

Walter Theilacker † und Karl-W. Thiem <sup>1,2)</sup>

Über gekoppelte Additionsreaktionen, II<sup>3)</sup>

## Die Reaktion von Butin-(2) mit Chlor in Gegenwart von Benzonitril

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Eingegangen am 25. September 1969)



Bei der Einwirkung von Chlor auf Butin-(2) in Gegenwart von Benzonitril treten beide  $\pi$ -Elektronenpaare der  $C\equiv C$ -Dreifachbindung in Reaktion, so daß kein einfaches Reaktionsprodukt einer gekoppelten Addition entsteht. Stattdessen erhält man höherchlorierte Verbindungen mit unerwarteter Lage der Doppelbindung (**1a**, **1b**), deren Bildungsmechanismus diskutiert wird.

### Coupled Additions, II<sup>3)</sup>

#### The Reaction of But-2-yne and Chlorine in the Presence of Benzonitrile

In the title reaction both pairs of  $\pi$ -electrons of the  $C\equiv C$ -triple bond react, so that no simple product of a coupled addition is formed. Instead, more highly chlorinated compounds with the  $C=C$ -double bond in an unexpected position are obtained. The mechanism is discussed.



Die von Cairns und Mitarbb.<sup>4)</sup> entdeckte gekoppelte Addition von Nitrilen und Chlor an Olefine wurde in der 1. Mitteilung<sup>3)</sup> auf die analoge Umsetzung von Olefinen mit *N,N*-Dichlor-benzolsulfonamid und Nitrilen ausgedehnt. Hierbei entstehen *N*-Benzolsulfonyl-*N'*-[ $\beta$ -chlor-alkyl]-amidine und daraus unter bestimmten Bedingungen 1-Benzolsulfonyl-imidazolin-hydrochloride.

Da in der Zwischenzeit auch von Beger und Mitarbb.<sup>5)</sup> über die gekoppelte Addition von Chlor und Cyanverbindungen an Olefine gearbeitet wurde, soll an dieser Stelle über unsere bisher erzielten Ergebnisse bei der offensichtlich ähnlich verlaufenden Umsetzung von Butin-(2) und Chlor in Gegenwart von Benzonitril berichtet werden.

Beim Einleiten von Chlor in ein äquimolares Gemisch von Butin-(2) und Benzonitril entsteht (neben den in mindestens 62proz. Ausbeute anfallenden Produkten der einfachen Addition von Chlor an die Dreifachbindung) in Abhängigkeit von

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. *K.-W. Thiem*, Techn. Univ. Hannover, voraussichtl. 1970.

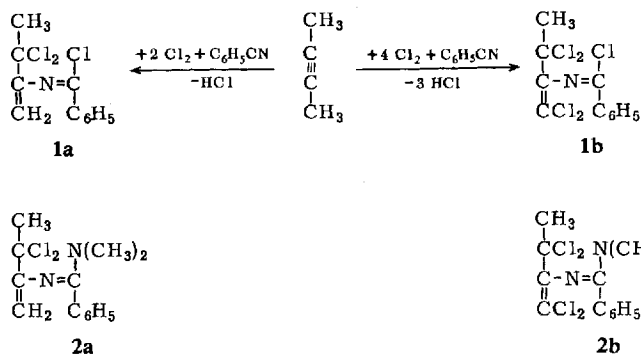
<sup>2)</sup> Herrn Prof. Dr. *F. Klages* bin ich für die tatkräftige Förderung der vorliegenden Untersuchung nach dem Tode von Herrn Prof. *W. Theilacker* zu großem Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> I. Mitteil.: *W. Theilacker*, *Angew. Chem.* **79**, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 94 (1967).

<sup>4)</sup> *T. L. Cairns*, *P. J. Graham*, *P. L. Barrick* und *R. S. Schneider*, *J. org. Chemistry* **17**, 751 (1952).

<sup>5)</sup> *J. Beger*, *D. Schöde* und *I. Vogel*, *J. prakt. Chem.* **311**, 15 (1969); *J. Beger*, *K. Günther* und *I. Vogel*, ebenda **311**, 408 (1969).

