

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._{0,35} 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 Sbst.: 0.66 ccm N (21°, 732 mm). -- 0.3416 g Sbst. in 11.45 g Benzol: Δ : 0.495°; 62.22 mg Sbst.: 20.4 ccm $n_{D^{20}}$ -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 Sbst.: 94.11 mg CO_2 , 29.97 mg H_2O . -- 36.29 mg Sbst.: 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.

Amins unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ein, und zwar erfolgt der Eintritt bemerkenswerterweise asymmetrisch, also unter Bildung des 1.1-Bis-[diäthyl-amino]-2-chlor-äthylens. Dieses liefert bei der Ozonspaltung den Tetra-äthylharnstoff, wodurch der asymmetrische Eintritt der beiden Diäthylaminogruppen in das Molekül des Dichloracetylens erwiesen ist. Neben diesen beiden relativ recht beständigen, im Vak. unzersetzt destillierenden Reaktionsprodukten hat der eine von uns (G. Dittus) ein sehr merkwürdiges Reaktionsprodukt von äußerster Reaktionsfähigkeit und Unbeständigkeit beobachtet. Dieses interessante Umsetzungsprodukt wird erhalten, wenn man Diäthylamin in einer Wasserstoffatmosphäre sehr langsam und unter Kühlung in einen großen Überschuß einer konz. Lösung des Dichloracetylens in Äther eintropfen läßt. Es bildet sich eine zunächst farblose Verbindung, die an der Luft stark raucht und sich dabei schnell unter Erwärmung und sofortiger Gelb-, dann Braunfärbung autoxydiert. Auch mit Wasser, Methyl- und Äthylalkohol reagiert die Verbindung, häufig explosionsartig, ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute von Augen und Nase heftig. Vermutlich handelt es sich bei dieser interessanten Verbindung, deren Reindarstellung wegen ihrer großen Zersetzlichkeit bisher nicht gelang, um das 1-Chlor-2-diäthylaminoacetylen.

Zum Vergleich mit diesem Verhalten des Dichloracetylens gegenüber Aminen wurde auch das Monochloracetylen herangezogen, das ja bekanntlich gegenüber Luft ebenfalls autoxydabel und selbstentzündlich ist. Gegenüber Aminen erweist es sich als ganz bedeutend reaktionsträger als das Dichloracetylen. Weder das Monochlor- noch das Chlorphenylacetylen ließ sich mit Ammoniak zur Umsetzung bringen. Dagegen reagiert das Monochloracetylen langsam mit Diäthylamin, wobei unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls Diäthylformamid als Reaktionsprodukt erhalten wurde, Während die Ätherlösung des Dichloracetylens mit Anilin langsam unter glatter Bildung des Amino-amidins in Reaktion tritt, kann das Monochloracetylen erst bei 150° bis 160° mit Anilin in Reaktion gebracht werden. Es bildet sich dabei neben Anilinhydrochlorid Indol.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Dichlor-1-diäthylamino-äthylen.

Zu einer Mischung von 73 g Diäthylamin mit 50 ccm trockenem Äther, die sich in einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Kolben befindet, werden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz langsam 163 g Dichloracetylen-Äther-Lösung mit einem Gehalt (Bestimmung vergl. III. Mitteilung) von 58 g Dichloracetylen in 100 ccm zugetropf.

Nachdem sich bei dauerndem Rühren die Reaktionsmischung allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt hat, wird von ausgeschiedenem Diäthylaminhydrochlorid abfiltriert und die Hauptmenge des Äthers abdestilliert, wobei schon etwas Reaktionsprodukt mit übergeht. Die anschließende Vakuumdestillation muß möglichst schnell und unter raschem Wechsel der Vorlagen vor sich gehen, der durch die Siedecapillare durchgesaugte Luftstrom wird durch Chlorcalcium und Phosphorperoxyd getrocknet. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen gelingt es nicht immer, die gesamte Substanz zu gewinnen. Beginnende Zersetzung ist am Auftreten einer gelben, sehr dickflüssigen Substanz in den oberen Teilen des Fraktionierkolbens und im Kühl-

rohr zu bemerken. Es ist wahrscheinlich, daß diese Zersetzungerscheinungen durch die Beimengung des in der Einleitung erwähnten zersetzlichen Diäthylaminochloracetylen bewirkt werden. Das beim Sdp.₁₃ 79—82° übergehende 1.2-Dichlor-1-diäthylamino-äthylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakterischem, an Meerrettich erinnerndem Geruch. Seine Dämpfe wirken sehr stark auf die Nasen- und Augenschleimhäute und zwar wesentlich stärker als das durch Hydrolyse aus ihm entstehende Chlor-essigsäurediäthylamid. An der Luft zersetzt es sich sehr rasch unter Gelbfärbung, die allmählich in Braunfärbung übergeht. Unter trockenem Kohlendioxyd und in äther. Lösung ist es einige Zeit haltbar.

107.01, 93.27 mg Sbst.: 181.26, 157.93 mg AgCl.

C₈H₁₁NCl₂. Ber. Cl 42.23. Gef. Cl 41.9, 41.88.

