

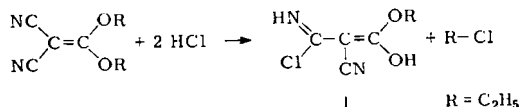
ECKHARD ALLENSTEIN und PETER QUIS¹⁾

Umsetzungsprodukte von Dicyanketendialkylacetalen und 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylenen mit Halogenwasserstoff

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 31. Oktober 1962)

Während den Umsetzungsprodukten von Dicyanketendialkylacetalen mit Halogenwasserstoff früher²⁾ die Imidchloridform I zugeschrieben wurde, gelingt durch Auswertung des 1500–1800/cm-Bereichs der IR-Spektren der Reaktionsprodukte mit HCl und DCl der Nachweis, daß sich 1-Cyan-2-amino-2-chloracrylsäureester II bilden. 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylene addieren zwei Moll. Halogenwasserstoff. Über die IR-Spektren der Addukte von HBr und DBr an das 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylene wird nachgewiesen, daß die Addition nur an einer Cyangruppe unter Bildung von Immoniumhalogenid-halogeniden der Form IX erfolgt.

Im nachfolgenden werden die Reaktionsprodukte einiger Dicyanketendialkylacetale und 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylene mit Halogenwasserstoff untersucht. Anlaß hierzu war die Feststellung von W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT²⁾, daß sich bei der Umsetzung von Dicyanketendiäthylacetal mit Chlorwasserstoff gemäß



eine Additionsverbindung von HCl an das Halbacetal mit einer Imidchloridgruppe I bildet. Da Imidchloridgruppen bei allen bisherigen Untersuchungen^{3,4,5)} über die Konstitution der Halogenwasserstoff-Addukte von Nitrilen und anderen Cyanverbindungen nicht beobachtet werden konnten, erschien uns die Nachprüfung der Ergebnisse von MIDDLETON und ENGELHARDT sowie die Darstellung und Untersuchung einiger analoger Verbindungen von Interesse.

HALOGENWASSERSTOFF-ADDUKTE VON HALBACETALEN DES DICYANKETENS

Als Beweis für die Form I des Reaktionsprodukts zwischen Dicyanketendiäthylacetal und Chlorwasserstoff, das sie durch Umsetzung in absol. Äther erhielten, führten MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ an, daß es in alkohol. Lösung mit AgNO₃ eine AgCl-Fällung und mit FeCl₃ eine für enolische Hydroxylgruppen charakteristische rote Farbreaktion ergab. Wir konnten dieselbe Verbindung durch Umsetzung von Dicyanketendiäthylacetal mit konz. Salzsäure und ein entsprechendes DCl-Addukt

¹⁾ P. QUIS, Diplomarb., Techn. Hochschule Stuttgart.

²⁾ W. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 [1958].

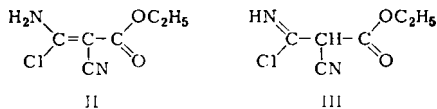
³⁾ F. KLAGES und W. GRILL, Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 [1955].

⁴⁾ W. J. MIDDLETON, E. L. LITTLE, D. D. COFFMAN und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2795 [1958].

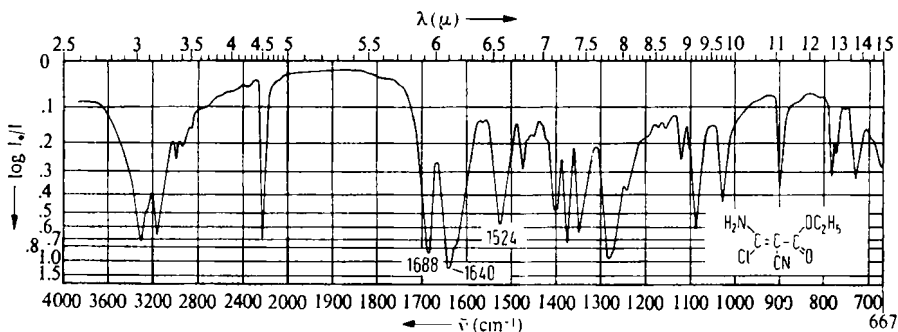
⁵⁾ E. ALLENSTEIN, „Addukte aus Dicyanimid und Halogenwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 und 1 : 3“, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

durch Umsetzung mit einer gesättigten Lösung von DCl in schwerem Wasser darstellen.