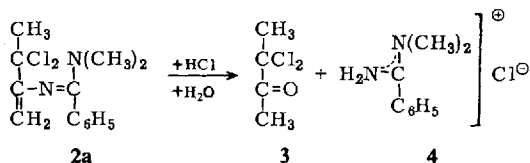
den Reaktionsbedingungen eine der beiden nur im Chlorierungsgrad verschiedenen Verbindungen *N*-[2,2-Dichlor-1-methylen-propyl]-benzimidchlorid (**1a**) und *N*-[2,2-Dichlor-1-dichlormethylen-propyl]-benzimidchlorid (**1b**). Diese sind nur als Öle isolierbar und reagieren mit Dimethylamin zu den gut kristallisierenden Amidinen **2a** und **2b** weiter. Das Vorhandensein des Benzimidchloridrestes in den Molekülen **1a** und **1b** spricht dafür, daß in einer Zwischenstufe der Reaktion eine gekoppelte Addition eingetreten ist. Doch stellen die Imidchloride **1a** und **1b** nicht unmittelbar die erwarteten Produkte einer gekoppelten Addition dar, sondern die einer Sekundärreaktion, wofür u. a. der Verbrauch von 2 bzw. 4 Molekülen Chlor bei ihrer Bildung spricht.



**1a** und **1b** sind Vertreter der neuartigen Stoffklasse der *N*-Vinyl-imidchloride. Von ihnen aus wird durch Umsetzung mit Aminen ein weiterer Weg zu der bisher noch wenig beschriebenen<sup>6)</sup> Verbindungsklasse der *N*-Alkenyl-amidine (z. B. **2a** und **2b**) mit vinylständigen Stickstoff am Alkenylrest eröffnet.

Als erstes faßbares Reaktionsprodukt entsteht das Imidchlorid **1a**, das durch Chlorierung in das Imidchlorid **1b** übergeführt werden kann. Danach dürfte **1a** das eigentliche, für die Reaktion charakteristische Reaktionsprodukt sein. Für die beim Übergang von **1a** in **1b** angenommene substituierende Chlorierung der Methylengruppe liegen Analogiefälle vor in der Chlorierung von Vinylidenchlorid<sup>7)</sup> und Styrol<sup>8)</sup>.

Für die Struktur **2a** des aus dem Imidchlorid **1a** gebildeten Produktes spricht die Beobachtung, daß **2a** bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlorwasserstoff und Wasser in ätherischer Lösung eine hydrolytische Spaltung zu *N,N*-Dimethyl-benzamidinium-



6) A. Heymons und W. Rohland, Ber. dtsch. chem. Ges. **66B**, 130 (1933); J. v. Braun, Angew. Chem. **47**, 611 (1934); O. v. Schickh und M. Seefelder, Dtsch. Bundes-Pat. 1155772 (1962), C. A. **60**, 2793 (1964).

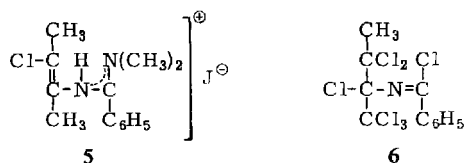
7) A. J. Subbotin, G. A. Korchagina und I. V. Brodikov, Z. Org. Chim. **4**, 2078 (1968), C. A. **70**, 67314 (1969).

8) W. S. Emerson und E. P. Agnew, J. Amer. chem. Soc. **67**, 578 (1945).

chlorid (**4**) und 3.3-Dichlor-butanon-(2) (**3**) erleidet. Danach muß **2a** eine Amidin-Gruppe enthalten, die über das N'-Atom an das 2-ständige C-Atom des ursprünglichen Butins gebunden ist. Aus dem Auftreten des 3.3-Dichlor-butanons-(2) ist abzuleiten, daß das C-4 der  $\Delta^1$ -Butenyl-Gruppe in **1a**, **1b**, **2a** und **2b** ein unsubstituiertes CH<sub>3</sub> ist.

Eine ähnliche Abspaltung einer am N-Atom eines Amidin-Derivates sitzenden Vinylgruppe beobachteten *Heymons* und *Rohland*<sup>6)</sup>.

Versuche, die in **2a** angenommene C=C-Doppelbindung in der C<sub>4</sub>-Gruppe durch Hydrierung zu einem gesättigten Dichlorbutylrest nachzuweisen, scheiterten, da diese Hydrierung mit einer Chlorwasserstoff-Abspaltung unter Ausbildung einer neuen Doppelbindung in 2-Stellung verbunden ist, so daß als Reaktionsprodukt nach Behandlung mit Kaliumjodid das Benzamidiniumjodid **5** erhalten wird. Dessen Konstitution folgt aus dem NMR-Spektrum der aus **5** freigesetzten Base sowie aus den IR-Spektren und Analysen von Base und Jodid **5**.