Zur Durchführung der die angenommene Konstitution stützenden Hydrolyse wurden zu einer auf 40° erwärmten Aufschlammung von 20 g Natriumbicarbonat in 150 ccm Wasser tropfenweise 50 g Dichlordiäthylaminoäthylen zugegeben. Das gebildete Chlor-essigsäure-diäthylamid wurde durch Ausäthern gewonnen und durch Destillation im Vak. (Sdp.₁₂ 108°) in einer Ausbeute von 34,2 g (77% d. Th.) rein erhalten. Durch Analyse und Vergleich mit einem aus Chloracetylchlorid dargestellten Präparat, endlich durch Umsetzung mit Natriumphenolat zu dem bei 35.5° schmelzenden Phenoxy-essigsäurediäthylamid wurde die Konstitution des erhaltenen Chlor-essigsäurediäthylamids sichergestellt.

Ein weiterer Konstitutionsnachweis für das 1.2-Dichlor-1-diäthylamino-äthylen wurde durch die äußerst glatt verlaufende Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid erbracht, wobei in einer Ausbeute von 92.6% d. Th. ω-Chlor-acetophenon erhalten wurde.

1.1-Bis-diäthylamino-2-chlor-äthylen.

255 g Diäthylamin in 250 ccm trockenem Äther werden unter Rühren und Wasserkühlung mit 165 g einer Lösung von Dichloracetylen in Äther (Gehalt 58 g in 100 ccm) durch allmähliches Zutropfen vermischt. Nach beendetem Zusatz wurde noch kurze Zeit gerührt und dann über Nacht verschlossen stehen gelassen. Alsdann wurde vom Diäthylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat im Autoklaven 9 Stdn. auf 95—100° erhitzt. Das erneut gebildete Hydrochlorid wurde wieder abgesaugt und das Filtrat nach dem Abdampfen des Äthers der Destillation im Hochvak. unterworfen. Beim Sdp._{0.2} 58—62° gingen 158 g (78% d. Th.) als farblose, ölige Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch über. Beim Aufbewahren verfärbt sich die Verbindung bald etwas, sie wird schließlich trübe, scheidet allmählich an den Gefäßwänden und Boden braunrote Tropfen ab und nimmt dann einen widerlichen pyridinartigen Geruch an (Weißenburger**).

Dieselbe Verbindung ist (ohne Erhitzung im Autoklaven) schon früher von G. Dittus*) erhalten worden: Sdp.₁₃ wurde bei 101—102° gefunden und folgende Analysen ausgeführt:

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

C₁₀H₂₁N₂Cl. Ber. N 13.66, Cl 17.29. Gef. N 13.57, Cl 16.99.

Zum Nachweis der Konstitution, insbesondere des asymmetrischen Baus der Verbindung, hat der eine von uns (W.) die Ozonspaltung durchgeführt:

10 g 1.1-Bis-[diäthyl-amino]-2-chlor-äthylen wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 9 Stdn. mit Ozon behandelt. Nach vorsichtigem Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vak. wurde das dickflüssige Ozonid am Rückflußkühler 6 Stdn. mit 50 ccm Wasser erhitzt. Um aus der entstandenen Lösung des Tetraäthylharnstoffs diesen aus seinem Hydrochlorid in Freiheit zu setzen, wurde mit 30 ccm einer 30-proz. Natronlauge alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Öl abgehoben und die rückständige Lösung ausgeäthert. Durch Eindampfen der Ätherlösung und 2-malige Fraktionierung im Vak. wurden 2.9 g (33.7% d. Th.) Tetraäthylharnstoff vom Sdp.₁₂ 94—95° erhalten. Das aus ihm dargestellte Platinsalz hatte den Schmp. 133° und gab mit einem zum Vergleich aus synthetischem Tetraäthylharnstoff hergestellten Platinsalz vom Schmp. 134° keine Schmelzpunktserniedrigung.

Durch Erhitzen des 1.1-Bis-[diäthyl-amino]-2-chlor-äthylens mit Diäthylamin und konz. Kalilauge wird Diäthylaminoessigsäure-diäthylamid vom Sdp.₁₅ 119—120° erhalten, durch Umsetzung mit Natriumphenolat in einer Ausbeute von 51% d. Th. das 1.1-Bis-[diäthyl-amino]-2-phenoxy-äthylen vom Sdp._{0,5} 113° gewonnen, das durch Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung charakterisiert wurde (W.). Beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad geht es in Phenoxyessigsäure-diäthylamid über, das beim Sdp._{0,3} 114° übergeht und alsdann krystallisiert (Schmp. 35.5—36°).

Monochloracetylen.

Umsetzung mit Diäthylamin zum Diäthylformamid (Dittus).