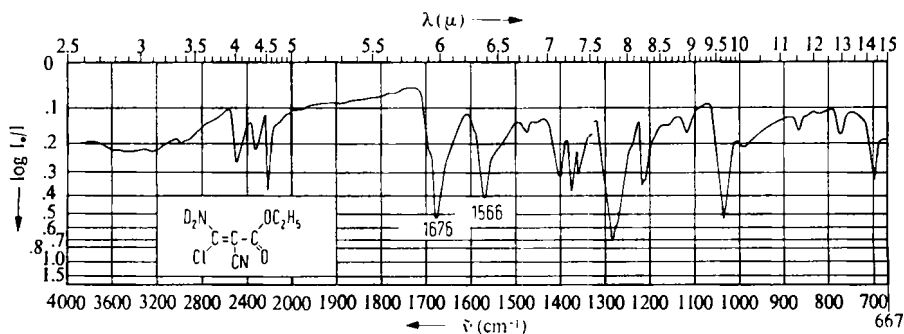
Neben der zuvor genannten Form I sind für das Reaktionsprodukt außerdem die Strukturformeln II und III zu diskutieren.



Da von diesen Konstitutionsmöglichkeiten nur II eine primäre Aminogruppe besitzt, ist es auf verhältnismäßig einfachem Wege mit Hilfe des IR-Spektrums möglich, zwischen II einerseits und I sowie III andererseits zu unterscheiden. I und III dürften im Intervall 1500–1800/cm nur die Absorptionen der C=N- und der C=C- bzw. C=O-Valenzschwingungen, d. h. zwei intensive Banden zeigen, während für II neben der C=C- und C=O-Valenz- auch die δNH_2 -Deformationsabsorption als dritte intensive Bande zu erwarten ist. Die Deformationsschwingungen der C_2H_5 -, CH- und der Iminogruppe absorbieren erfahrungsgemäß in langwelligerem Gebiet oder sind hier nicht als intensive Banden zu erwarten.



Abbild. 1. IR-Spektrum des 1-Cyan-2-amino-2-chlor-acrylsäure-äthylesters

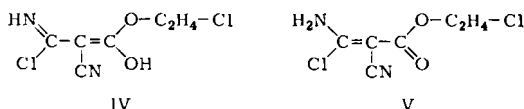


Abbild. 2. IR-Spektrum des N-deutierten 1-Cyan-2-amino-2-chlor-acrylsäure-äthylesters

In Übereinstimmung mit den Erwartungen für die Form II zeigt das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von Dicyanetendiäthylacetal mit HCl neben einer Cyan-

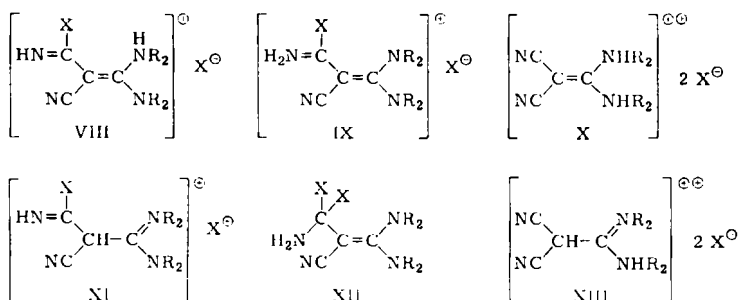
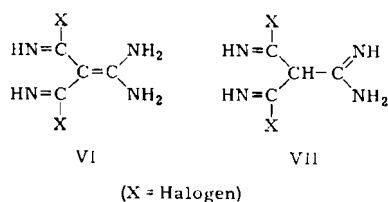
valenzabsorption bei 2226/cm im genannten Bereich drei intensive Banden bei 1688, 1640 und 1524/cm (Abbild. 1). Da im Umsetzungsprodukt mit Deuteriumchlorid die mittlere Bande verschwindet, während sich die beiden anderen nach 1676 und 1566/cm verlagern (Abbild. 2), ist die Bande 1640/cm als δ -Deformationsabsorption einer primären Aminogruppe zuzuordnen. Bei den beiden anderen Banden handelt es sich um Valenzschwingungen des Molekülgerüsts. Es ist naheliegend, die Bande bei 1688/cm der C=O- und die bei 1524/cm der C=C-Valenzschwingung zuzuordnen. Der IR-spektroskopische Nachweis einer NH₂-Gruppe zeigt, daß sich bei der Umsetzung unzweifelhaft der 1-Cyan-2-amino-2-chlor-acrylsäure-äthylester (II) gebildet hat.

Ebenso muß auch das Umsetzungsprodukt von Dicyanetenäthylenacetal mit HCl in Aceton, dem MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ die Konstitution IV zugeschrieben haben, in der Form V vorliegen, da im Intervall 1500–1800/cm seines IR-Spektrums drei intensive Banden bei 1681, 1630 und 1524/cm auftreten.



HALOGENWASSERSTOFF-ADDUKTE VON 1.1-DIAMINO-2.2-DICYAN-ÄTHYLENEN

Bei der Umsetzung des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens und einiger *N*-alkylierter Derivate mit Halogenwasserstoff bilden sich in allen Fällen Dihalogenwasserstoff-Addukte. Im einzelnen wurde das 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen mit HCl und HBr in wäßrigem Medium, das 1.1-Dimethyldiamino-2.2-dicyan-äthylen mit HCl und DCl in Aceton und das 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylen mit HBr und DBr in Benzol umgesetzt.

