Eintragen von Dichloracetylen in überschüssiges Trimethylamin wurde ein quartäres Ammoniumsalz erhalten, das durch Überführung in Perchlorat, Schmp. > 350<sup>2)</sup>, Chloroplatinat, Zersp. 285<sup>o</sup>, und Goldchloridverbindung charakterisiert wurde.

Bei der Einwirkung von Alkoholaten werden unter Addition ohne Halogenabspaltung die  $\alpha,\beta$ -Dichlor-vinyläther erhalten, die schon früher aus 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan oder aus Trichloräthylen durch Einwirkung von Natriumäthylat-Lösung dargestellt worden waren<sup>3)</sup>.

Natriummalonester reagiert mit dem Dichloracetylen lebhaft unter Bildung der Natriumverbindung eines Chloräthylen-bis-malonesters, die in Äther mit brauner Farbe löslich ist.

<sup>1)</sup> Ssabanejew, A. 178, 125 [1875]; Ruggli u. Marszak, Helv. chim. Acta 11, 180 [1928].

<sup>2)</sup> Analyse des Perchlorats: 5.7 mg Sbst.: 4.6 mg AgCl.

$\text{C}_2[\text{N}(\text{CH}_2)_2]_2[\text{ClO}_4]_2$ . Ber. Cl 20.80. Gef. Cl 19.97.

<sup>3)</sup> Geuther u. Broekhoff, Journ. prakt. Chem. [2] 7, 112 [1873].

Das zum Vergleich mituntersuchte Monochloracetylen erwies sich bei allen Reaktionen als wesentlich reaktionsträger. Ebenso wie auch Phenylchloracetylen reagiert das Monochloracetylen in Ätherlösung, in der es ebenfalls vor Autoxydation geschützt ist, nicht mit Ammoniak in der Kälte, dagegen leicht mit Diäthylamin. Das dabei erhaltene Diäthylformamid hat sich durch Autoxydation eines nicht isolierten Zwischenproduktes gebildet.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Amino-amidine.

In die mit wenig Äther verd. Lösung von Butyl- oder Isobutylamin läßt man langsam eine Lösung von Dichloracetylen in Äther zutropfen. Sobald auf 5 Mol. des Amins 1 Mol. Dichloracetylen zugegeben ist, ist die Reaktion beendet; es wurde aber darüber hinaus ein Überschuß des primären Amins angewandt. Nach beendeter Umsetzung wird das gebildete Hydrochlorid durch Zusatz von Wasser und überschüssigem Alkali zerlegt und das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen mit festem Ätzkali durch Abdampfen, zuletzt im Vak., von Lösungsmittel und Amin befreit. Nur das Amino-amidin aus Isobutylamin ließ sich einigermaßen unzersetzt im Vak. destillieren, wobei es den Sdp.<sub>16</sub> 150° zeigte.

3.150 mg Sbst.: 0.4934 ccm N (27°, 724 mm).

$C_{14}H_{31}N_3$ . Ber. N 17.41. Gef. N 16.98.

Die Amino-amidine sind in Wasser nur wenig löslich, leicht in Säuren.

#### Chlor-bis-[diäthyl-amino]-äthylen.

In 100 g Diäthylamin läßt man sehr langsam unter Rühren und Rückflußkühlung eine Lösung von Dichloracetylen in Äther zutropfen, bis auf 3 Mol. Diäthylamin 1 Mol. Dichloracetylen zugegeben ist. Unter starker Erwärmung scheidet sich Diäthylaminohydrochlorid ab. Zur Vollendung der Reaktion wird noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, bis zur völligen Abscheidung des Hydrochlorids mit Äther verdünnt und nach dem Absaugen des Hydrochlorids und Eindampfen der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.<sub>13</sub> 101—102°.

3.109 mg Sbst.: 0.372 ccm N (22°, 745 mm). — 210.9 mg Sbst.: 144.8 mg AgCl.

$C_{10}H_{21}N_2Cl$ . Ber. N 13.66, Cl 17.29. Gef. N 13.57, Cl 16.99.

