

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,

liegt ein allgemeines Verfahren zur Darstellung dieser bisher nur auf Umwegen zugänglichen Körperklasse vor. Ein Ersatz auch des zweiten Chloratoms wurde bei diesen Reaktionen des Dichloracetylens nicht beobachtet, die Reaktion bleibt stets bei der Bildung der substituierten Chloracetylene stehen.

Zum weiteren Vergleich des Dichloracetylens mit anderen Acetylenverbindungen wurde die Addition an aliphatische Diazoverbindungen untersucht. Während mit Diazomethan zwar langsame Reaktion zu beobachten war, aber kein erfreuliches Reaktionsprodukt zu isolieren war, konnte bei der Anlagerung von Diazoessigester ein schön krystallisierendes, gelbes Additionsprodukt vom Schnmp. 81° erhalten werden, das sich bei der Analyse als ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol. Diazoessigester an 1 Mol. Dichloracetylen erwies. Seine Konstitution, die im einzelnen nicht untersucht wurde, läßt erkennen, daß sich das Dichloracetylen auch bei dieser Reaktion ganz anders als andere Acetylene verhält, die sich bei Umsetzung mit Diazoverbindungen bekanntlich im Mol.-Verhältnis 1:1 zu Pyrazolen vereinigen.

Ebenso verschieden verhielt sich das Dichloracetylen bei der Anlagerung von Stickstoffdioxid. Während Tolan, Phenylacetylen und andere Acetylene 2 Mol. Stickstoffdioxid unter Bildung der Dinitroäthylene addieren, lieferte das Dichloracetylen bei der Addition von Stickstoffdioxid in guter Ausbeute das 1.2-Dichlor—1-nitro-äthylen. Da die Addition auch bei sorgfältigstem Ausschluß von Wasser denselben Verlauf nahm, muß das Wasserstoffatom der addierten Salpetrigen Säure dem Äther entstammen (die Addition wurde mit der Ätherlösung des Dichloracetylens vorgenommen). Für die Beteiligung des Äthers spricht die im Vorlauf vom Reaktionsprodukt nachgewiesene Bildung von Äthylnitrat und Äthylnitrit. Das durch die Addition dargestellte 1.2-Dichlor—2-nitro-äthylen ließ sich katalytisch unter Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge zum Äthylamin reduzieren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Alkyl- und Arylchloracetylene.

Neben dem schon bekannten Phenylchloracetylen, für dessen präparative Darstellung aber das aufgefundene Verfahren bei einer Ausbeute von 70% d. Th. der weitaus bequemste Weg ist, wurden das *p*-Anisyl-, das *p*-Tolyl-, Cyclohexyl- und das Dodecyl-chloracetylen, letzteres als einziger rein erhaltener Vertreter der aliphatischen Chloracetylene dargestellt, da die Untersuchung der niederen Alkylchloracetylene wegen der bereits erwähnten sehr giftigen Eigenschaften aus gesundheitlichen Gründen abgebrochen werden mußte. Sehr wichtig ist es, daß nach der Zersetzung der Additionsprodukte der Organomagnesiumverbindungen mit Säuren vor der weiteren Reinigung durch Destillation alle Spuren von Mineralsäuren auf das allersorgfältigste wieder entfernt werden müssen, da sie sonst bei der nachfolgenden Destillation zu einer spontanen Polymerisation unter Verharzung führen. Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist die völlige Trocknung der Ätherlösung des Dichloracetylens. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß man diese Trocknung durch Einpressen von Natriumdraht vornehmen kann. Auch bei den konzentrierten Ätherlösungen des Dichloracetylens erwies sich dieses Verfahren als völlig gefahrlos. Beim Stehenlassen der zu trocknenden Lösungen über Natriumdraht tritt zwar eine Bräunung ein, und am Natrium scheidet sich eine unlösliche, braune, krümlige Masse ab. Destilliert man aber die davon

abgegossenen Lösungen, so bleiben sie nunmehr bei erneutem Einpressen von Natriumdraht auch bei tagelangem Stehen völlig klar, indem das Natrium nunmehr nur äußerst langsam verändert wird.