Eine normale Doppelbindungsreaktion beobachtet man jedoch bei der Einwirkung von Chlor auf das Imidchlorid **1b**, das — allerdings erst bei erhöhter Temperatur — in das Hexachlor-benzimidchlorid **6** übergeht.

Die auf Grund dieser Befunde angenommenen Strukturen der C<sub>4</sub>-Gruppe in den Verbindungen **1a**, **1b**, **2a**, **2b** stehen in Einklang mit ihren NMR-Spektren. Im einzelnen sprechen bei **1a** und **2a** für das Vorliegen der  $\alpha$ -substit. Vinylgruppierung die Signale von jeweils zwei einzelnen Protonen, und zwar für **1a** bei  $\tau = 4.7$  (d) und 5.3 (d) ( $J = 1.5$  Hz), für **2a** bei  $\tau = 5.35$  (s) und 6.4 (s). Ähnliche Unterschiede der chemischen Verschiebungen in Verbindung mit einer relativ niedrigen Kopplungskonstanten wurden von *Brügel*<sup>9)</sup> bei anderen  $\alpha$ -substit. Vinylverbindungen beobachtet. Bei **1b** und **2b** fehlen diese Signale in Übereinstimmung mit der diskutierten Strukturformel. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Vinyl-Signale beim Übergang von **1a** nach **2a** lassen sich zwanglos durch den Wechsel der Substituenten am Imidkohlenstoffatom erklären.

Die in allen vier Verbindungen angenommene  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-äthylgruppe zeigt in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>10)</sup> und mit dem Signal der gleichen Gruppe im unten beschriebenen 2.3.3-Trichlor-buten-(1) ein Singulett bei  $\tau = 7.7$ . Hier ist also, wie erwartet, kein Einfluß des Ligandenwechsels am zur Methylgruppe  $\delta$ -ständigen Imidkohlenstoffatom sowie der Chlorierung an der  $\gamma$ -ständigen Methylengruppe mehr erkennbar.

Schließlich wäre auch für den Fall, daß die durch die Imidgruppe einerseits und ein Chloratom andererseits bedingte chemische Verschiebung der Signale der Methyl-

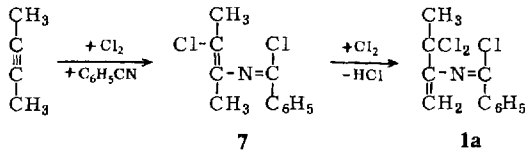
<sup>9)</sup> *W. Brügel, T. Ankel und F. Krückeberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 1121 (1960).

<sup>10)</sup> *Varian NMR Spectra Catalog*, 1963, Nr. 383.

protonen gleich groß wären, eine Struktur der C<sub>4</sub>-Gruppe denkbar, bei der der 2-ständige Imidrest mit einem 3-ständigen Chloratom seine Stellung getauscht hat. Diese Möglichkeit kann aber ausgeschlossen werden, denn die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen im später beschriebenen 2.3.3-Trichlor-buten-(1) betragen  $\tau = 4.05$  und 4.55. Sie sind damit deutlich verschieden von denjenigen der Vinylprotonen sowohl in **1a** als auch in **2a**.

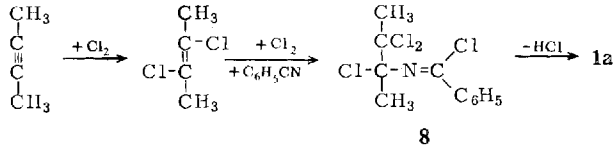
Für den Mechanismus der Bildung von **1a** müssen hauptsächlich die folgenden beiden Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, zwischen denen bisher nicht entschieden werden konnte:

1. Die gekoppelte Addition findet tatsächlich, wie zunächst zu vermuten, an der C=C-Dreifachbindung statt. In diesem Fall würde als Primärprodukt die bisher nicht gefaßte Verbindung **7** zu erwarten sein, die sogleich ein zweites Chlormolekül addieren und unter HCl-Abspaltung die 1.2-Doppelbindung ausbilden könnte.



Einen Analogiefall für eine derartige, unter Wanderung der Doppelbindung und Ausbildung einer Vinylgruppierung erfolgende Chlorierung beobachtete *Hearne*<sup>11)</sup> beim 2-Chlorbuten-(2).