#### Einwirkung von Dichloracetylen auf Natriummalonester.

9.2 g Natriumdraht werden unter absol. Äther mit 66 g Malonsäurediäthylester zur Umsetzung gebracht. Zu dem entstandenen Brei der Natriumverbindung läßt man von Zeit zu Zeit eine Lösung von Dichloracetylen in Äther zufließen, wobei unter Aufsieden des Äthers Reaktion eintritt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb. Schließlich geht das Reaktionsprodukt, die Natriumverbindung des Chloräthylen-bis-malonesters, mit tief brauner Farbe in Lösung, während sich Natriumchlorid ausscheidet. Nachdem auch ein kleiner Überschuß von Dichloracetylen beim Erwärmen nicht mehr in Reaktion getreten ist, wird mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt, wobei sich die dunkelbraune Farbe aufhellt. Die Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdampfen ein bei 150°/0.09 mm siedendes Reaktionsprodukt. Bei einer späteren Wiederholung wurde von A. Widmann ein

Sdp.<sub>0.28</sub> 173° beobachtet. Wie letzterer festgestellt hat<sup>4)</sup>, ist das Reaktionsprodukt nicht einheitlich, es enthält neben dem Chloräthylen-bis-malonester wechselnde Mengen seines Hydrierungsproduktes. Chlorwasserstoff ließ sich aus dem Reaktionsprodukt weder durch alkohol. Kalilauge noch durch Erhitzen mit Chinolin abspalten.

0.1703, 0.1438 g Sbst.: 0.0654, 0.0546 g AgCl (Dittus). — 22.09 mg Sbst.: 41.09 mg CO<sub>2</sub>, 12.67 mg H<sub>2</sub>O. — 0.6321 g Sbst. in 17.2533 g Benzol: Δ = 0.519°. — 0.2460 g Sbst.: 16 ccm Methan (Widmann, nach Zerewittinoff).

C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> Cl.	Ber. C 50.73, H 6.12, Cl 9.36,	Mol.-Gew. 378.8.
C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> O <sub>8</sub> Cl.	Ber. „ 50.47, „ 6.62, „ 9.31,	„ 380.7.
	Gef. „ 50.70, „ 6.42, Cl 9.56, 9.39,	„ 353.

Ber. für 1 akt. Wasserstoffatom 14.6 ccm Methan.

### Einwirkung von Dichloracetylen auf Natrium-äthylmalonsäureester<sup>5)</sup>.

Da die Natriumverbindung des Äthylmalonsäurediäthylesters in Äther löslich ist, läßt sich der Reaktionsverlauf besser lenken als bei der in Äther unlöslichen Natriumverbindung des Malonesters.

94 g Äthylmalonsäurediäthylester werden in trockenem Äther durch Natriumdraht in die Natriumverbindung verwandelt. Zu ihrer Lösung fügt man unter Umrühren langsam den 4-fachen Überschuß von Dichloracetylen (190 g) in Form seiner konz. Ätherlösung. Es tritt dabei so starke Erwärmung ein, daß der Äther zum Sieden kommt, die Lösung färbt sich allmählich unter Ausscheidung von Natriumchlorid (28 g anstatt der ber. 29 g) braun. Zur Beendigung wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei auch das zuerst kolloidal in Lösung gebliebene Natriumchlorid ausfällt. Bei der Vakuumdestillation wurden 3 Fraktionen erhalten: 10 g, Sdp.<sub>743</sub> 128°, 46 g, Sdp.<sub>14</sub> 133°, 27 g, Sdp.<sub>0.24</sub> 143°.

Die Mittelfraktion ist der Chloracetylen-äthylmalonester Cl.C:C.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Seine Menge nimmt zu, wenn der Überschuß an Dichloracetylen weiter erhöht wird, am zweckmäßigsten für seine Darstellung dürfte das Eintragen der Natriumverbindung in einen großen Überschuß einer äther. Dichloracetylen-Lösung unter starker Kühlung sein. Umgekehrt nimmt die Menge der höchstsiedenden Fraktion, des *symm.* Chloräthylen-bis-[äthylmalonesters] (CO<sub>2</sub>.R)<sub>2</sub>.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH:CCl.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).(CO<sub>2</sub>.R)<sub>2</sub> bei der Verringerung der Dichloracetylenmenge zu. Der Vorlauf besteht aus einem Gemisch von 80% α-Methyl-buttersäureester mit 20% α-Chlorvinyl-buttersäureester.

### 1-Chlor-acetylen-äthylmalonester-(2).

Der Ester bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmen Ester-Geruch, die sehr rasch Jod-Lösung entfärbt. Mit Palladium-Tierkohle als Katalysator läßt sie sich in kürzester Zeit hydrieren.