Beim Zutropfen der so getrockneten Lösungen des Dichloracetylen in Äther zu den Lösungen der Organomagnesiumverbindungen tritt in ganz normaler Weise lebhaftere Reaktion unter starker Erwärmung auf. Das Additionsprodukt scheidet sich in der Regel als schweres, nach dem Erkalten erstarrendes Öl ab, das wie üblich mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure zerlegt wird. Nach dieser Behandlung wird die erhaltene Ätherlösung des Reaktionsproduktes zur Entfernung der Mineralsäure mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt und schließlich eine Zeitlang mit festem Bicarbonat behandelt. Erst dann wird sie nach dem Abdampfen des Äthers im Vak. destilliert.

Phenyl-chlor-acetylen: Ausb. 70% d. Theorie. Sdp.₁₅ 72°.

1-*p*-Anisyl-2-chlor-acetylen: Ausb. 52% d. Theorie. Sdp._{0.15} 80°. Bei seiner Darstellung ist auf besonders sorgfältige Entfernung aller Säurespuren und Vermeidung plötzlicher Druckbelastung bei der Hochvakuumdestillation zu achten, da sich die Verbindung als überaus leicht spontan polymerisierbar erweist. Das Anisylchloracetylen ist eine gelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

18.27 mg Sbst.: 15.96 mg AgCl. --- 0.8719 g Sbst. nehmen bei der katalyt. Hydrierung 395 ccm H₂ (18°, 742 mm) auf.

C₉H₇OCl. Ber. Cl 21.3, 3H₂ 350 ccm (0°, 760 mm).

Gef. „ 21.61, „ 355 ccm (0°, 760 mm).

1-*p*-Tolyl-2-chlor-acetylen: Ausb. 52% d. Theorie. Sdp.₁₅ 80°.

23.88 mg Sbst.: 22.47 mg AgCl.

C₉H₇Cl. Ber. Cl 23.58. Gef. Cl 23.27.

1-Cyclohexyl-2-chlor-2-acetylen: Sdp.₁₅ 115°. Ausb. 48% d. Theorie.

17.47 mg Sbst. gaben 17.74 mg AgCl.

C₈H₁₁Cl. Ber. Cl 24.92. Gef. Cl 25.10.

1-Dodecyl-2-chlor-acetylen: Ausb. 40% d. Theorie. Sdp.₂₀ 108° bis 112°.

24.69 mg Sbst.: 15.73 mg AgCl. --- 0.1834, 0.3453, 0.4761 g Sbst. in 18.83, 18.83, 18.83 g Benzol: Δ = 0.227°, 0.438°, 0.596°. -- 0.5403 g Sbst. nahmen bei der katalyt. Hydrierung 185 ccm H₂ (19°, 740 mm) auf.

C₁₄H₂₆Cl. Ber. Cl 15.54, Mol.-Gew. 222, 3H₂ 162 ccm (0°, 760 mm).

Gef. „ 15.75, „ 224, 219, 222, „ 165 „ (0°, 760 mm).

Addition von Diazoessigester an Dichloracetylen.

Eine äther. Lösung, die 60 g Dichloracetylen enthält, wird mit 40 g Diazoessigester vermischt. Es tritt meist eine geringe bald beendete Stic¹-stoffentwicklung ein. Da Erwärmen die Addition nicht merklich, die Reaktion zwischen Dichloracetylen und Äther aber sehr stark beschleunigt, läßt man 8 Tage ohne Erwärmung stehen. Die Addition ist noch unvollständig. Mit dem Äther destilliert unverändertes Dichloracetylen über, und auch die Hälfte des angewandten Diazoessigesters kann bei der anschließenden Vakuumdestillation zurückgewonnen werden. Als Rückstand bleibt alsdann eine bräunliche, zähe Substanz, die nach dem Erkalten teilweise krystallisiert.

Beim Sdp._{0,2} 118—120° gehen 20 g einer schwach gelben Flüssigkeit über, die allmählich völlig kristallisiert. Schmp. 81°. Das Additionsprodukt besitzt einen schwachen, fruchtartigen Geruch und ist sehr leicht in organischen Lösungsmitteln löslich.