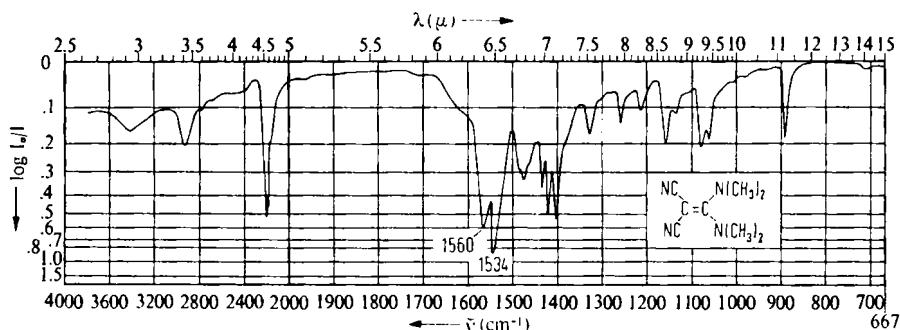


Da alle IR-Spektren der Umsetzungsprodukte noch intensive Banden um 2200/cm zeigen, muß bei der Additionsreaktion mindestens eine Cyangruppe erhalten geblieben

sein. Damit können die Formen VI und VII als mögliche Konstitutionsformen der Reaktionsprodukte von vornherein ausgeschlossen werden. Zur Klärung der wirklich vorliegenden Konstitution erweist sich das Dibromwasserstoff-Addukt des 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylens besonders geeignet. Für diese Verbindung sind die Konstitutionsmöglichkeiten VIII bis XIII zu diskutieren.

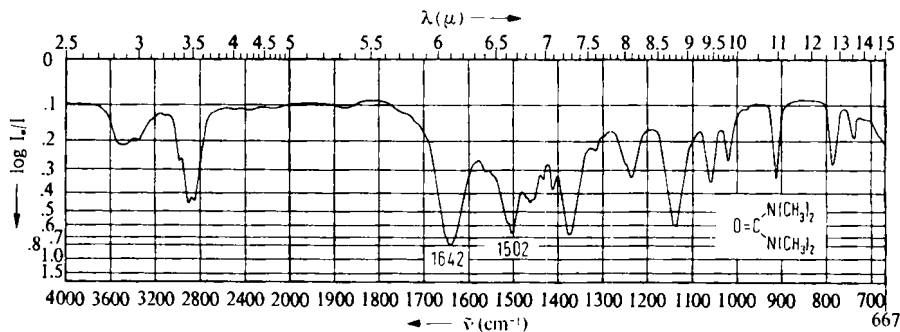
Innerhalb dieser Reihe zeichnen sich IX und XII gegenüber den anderen Formen dadurch aus, daß sie eine NH_2 -Gruppe besitzen. Wie zuvor bereits am Beispiel des 1-Cyan-2-amino-2-chlor-acrylsäure-äthylesters (II) gezeigt wurde, sind derartige Gruppen über ihre intensiven δNH_2 -Deformationsabsorptionen im IR-Spektrum nachzuweisen. Hierzu ist es jedoch notwendig, die Anzahl der neben der δNH_2 -Deformationsabsorption im Spektralbereich 1500–1700/cm zu erwartenden intensiven Banden zu ermitteln.

Das IR-Spektrum des 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylens (Abbild. 3) zeigt im genannten Bereich zwei intensive Banden bei 1560 und 1534/cm, obwohl das Molekül nur eine Doppelbindung und keine primäre Aminogruppe enthält. Während die



Abbild. 3. IR-Spektrum des 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylens

Bande 1560/cm sicher als $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ zugeordnet werden kann, ist die Zuordnung der langwelligeren 1534/cm zunächst unklar. Von R. MECKE JR. und R. MECKE SEN.⁶⁾ ist in den IR-Spektren des *N,N'*-Äthylen- und *N,N'*-Trimethylen-harnstoffs eine neben der

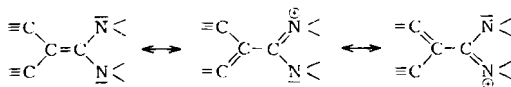


Abbild. 4. IR-Spektrum des Tetramethylharnstoffs

6) Chem. Ber. 89, 343 [1956].