18.02 mg Sbst.: 10.51 mg AgCl. — 30.57 mg Sbst.: 15.06 ccm n<sub>60</sub>-Thiosulfat (Äthoxyl-Bestimmung nach Vieböck und Brecher).

n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.45302, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.11265.

C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> Cl.	Ber. Cl 14.41, OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 36.6, Mol.-Refr. 59.17.
	Gef. „ 14.42, „ 37.0, „ 59.89.

<sup>4)</sup> Dissertat. Stuttgart 1938, S. 18.

<sup>5)</sup> A. Widmann, Dissertat. Stuttgart 1938, S. 19 usw.

1.79 g wurden in wenig Methanol gelöst und unter Zusatz von Palladium-Tierkohle mit Wasserstoff abgesättigt. Es wurden 466 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich 489 für die Hydrierung der 3-fachen Bindung unter Abspaltung des Chloratoms als Chlorwasserstoff berechnen. Das hydrierte Produkt erwies sich als Diäthylmalonsäurediäthylester; er wurde zur Identifizierung weiterhin in Veronal überführt und dann durch Mischprobe mit diesem als identisch erkannt.

Beim Erwärmen des Chloracetylen-äthylmalonesters mit 3 Mol. Diäthylamin auf dem Wasserbad werden unter Abspaltung des Chlors als Diäthylaminhydrochlorid 2 Mol. Diäthylamin an die 3-fache Bindung addiert. Die erhaltene Base, Sdp.<sub>0,35</sub> 135°, ist ein gelbes Öl von nicotinartigem Geruch. Sie addiert leicht Brom, läßt sich aber nicht hydrieren. In verd. Säuren ist sie leicht löslich, ein kristallisiertes Salz konnte jedoch nicht erhalten werden.

0.352 mg Subst.: 0.66 ccm N (21°, 732 mm). -- 0.3416 g Subst. in 11.45 g Benzol:  $\Delta$  : 0.495°; 62.22 mg Subst.: 20.4 ccm  $n_{D_{60}}$ -Thiosulfat (Vieböck und Brecher).

$C_{19}H_{36}O_4N_2$ . Ber. N 7.82,  $OC_2H_5$  25.1, Mol.-Gew. 358.  
Gef. „ 7.82, „ 24.6, „ 363.

#### Chloräthylen-bis-malonester.

Der Ester ist ein gelbes, fast geruchloses, dickes Öl, das kräftig Brom addiert. 4.3 g nahmen bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle 260 ccm Wasserstoff auf. Für die Hydrierung unter Chlorwasserstoffabspaltung berechnen sich 264 ccm.

47.03 mg Subst.: 94.11 mg  $CO_2$ , 29.97 mg  $H_2O$ . -- 36.29 mg Subst.: 12.22 mg  $AgCl$ .

$C_{16}H_{23}O_4Cl$ . Ber. C 55.2, H 7.13, Cl 8.17.  
Gef. „ 55.16, „ 7.13, „ 8.33.

### 10. Erwin Ott, Georg Dittus\*) und Helmut Weißenburger\*\*): Über das Dichloracetylen, V. Mittel.: Einwirkung von Mono- und Dichloracetylen auf Amine.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule in Stuttgart.]  
(Eingegangen am 28. September 1942.)

In der voranstehenden Mitteilung IV wurde mitgeteilt, daß das Dichloracetylen in heftiger Reaktion mit Ammoniak und Aminen in Reaktion tritt. Mit Ammoniak wird bei sehr glattem Umsatz Chloracetonitril erhalten, mit primären Aminen entstanden ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten Aminoamidine. In der Mitteilung III wurde bereits erwähnt, daß auch sekundäre aliphatische Amine mit ähnlicher Heftigkeit wie mit Säurechloriden mit Dichloracetylen in Reaktion treten; bei dieser Umsetzung werden je nach den Reaktionsbedingungen Reaktionsprodukte erhalten, in denen entweder ein oder zwei Aminreste eingetreten sind. Das primäre Produkt erwies sich als einfaches Additionsprodukt, hat also die Formel des 1.2-Dichlor, 1-diäthylamino-äthylens. Bei weiterer Einwirkung tritt ein zweites Molekül des

\*) Dissertat. Stuttgart 1939 (ausgeführt 1935).

\*\*\*) Über die Einwirkung von Mono- und Dichloracetylen auf Amine und Phenylhydrazin, Dissertat. Stuttgart 1939.