4.840 mg Sbst.: 6.465 mg CO₂, 1.450 mg H₂O. — 58.40 mg Sbst.: 51.23 mg AgCl.

C₁₀H₁₂O₄N₄Cl. Ber. C 37,0, H 3,70, Cl 21,92.

Gef. „ 36,5, „ 3,35, „ 21,71.

Addition von Stickstoffdioxid an Dichloracetylen.

In eine mit Natriumdraht getrocknete Lösung von Dichloracetylen, das im Überschuß gehalten wird, leitet man unter Eiskühlung einen langsamen Strom von NO₂ ein, das mit Calciumnitrat getrocknet wurde. Unter starker Erwärmung färbt sich die Lösung grünlich. Nach beendetem Einleiten läßt man einige Zeit in der Kälte stehen, erwärmt dann 1 Stde. am Rückflußkühler und destilliert den Äther ab. Nach einem geringen Vorlauf, hauptsächlich Äthylnitrat und -nitrit, destilliert man das Reaktionsprodukt im Vakuum. Es zeigt den Sdp.₁₅ 54—55°. Im Destillationsrückstand bleibt nur eine geringe Menge eines zähen Öles, das beim Versuch einer Destillation im Vak. verharzte.

Das Dichlornitroäthylen ist eine gelbe, sehr stark tränenreizende Verbindung, die auf der Haut eine Rotfärbung hervorruft.

3.906 mg Sbst.: 0.438 ccm N (24°, 734 mm). — 37.91 mg Sbst. gaben 76.31 mg AgCl. — 0.1544, 0.4247 g Sbst. in 13.89, 13.89 g Benzol: Δ = 0.416°, 1.151°. — 0.7482 g Sbst. in Methanol nahmen in Ggw. von Palladium-Tierkohle 769 ccm H₂ (21°, 745 mm = 698 ccm H₂ (0°, 760 mm) auf.

C₂HO₂NCl₂. Ber. N 9,8, Cl 50,0, Mol.-Gew. 142, H 708 ccm (0°, 760 mm), Gef. „ 9,93, „ 49,79, „ 136,8, 137,0, „ 698 „ (0°, 760 mm).

Beim Eindampfen scheidet die Lösung des Reduktionsproduktes ein kristallines Hydrochlorid einer Base ab, das mit Alkali Amingeruch erzeugt. Durch sein bei 165° schmelzendes Pikrat wurde die entstandene Base als Äthylamin identifiziert.

Beim Zusatz von Alkalien wird das Dichlornitroäthylen polymerisiert, beim Zusatz von Anilin in Äther wird ein Chloratom durch den Anilinrest ersetzt: Zu 7.1 g Dichlornitroäthylen läßt man in äther. Lösung langsam in der Kälte 9.3 g Anilin zutropfen. Die Lösung erwärmt sich dabei unter Gelbfärbung und unter Abscheidung von Anilinhydrochlorid. Nach Beendigung der Zugabe des Anilins wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und alsdann vom Anilinsalz abfiltriert. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das gelbe Phenylamino-nitrochloräthylen ab. Das abfiltrierte Anilinsalz liefert ebenfalls beim Auflösen in Methanol und Verdünnung mit Wasser noch etwas derselben Verbindung. Die Ausbeute betrug 11 g, die Verbindung zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmp. 143°. Sie löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, in Wasser nur sehr wenig.

4.210 mg Sbst.: 7.455 mg CO₂, 1.390 mg H₂O. — 7.100 mg Sbst.: 5.120 mg AgCl. — 0.2081 g Sbst. nahmen bei der katalyt. Hydrierung mit Palladium-Tierkohle 144 ccm H₂ (16°, 741 mm) auf.

C₈H₇O₂N₂Cl. Ber. C 48,36, H 3,52, Cl 17,88, 5H₂ 117 ccm (0°, 760 mm).

Gef. „ 48,29, „ 3,69, „ 17,84, 5H₂ 122 „ (0°, 760 „).