2. In der ersten Reaktionsphase findet eine Chloraddition zum 2.3-Dichlor-buten-(2) statt, das in Analogie zum Verhalten anderer olefinischer Verbindungen die gekoppelte Addition eingeht. Hierbei wäre primär die Verbindung **8** zu erwarten, die sich unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu **1a** stabilisieren könnte:



Diese an sich unerwartete Chlorwasserstoff-Abspaltung in der letzten Reaktionsstufe spricht nicht gegen die Möglichkeit dieses zweiten Reaktionsmechanismus, denn ein Parallelversuch zeigte, daß *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2) direkt mit Chlor und Benzonitril zu **1a** umgesetzt werden kann. Die HCl-Abspaltung erfolgt also unabhängig vom Verlauf der Reaktion des Butins-(2).

Schließlich wurden auch die in überwiegender Menge ohne Beteiligung des Nitrils entstandenen Produkte der Reaktion des Butins-(2) näher untersucht. Aus der Menge des zurückgewonnenen nicht umgesetzten Nitrils (62%) folgt, daß das Butin zu mindestens 62% nur mit Chlor allein reagiert hat. Demgegenüber wurden an stickstoff-freien C<sub>4</sub>-Körpern erhalten 50% *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2), 2% 2.3.3-Trichlor-buten-(1) und 3% 2.2.3.3-Tetrachlor-butan. Es sind also 55% des gesamten eingesetzten Butins (bzw. 89% in Bezug auf das mit Sicherheit nicht mit Benzonitril

<sup>11)</sup> G. W. Hearne, Amer. Pat. 2296614 (1943), C. A. 37, 1129 (1943).

in Reaktion getretene Butin) an Chlorierungsprodukten entstanden. Das Auftreten des 2.3.3-Trichlor-butens-(1) bei dieser Reaktion ist insofern interessant, als es bei der Chlorierung des Butins-(2) in der Gasphase bei 37° nicht beobachtet wird<sup>12)</sup>.

Der *Studienstiftung des deutschen Volkes* dankt K.-W. Th. für die Gewährung eines Stipendiums.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind mit dem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt und nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz IR-Spektrographen und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz aufgenommen (TMS innerer Standard bei  $\tau = 10$ ). Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Gerät C H 5 der Fa. Varian MAT, für die Gaschromatographie das Gerät F 7 der Fa. Perkin-Elmer.

#### 1. *N*-[2.2-Dichlor-1-methylen-propyl]-benzimidchlorid (1a)

a) *Aus Butin-(2)*: In eine Mischung von 27.0 g (0.50 Mol) *Butin-(2)* und 51.5 g (0.50 Mol) *Benzonitril* — werden bei  $-13^\circ$  Luft und *Chlor* im Verhältnis 1 : 1 bis zur Aufnahme von 45.5 g (1.28 g-Atom) eingeleitet. Dann destilliert man zunächst i. Wasserstrahlvak. die unter 5. beschriebenen einfachen Additionsprodukte von Chlor an *Butin-(2)* sowie das nicht umgesetzte *Benzonitril* (62%) ab. Anschließend gehen i. Hochvak. 22.8 g eines an der Luft zersetzlichen Öls über, das nach wiederholter fraktionierter Rektifikation über eine 10-cm-Füllkörperkolonne bei 83–84°/0.01 Torr siedet. Ausb. 46% (bezogen auf umgesetztes *Benzonitril*).

$C_{11}H_{10}Cl_3N$  (262.6) Ber. C 50.32 H 3.84 Cl 40.51 N 5.33  
Gef. C 50.43 H 4.15 Cl 40.17 N 5.10

IR (Film): 1655/cm (konj. System).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  1.9 (m, 2 arom. H), 2.6 (m, 3 arom. H), 4.7 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1 Vinyl-H), 5.3 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1 Vinyl-H), 7.65 (s, 3H,  $CH_3$ ).

b) *Aus trans-2.3-Dichlor-buten-(2)*: Die in analoger Weise durchgeführte Umsetzung von 62.6 g (0.50 Mol) *trans-2.3-Dichlor-buten-(2)*, 51.5 g (0.50 Mol) *Benzonitril* und 36.6 g (1.03 g-Atom) *Chlor* liefert bei der in 1a) beschriebenen Aufarbeitung neben 58% nicht umgesetztem *Benzonitril* 49.4 g (90%, bezogen auf umgesetztes *Benzonitril*) des öligen *Benzimidchlorids* 1a, dessen Identität mit dem unter 1a) beschriebenen Produkt durch Überführung in das kristallisierte Amidinderivat 2a (s. 2.) und Vergleich der Schmelzpunkte sowie der IR-Spektren sichergestellt wurde.

2. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[2.2-dichlor-1-methylen-propyl]-benzamidin (2a): Eine Lösung von 13.5 g (0.3 Mol) *Dimethylamin* in 100 ccm trockenem Äther läßt man bei  $-5^\circ$  unter Rühren zu einer trockenen äther. Lösung (200 ccm) von 26.3 g (0.10 Mol) 1a tropfen. Das Filtrat vom sich sofort abscheidenden Dimethylaminhydrochlorid wird durch Aluminiumoxid I entfärbt und nach Einengen i. Vak. durch Verreiben mit kaltem Petroläther zur Kristallisation gebracht. Aus Äther Schmp. 54°, Ausb. 20.6 g (76%).

$C_{13}H_{16}Cl_2N_2$  (271.2) Ber. C 57.57 H 5.95 Cl 26.15 N 10.33  
Gef. C 57.66 H 6.04 Cl 26.23 N 10.26

IR (KBr): 1568, 1588, 1605/cm (konj. System).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  2.7 (s, 5H,  $C_6H_5$ ), 5.35 (s, 1 Vinyl-H), 6.4 (s, 1 Vinyl-H), 7.1 (s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ), 7.7 (s, 3H,  $CH_3$ ).

<sup>12)</sup> A. T. Morse und L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.* **33**, 6 (1955).

3. *Hydrolytischer Abbau von 2a*: In eine äther. Lösung von 5.42 g (0.020 Mol) **2a**, die 360 mg (0.020 Mol) Wasser enthält, wird bei Raumtemp. eine Lösung von Chlorwasserstoff in Äther getropft, bis kein weiterer äußerst hygroskopischer Niederschlag mehr ausfällt. Löst man diesen durch Zugabe von Methylchlorid fast vollständig wieder auf, so fallen nach kurzer Zeit erneut Kristalle an, die nicht mehr hygroskopisch sind und sich auf Grund von Schmp. (250–252°, Lit.<sup>13</sup>): 250–253°) und Analyse des in Wasser hergestellten Pikrats sowie dessen Schmp. 133° (Lit.<sup>13</sup>): 134°) als *N,N*-Dimethyl-benzamidiniumchlorid (**4**) erweisen.

Zum Nachweis des zweiten Spaltprodukts destilliert man aus der Hälfte des Filtrats über eine 50-cm-Ringspaltssäule das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand bei 36°/40 Torr. Hierbei gehen etwa 30% des erwarteten 3,3-Dichlor-butanons-(2) (**3**) als farblose Flüssigkeit mit Sdp.<sub>760</sub> 112–113° (Lit.<sup>14</sup>): 114°) und  $n_D^{20}$  1.4338 (Lit.<sup>15</sup>): 1.4334) über. Der weitere Nachweis<sup>14,15</sup>) und die quantitative Bestimmung des 3,3-Dichlor-butanons-(2) erfolgt über zwei leicht aus ihm erhältliche Derivate des Diacetyls, und zwar über das *Diacetyl-bis-phenylhydrazon*<sup>16</sup>) (Ausb. 87%) und über das *Nickel-diacetyldioxim*<sup>17</sup>) (Ausb. 71%).

4. *Hydrierung des Amidins 2a*: Eine Lösung von 5.42 g (20 mMol) **2a** und 1.80 g (22 mMol) wasserfreiem Natriumacetat in trockenem Methanol wird mit 100 mg 5proz. Pd/C bei 25° hydriert (Wasserstoff-Aufnahme 508 cm). Nach Lösen des hygroskopischen Eindampfrückstandes in wenig Wasser versetzt man mit gesättigter Kaliumjodid-Lösung und kristallisiert das ausgefallene *N,N*-Dimethyl-*N'*-(2-chlor-1-methyl-propenyl)-benzamidiniumjodid (**5**) aus Methylchlorid/Äther um. Schmp. 137°, Ausb. 4.1 g (56%).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>2</sub>J (364.7) Ber. C 42.82 H 4.98 N 7.68 Gef. C 42.85 H 5.11 N 7.66

IR (KBr): 3075 ( $\text{NH}$ ), 1638/cm (konj. System).