$\nu_{C=O}$ zwischen 1650 und 1700/cm (Amid-I-Bande) jeweils im Intervall 1500–1550/cm auftretende weitere Bande (Amid-II-Bande) als δ_{NH} der sekundären Aminogruppen zugeordnet worden. Dagegen haben H. J. BECHER⁷⁾ sowie H. J. BECHER und F. GRIFFEL⁸⁾ der Amid-II-Bande von Harnstoffderivaten weitgehend *asymm.* ν_{CN_2} -Valenzcharakter zugesprochen. Zur weiteren Klärung wurde das IR-Spektrum des Tetramethylharnstoffs (Abbild. 4) aufgenommen.

Im Spektralbereich 1500–1700/cm zeigt auch diese Verbindung zwei sehr intensive Banden bei 1642 und 1502/cm, von denen die Amid-II-Bande 1502/cm in diesem Fall keinen δ_{NH} -Charakter besitzen kann. Es muß sich vielmehr in Übereinstimmung mit der Zuordnung von BECHER und GRIFFEL um die Absorption der *asymm.* ν_{CN_2} handeln. Damit kann diese Bande auch beim 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen und seinen *N*-alkylierten Derivaten erwartet werden. Außerdem ist sie aber auch bei den Halogenwasserstoff-Addukten zu erwarten, wenn bei der Additionsreaktion von Halogenwasserstoff 1. die $C=CN_2$ -Konfiguration erhalten bleibt und 2. keine Aminogruppen protoniert, d. h. durch Blockierung ihres freien Elektronenpaares von der Teilnahme an folgender Resonanz ausgeschlossen werden:



Ein annähernder Bindungsausgleich innerhalb der $C=CN_2$ -Gruppierung muß für das Auftreten der *asymm.* ν_{CN_2} -Valenzabsorption im genannten Bereich vorausgesetzt werden, da nur die Erhöhung des Bindungsgrades der CN-Bindungen im Zusammenhang mit der Kopplung zwischen beiden CN-Valenzschwingungen eine derartig kurzwellige Lage dieser Bande zu erklären vermag.

Für die möglichen Strukturformeln der Additionsverbindung von zwei Moll. HBr an das 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylen (VIII bis XIII) können damit im Spektralbereich 1500–1700/cm die folgenden Eigenschwingungen erwartet werden (Tab. 1):

Tab. 1. Zahl der erwarteten Eigenschwingungen aller möglichen Konstitutionsformen des Addukts von HBr an 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylen im Intervall 1500–1700/cm

Form	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
$\nu_{C=N/C=C}$	2	2	1	2	1	1
δ_{NH_2}	—	1	—	—	1	—
ν_{CN_2} <i>asymm.</i>	—	1	—	—	1	—
Summe	2	4	1	2	3	1

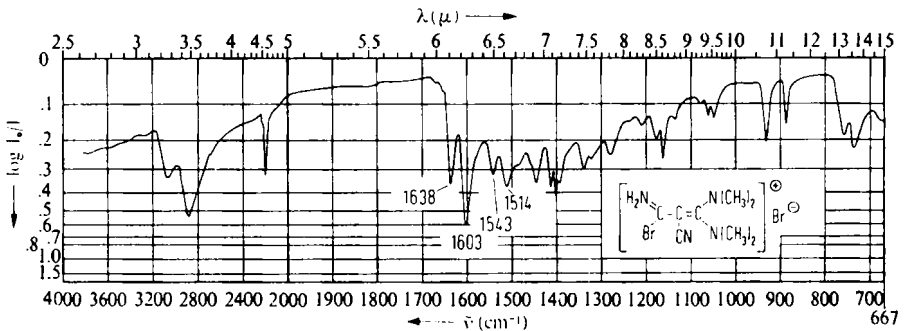
In Übereinstimmung mit den Erwartungen für die Form IX zeigt das IR-Spektrum der Additionsverbindung (Abbild. 5) im Bereich 1500–1700/cm vier Banden bei 1638, 1603, 1543 und 1514/cm. Bei Deuterierung (Abbild. 6) verschwindet die kurzwelligste Bande bei 1638/cm bzw. sie ist im Spektrum nur noch infolge einer geringen Verunreinigung durch die Wasserstoffverbindung als schwache Schulter zu sehen. Die rest-

7) Chem. Ber. 89, 1593 [1956].

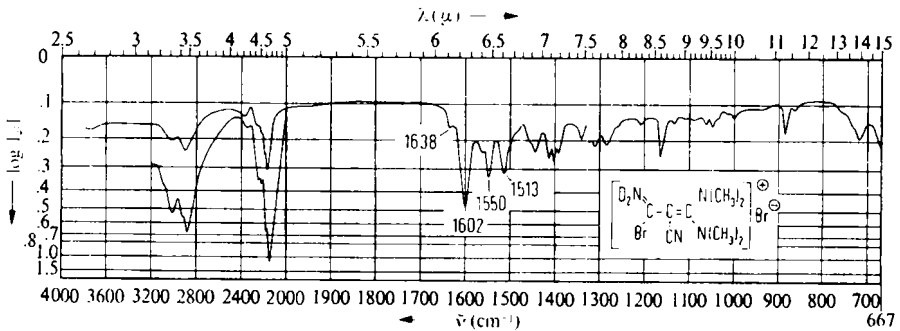
8) Naturwissenschaften 43, 467 [1956].