Durch eine auf 2 Waschflaschen verteilte Lösung von 50 g Diäthylamin in Äther wird das aus 50 g Dichloräthylen vom Sdp. 60° durch Eintropfen in eine Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Alkohol, die auf dem Wasserbad erwärmt wird, entwickelte Monochloracetylen geleitet, wobei sich allmählich Diäthylaminhydrochlorid abscheidet. Nachdem alles Dichloräthylen eingetropft ist, wird noch geraume Zeit Wasserstoff durch die Apparatur geleitet, damit sämtliches Chloracetylen in die Waschflaschen übergetrieben wird¹⁾. Am folgenden Tag wird die Ätherlösung der beiden Waschflaschen noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Als dann wird zur völligen Abscheidung des Diäthylaminhydrochlorids mit Äther verdünnt, das Filtrat eingedampft und im Vak. destilliert. Das gebildete Diäthylformamid hat den Sdp.₁₄ 66—67°, Sdp.₁₉ 73°. Es wurde durch Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol identifiziert.

Indol aus Monochloracetylen und Anilin (W.).

Das aus 150 g Dichloräthylen, wie oben beschrieben, entwickelte Monochloracetylen wurde durch 100 g auf 150—160° erhitztes Anilin geleitet. Den Abschluß der Apparatur gegen die Atmosphäre bildete eine mit Äther gefüllte Waschflasche, da Äther die Autoxydation des Monochloracetylen in analoger Weise wie beim Dichloracetylen verhindert. Auch nach beendeter Entwicklung wurde zur Vermeidung von Explosionen beim Auseinandernehmen der Apparatur in den Entwicklungskolben für das Monochloracetylen Äther einfließen gelassen. Trotz der langen Reaktionsdauer und der hohen Temperatur wurden beim Zusatz von Äther zu dem braun gewordenen

¹⁾ Vergl. K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, B. 42, 4233—4234 [1909].

Reaktionsprodukt nur 6.8 g Anilinhydrochlorid abgeschieden, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, die obere Schicht abgetrennt und der wäßr. Rückstand noch 2-mal ausgeäthert. Der Rückstand vom Ätherextrakt wurde im Vak. destilliert. Zunächst ging das nicht umgesetzte Anilin (84 g) über, dann kamen 2.7 g Indol, das zur Reinigung in sein Pikrat übergeführt und aus diesem wieder durch Alkali in Freiheit gesetzt wurde. Nach nochmaliger Wasserdampf- und Vakuumdestillation hatte es den Schmp. 49.5—50° und gab mit käuflichem Indol vom Schmp. 51° keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur weiteren Identifizierung wurden Fichtenspanreaktion und die bekannten Reaktionen mit Salpetersäure-Natriumnitrit, Formalinschwefelsäure, Nitroprussidnatrium und Vanillin-Salzsäure herangezogen.

II. Erwin Ott und Walter Bossaller†: Über das Dichloracetylen, VI. Mitteil.: Reaktionen des Dichloracetylens mit Organomagnesiumverbindungen, Diazoessigester und Stickstoffdioxyd.

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

Dr.-Ing. Walter Bossaller ist am 24. Juni 1942 als Pionieroffizier im Kampf gegen den Bolschewismus gefallen. Seine im November 1938 angenommene, nur im Manuskript vorliegende Dissertation, deren wesentlichster Inhalt in dieser gemeinsamen Arbeit zusammengestellt ist, war das Ergebnis einer mühevollen und gefährlichen Untersuchung, da sich die niederen aliphatischen Alkylchloracetylene als anscheinend sehr giftige Verbindungen erwiesen haben. Im Verlauf der Untersuchung traten sehr lang anhaltende Störungen des motorischen Nervensystems auf, die sich in einer wochenlang anhaltenden Schwäche in den Beinen, die für einige Zeit das Gehen überhaupt unmöglich machte, zu erkennen gab. Daneben traten vorübergehende Lähmungerscheinungen der Sehnerven auf. Während und nach Vollendung seiner Untersuchung war Dr. Bossaller als Unterrichtsassistent im Institut tätig, $\frac{1}{2}$ Jahr vor Kriegsausbruch trat er als Chemiker in das Consort. f. Elektrochem. Industrie A. Wacker in München ein. Seit Kriegsbeginn stand Dr. Bossaller, der schon vor der Wiedereinführung der allgemeinen Wehrpflicht freiwillig ein Jahr in der Reichswehr gedient hatte, an der Front. Als ein sehr kenntnisreicher Chemiker, als äußerst geschickter und mutiger Experimentator, aber auch als lauterer und vornehmer Charakter bleibt er seinen Kameraden und Freunden in unvergeßlicher Erinnerung.

Die in den vorangehenden Abhandlungen immer wieder hervorgehobene sehr große Reaktionsfähigkeit des Dichloracetylens ließ eine glatte Addition an Organomagnesiumverbindungen voraussehen. Diese Vermutung wurde bereits durch den ersten Versuch bestätigt. Während Acetylene mit Wasserstoffatomen an der 3-fachen Bindung wie alle Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unter Bildung des der Organomagnesiumverbindung zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffs reagieren, wird das Anlagerungsprodukt der Organomagnesiumverbindungen an das Dichloracetylen bei der üblichen Aufarbeitung mit Wasser in Magnesiumhalogenid und Alkyl- oder Aryl-(1)—2-chlor-acetylen zerlegt. Da die Ausbeuten sehr befriedigende sind,