lichen drei Banden sind im deuterierten Produkt nahezu unverändert bei 1602, 1550 und 1513/cm wiederzufinden. Sie müssen demnach Gerüstschwingungen zugeordnet werden, und es ist naheliegend, die Bande 1514 bzw. 1513/cm der *asymm.* ν_{CN_2} und die Banden 1603 bzw. 1602 und 1543 bzw. 1550/cm Doppelbindungsvalenzschwingungen zuzuschreiben.

Außerdem besitzen die IR-Spektren (Abbild. 5 und 6) sehr langwellige NH- und ND-Valenzabsorptionsmaxima bei 2804 und 2129/cm. Nach D. WALDRON⁹⁾ sowie R. MECKE und W. KUTZELNIGG¹⁰⁾ ist dies charakteristisch für das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Halogenidanionen. Von den beiden Formen mit NH_2 -Gruppen IX und XII ist auch hiernach die Salzform IX mit den Ergebnissen besser vereinbar.



Abbild. 5. IR-Spektrum des Addukts von 2 Moll. HBr an 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylens



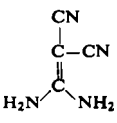
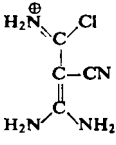
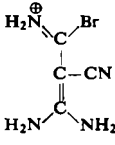
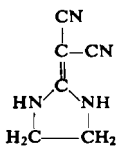
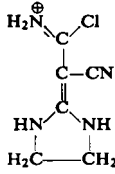
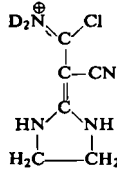
Abbild. 6. IR-Spektrum des Addukts von 2 Moll. DBr an 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylens

Die Banden des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens, des 1.1-Dimethylendiamino-2.2-dicyan-äthylens sowie ihrer Dihalogenwasserstoff- und Dideuteriumhalogenid-Addukte im Spektralbereich 1500–1700/cm werden in Tab. 2 in entsprechender Weise zugeordnet.

⁹⁾ J. chem. Physics **21**, 734 [1953].

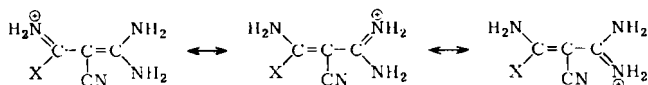
¹⁰⁾ Spectrochim. Acta [London] **16**, 1216 und 1225 [1960].

Tab. 2. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens, des 1.1-Dimethyldiamino-2.2-dicyan-äthylens sowie ihrer Dihalogenwasserstoff- oder Dideuteriumhalogenid-Addukte im Wellenzahlenbereich 1500–1700/cm

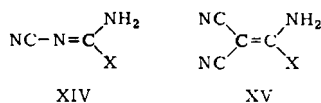
Moleküle oder Kationen						
Anionen	—	Cl [⊖]	Br [⊖]	—	Cl [⊖]	Cl [⊖]
δ _{NH₂}	1658 Sch 1636 sst	1679 st—sst 1659 Sch 1642 sst	1674 sst ? 1633 st—sst		1603 sst	
ν _{C=C/N}	1546 sst	1577 m 1535 m—st	1571 m 1521 st—sst	1602 sst	1641 st—sst 1588 sst	1642 st 1585 sst
ν _{asCN₂}	1509 m	1519 m—st	1506 st	1538 m—st	1545 m—st	1541 st

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

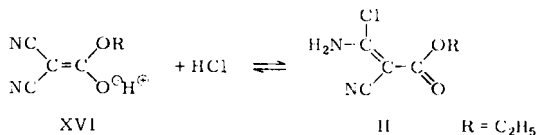
Die Addition von zwei Moll. Halogenwasserstoff an eine Cyangruppe des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens und seiner *N*-Alkylderivate entspricht völlig der von KLAGES und GRILL³⁾ untersuchten Bildung von Carbonsäureimmoniumhalogenid-halogeniden aus Nitrilen und Halogenwasserstoff. Die im Vergleich zu den Carbonsäureimmoniumhalogenid-halogeniden deutlich größere Stabilität dieser Verbindungen, die teilweise aus wäßriger Lösung dargestellt werden können, ist sicher eine Folge der Resonanzstabilisierung der Kationen.



Der andersartige Verlauf der Reaktion zwischen Dicyanketendialkylacetalen und Halogenwasserstoff ist charakteristisch für die Addition an sauer reagierende Cyanverbindungen, die durch Umlagerung infolge der Beweglichkeit eines Protons eine Enamidchloridgruppe bilden können. So entstehen z. B. aus den starken Säuren Dicyanimid⁵⁾ und Cyanoform⁴⁾ unter Aufnahme eines Mol. Halogenwasserstoff die Verbindungen der Form XIV und XV.



Bei der Verseifung des Dicyanetenacetals zum Halbacetal XVI entsteht eine enolische Hydroxylgruppe, deren Wasserstoff leicht unter Verschiebung der Doppelbindung und Bildung einer Enamidchloridgruppe wandern kann.



In wäbr. und alkohol. Lösung dissoziieren die Verbindungen XIV und XV mit Enamidhalogenidgruppen vollständig in Halogenwasserstoff und $\text{HN}(\text{CN})_2$ bzw. $\text{HC}(\text{CN})_3$ ^{5,11}). Da heisse wäbr. Lösungen der Verbindung II stark sauer reagieren, ist auch hier eine Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Rückbildung des Halbacetals XVI (in Äthanol ggf. im Gleichgewicht mit dem Acetal) wahrscheinlich. Damit sind die von MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ zum Beweis ihrer Konstitution I angeführten Beobachtungen ohne weiteres auch mit der Konstitution II zu vereinbaren.

Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. GOUBEAU, für die Unterstützung dieser Arbeit und sind außerdem Herrn Professor Dr. H. J. BECHER für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für apparative Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

500 mg des nach Angaben von MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ dargestellten *Dicyanketen-dithylacetals* wurden bei Raumtemperatur in 25 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser kristalliner Niederschlag, dessen Chlorgehalt nach Lösen in heisser Natronlauge und Ansäuern mit Salpetersäure argentometrisch ermittelt wurde.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$ (174.6) Ber. Cl 20.31 Gef. Cl 20.25

Die Verbindung war in siedendem Wasser und siedendem Äthanol löslich. Beide Lösungen reagierten stark sauer. Auf Zusatz von AgNO_3 fiel AgCl aus, und auf Zusatz von alkohol. FeCl_3 -Lösung trat eine schwach braunrote Färbung der alkohol. Lösung auf. Eine analyt. und IR-spektroskopisch identische, jedoch schwach gelb gefärbte Verbindung wurde nach MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ mit HCl aus absol. äther. Lösung erhalten. Das IR-Spektrum wurde als KBr-Preßling aufgenommen. Vergleichsaufnahmen mit Nujol- und Hostafionölpasten waren identisch. Die Aufnahmen zeigten im NaCl -Bereich folgende Absorptionsbanden: 3320 st, 3174 st, 2996 s, 2917 Sch, 2855 Sch, 2226 st, 1688 st—sst, 1640 sst, 1524 st, 1473 s—m, 1488 ss, 1400 m, 1373 st, 1346 m—st, 1280 st—sst, 1240 s—m, 1122 s—m, 1088 st, 1028 m—st, 902 st, 783 m—st, 774 m, 730 m—st, 688 m.

Unter gleichen Bedingungen wie mit Salzsäure wurde aus einer gesätt. Lösung von DCl in schwerem Wasser eine Verbindung erhalten, deren IR-Spektrum im Bereich 3800—1325/cm mit einer Hostafion- und im Bereich 1325—632/cm mit einer Paraffinölpaste aufgenommen wurde.

3256 ss, 2994 ss, 2491 st, 2326 m—st, 2222 st—sst, 1676 sst, 1566 st—sst, 1470 s, 1398 st, 1371 st—sst, 1367 st, 1327 ss, 1282 st—sst, 1270 Sch, 1217 m—st, 1208 m, 1115 st, 1035 st, 993 ss, 887 s, 775 s, 767 s, 698 m—st.

Das *Dicyanketenäthylacetal* und sein Reaktionsprodukt mit Chlorwasserstoff wurde nach Angaben von MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ dargestellt. Der Schmp. des Reaktionsprodukts

¹¹⁾ E. ALLENSTEIN, unveröffentlichte Untersuchung über die Halogenwasserstoffaddukte des Cyanofoms.

mit Chlorwasserstoff stimmte mit dem von MIDDLETON und ENGELHARDT angegebenen Wert 133—134° überein. Die IR-Aufnahme in KBr ergab im NaCl-Bereich folgendes Spektrum:

3304 m—st, 3245 Sch, 3158 m—st, 3094 Sch, 2954 Sch, 2228 st, 2178 s—m, 1681 st—sst, 1630 sst, 1524 m—st, 1442 m, 1425 ss—s, 1390 st, 1345 m—st, 1302 s, 1270 st—sst, 1260 Sch, 1233 m, 1202 m, 1094 st, 1063 Sch, 1039 Sch, 1006 m, 954 m, 902 ss, 874 s—m, 779 s—m, 737 m, 670 Sch, 663 m.

Zur Darstellung des *1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens* wurde 1-Amino-1-brom-2.2-dicyan-äthylen nach Angaben von MIDDLETON, LITTLE, COFFMAN und ENGELHARDT⁴⁾ bei Raumtemperatur mit Äthanol umgesetzt. Eine gesätt. Lösung des dabei gebildeten 1-Amino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylens in konz. wäßr. Ammoniak wurde unter ständigem Einleiten gasförmigen Ammoniaks 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Am andern Morgen wurde stark eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierte das 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen in langen farblosen Nadeln aus. In Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur⁴⁾ besaß diese Verbindung einen Schmp. von 239°. Durch Messung der Schmp.-Erniedrigung von Campher ergab sich ein Mol.-Gew. von 110.4.

$C_4H_8N_4$ (108.1) Ber. C 44.44 H 3.72 N 51.83 Gef. C 44.46 H 3.57 N 52.30

Das mit einem KBr-Preßling aufgenommene IR-Spektrum der Verbindung zeigte im NaCl-Bereich folgende Absorptionsbanden:

3425 st, 3326 st, 3223 st, 3143 Sch, 2849 ss, 2687 ss—s, 2523 ss, 2466 ss, 2221 m—st, 2188 sst, 1658 Sch, 1636 sst, 1546 sst, 1509 m, 1269 Sch, 1239 Sch, 1200 s, 1063 s—m, 1022 Sch, 694 s, 667 ss.

Wenn je 500 mg dieser Verbindung in 25 ccm konz. Salzsäure oder 25 ccm 48-proz. wäßr. Bromwasserstoffsäure gelöst wurden, bildeten sich nach kurzer Zeit farblose kristalline Niederschläge folgenden Halogenidgehalts, der durch argentometrische Titration der stark sauer reagierenden wäßr. Lösungen ermittelt wurde:

$C_4H_6Cl_2N_4$ (181.0) Ber. Cl 39.17 Gef. Cl 38.50

$C_4H_6Br_2N_4$ (269.9) Ber. Br 59.21 Gef. Br 58.48

Das HCl-Addukt des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens zeigte bei Aufnahme als Hostafon- (3800—1325/cm) und Nujolölpaste (1325—632/cm) folgende IR-Absorptionsbanden:

3200 st—sst, 3025 sst, 2226 st, 2181 ss, 1679 st—sst, 1659 Sch, 1642 sst, 1577 m, 1535 m—st, 1519 m—st, 1334 ss, 1073 m, 845 s—m, 689 s.

Bei Aufnahme in KBr traten neben den Banden der Additionsverbindung auch die des 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylens auf. Dieses Ergebnis zeigt, daß das HCl-Addukt durch Wasser in Umkehrung der Bildungsreaktion in HCl und 1.1-Diamino-2.2-dicyan-äthylen zerlegt wird. Die HBr-Additionsverbindung ergab bei Aufnahme als Hostafon- und Nujolölpaste folgendes IR-Spektrum:

3391 s—m, 3320 m, 3234 st—sst, 3062 st—sst, 2706 ss, 2224 st, 2192 s, 1674 sst, 1633 st—sst, 1571 m, 1521 st—sst, 1506 st, 1358 ss, 1318 s, 1077 ss, 817 s, 689 s—m.

Während MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ das *1.1-Dimethyldiamino-2.2-dicyan-äthylen* aus Dicyanketenäthylencetal und Äthylendiamin in Tetrahydrofuran darstellten, erhielten wir diese Verbindung aus *Dicyanketendiäthylacetal* und überschüss. *Äthylendiamin* durch kurzes Aufkochen in wäßr. Lösung. Sie zeigte einen Schmp. von 276—277° (nach MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ 278—279°) und bei Messung der Schmp.-Erniedrigung von Lösungen in Campher ein Mol.-Gew. von 132.4.

$C_6H_{12}N_4$ (134.1) Ber. C 53.72 H 4.51 Gef. C 53.57 H 4.47

Das IR-Spektrum des 1.1-Dimethylendiamino-2.2-dicyan-äthylens wurde in KBr aufgenommen und zeigte im NaCl-Bereich folgende Absorptionsbanden:

3246 st, 2977 ss—s, 2892 ss, 2207 st, 2187 st—sst, 1602 sst, 1538 m—st, 1470 s, 1395 m—st, 1294 m—st, 1250 ss, 1198 s, 1150 m, 1102 ss, 1014 s, 944 s—m, 721 s.

Die Umsetzung mit HCl und DCl erfolgte in wasserfreiem Aceton. Während des Einleitens von HCl und DCl löste sich das 1.1-Dimethylendiamino-2.2-dicyan-äthylen auf, und kurz danach schied sich aus der Lösung ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Die HCl-Additionsverbindung besaß nach argentometrischer Titration der stark sauer reagierenden wäbr. Lösung folgenden Chlorgehalt:

$C_6H_8Cl_2N_4$ (207.1) Ber. Cl 34.25 Gef. Cl 33.86

Die IR-Aufnahme des HCl-Addukts in Hostaflon- und Paraffinöl ergab die folgenden Absorptionsbanden:

3258 st, 3080 st, 2997 st, 2740 ss, 2650 ss, 2212 m—st, 2186 s—m, 1641 st—sst, 1603 st, 1588 sst, 1545 m—st, 1483 ss, 1432 s, 1392 m—st, 1290 m—st, 1198 ss, 1149 ss, 1029 m, 954 m—st, 939 ss, 771 m, 729 s.

Bei Aufnahme unter denselben Bedingungen ergab das DCl-Addukt das folgende IR-Spektrum:

3241 Sch, 3077 st—sst, 2756 Sch, 2378 s, 2295 s—m, 2225 m—st, 1642 st, 1604 Sch, 1585 sst, 1541 st, 1506 Sch, 1483 s, 1468 st, 1436 ss, 1391 st, 1289 m—st, 1195 ss—s, 1053 s—m, 1030 m, 953 m, 771 m, 728 s—m, 670 Sch.

Das 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylen wurde nach Angaben von MIDDLETON und ENGELHARDT²⁾ aus Dicyanketenäthylenacetal und Dimethylamin dargestellt. Es zeigte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben den Schmp. 129°. Das IR-Spektrum, das mit Hilfe eines KBr-Preßlings aufgenommen wurde, zeigte im NaCl-Bereich folgende Absorptionsbanden:

3011 ss, 2951 s—m, 2211 st, 2194 m—st, 1560 st—sst, 1534 sst, 1481 Sch, 1472 s—m, 1461 Sch, 1432 m, 1417 st, 1401 st, 1328 s, 1260 s, 1214 ss—s, 1158 s—m, 1136 ss, 1079 m, 1063 s—m, 895 m—st.

Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in eine Lösung von 600 mg 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylen in 10 ccm absol. Benzol fiel ein farbloser kristalliner Niederschlag, dessen wäbr. Lösung stark sauer reagierte. Die argentometrische Titration dieser Lösung ergab folgenden Bromgehalt der Verbindung:

$C_8H_{14}Br_2N_4$ (326.0) Ber. Br 49.02 Gef. Br 48.73

Die IR-Aufnahme als Hostaflon- (3800—1325/cm) und Nujolölpaste (1325—632/cm) ergab folgende Absorptionsbanden im NaCl-Bereich:

3099 m—st, 2918 st—sst, 2214 m—st, 1638 st, 1603 sst, 1543 m, 1514 m—st, 1460 Sch, 1445 m, 1413 m—st, 1402 m—st, 1392 m, 1342 m, 1280 s—m, 1208 s, 1178 s—m, 1163 m, 1137 ss, 1077 ss, 1064 s—m, 1051 ss—s, 930 m—st, 890 m, 759 m, 738 m.

Das unter gleichen Bedingungen dargestellte DCl-Addukt an 1.1-Bis-[dimethylamino]-2.2-dicyan-äthylen zeigte bei Aufnahme in Nujol- und Hostaflonöl folgendes IR-Spektrum:

3063 s—m, 3047 s—m, 2999 s—m, 2955 Sch, 2910 m, 2466 s, 2376 Sch, 2275 s, 2209 m—st, 2147 st, 1638 Sch, 1602 sst, 1550 st, 1513 st, 1459 Sch, 1447 Sch, 1412 m, 1402 m—st, 1392 s—m, 1340 s, 1310 ss—s, 1286 s, 1209 ss—s, 1166 m, 1135 ss, 1064 ss, 1051 ss—s, 1001 ss, 890 m, 868 ss, 721 s—m, 673 Sch.

Tetramethylharnstoff wurde durch Umsetzung von Phosgen mit Dimethylammoniumchlorid und Dimethylamin über das Tetramethylcarbamidchlorid als Zwischenstufe nach A. HANTZSCH und A. SAUER¹²⁾ sowie W. MICHLER und C. ESCHERICH¹³⁾ dargestellt. Die IR-Aufnahme des flüssigen Tetramethylharnstoffs erfolgte als Kapillarschicht zwischen NaCl-Scheiben und ergab folgende Absorptionsbanden:

2928 st, 2868 st, 1642 sst, 1502 st—sst, 1459 s, 1427 ss, 1408 s, 1374 st—sst, 1308 Sch, 1250 Sch, 1238 s—m, 1139 st—sst, 1060 m, 1019 m, 913 m—st, 806 m, 738 ss—s.

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21 mit einem NaCl-Prisma aufgenommen.

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. **299**, 85 [1898].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1162 [1879].