Die aus **5** mit wäbr. Natriumcarbonat-Lösung freigesetzte Base schmilzt (aus n-Pentan) bei 78°.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub> (236.8) Ber. C 65.95 H 7.24 Cl 14.98

Gef. C 65.94 H 7.57 Cl 14.59 Mol.-Gew. 237 (massenspektrometr.)

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2.7 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.1 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.1 (q,  $J = 1.5$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.4 (q,  $J = 1.5$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

IR (KBr): 1656, 1610, 1590/cm (konj. System).

5. *Stickstoff-freie Reaktionsprodukte*: Der bei der in 1a) beschriebenen Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation anfallende gesamte Vorlauf wurde mehrmals an einer 50-cm-Ringspaltssäule feinfraktioniert. Hierbei wurden erhalten:

1) Bei 28–29°/80 Torr eine flüssige Fraktion, die sich auf Grund ihrer Zusammensetzung, des Sdp.<sub>760</sub> 100° (Lit.<sup>12</sup>): 100°), des Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.4571, Lit.<sup>12</sup>): 1.4570) und des NMR-Spektrums (CCl<sub>4</sub>,  $\tau$  7.8) als *trans*-2,3-Dichlor-buten-(2) erwies.

2) Bei 46–47°/30 Torr eine flüssige Fraktion, die sich auf Grund ihrer Zusammensetzung, des Sdp.<sub>30</sub> 46° (Lit.<sup>18</sup>): Sdp.<sub>30</sub> 47°), des Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.4815, Lit.<sup>18</sup>): 1.4815), des IR-Spektrums (Film, 1625 (C=C), 910/cm (=CH<sub>2</sub>), übereinstimmend mit Lit.<sup>18</sup>) sowie des NMR-Spektrums (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$  4.05 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1 Vinyl-H), 4.55 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1 Vinyl-H), 7.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)) als 2,3,3-Trichlor-buten-(1) erwies.

13) F. L. Pyman, J. chem. Soc. [London] **123**, 3370 (1923).

14) A. Faworski und K. Desbout, J. prakt. Chem. [2] **51**, 549 (1895).

15) S. R. Reed, J. org. Chemistry **30**, 2195 (1965).

16) H. v. Pechmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 1413 (1888).

17) H. Schmalfuß und H. Rethorn, Z. Unters. Lebensmittel **70**, 239 (1935).

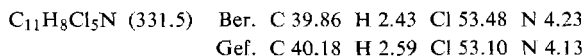
18) L. F. Hatch und J. F. D'Amico, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4393 (1951).

3) Ein nicht mehr quantitativ zerlegbarer Rückstand, der im wesentlichen aus durch wenig 2.2.3.3-Tetrachlor-butan verunreinigtem, unumgesetztem Benzonitril bestand, und aus dem das Tetrachlorbutan vom Schmp. 174° (Lit.<sup>12)</sup>: 174°) durch Sublimation teilweise abgetrennt werden konnte.

Die quantitative Zusammensetzung des Destillats wurde gaschromatographisch an einer Silikonölsäule bei 140° zu 50% [bezogen auf eingesetztes Butin-(2)] *trans*-2.3-Dichlor-buten-(2), 2% 2.3.3-Trichlor-buten-(1) und 3% 2.2.3.3-Tetrachlor-butan sowie 62% des eingesetzten Benzonitrils ermittelt. Nennenswerte Mengen weiterer Bestandteile waren im Gaschromatogramm nicht erkennbar.

6. *N*-[2.2-Dichlor-1-dichlormethylen-propyl]-benzimidchlorid (**1b**)

a) Aus *Butin*-(2): Bei 25° werden in einem Kolben, der mit einer –20° kalten Rückflußkühlung versehen ist, 54.1 g (1.00 Mol) *Butin*-(2), 103.1 g (1.00 Mol) *Benzonitril* und 141.8 g (4.00 g-Atom) *Chlor* miteinander umgesetzt. Die wie bei 1a) durchgeführte Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation liefert neben nicht umgesetztem Benzonitril (56.7 g, 55%) ein an der Luft zersetzliches Öl, das nach fraktionierter Rektifikation bei 118–120°/10<sup>–3</sup> Torr siedet. Ausb. 121.5 g (82%, bez. auf umgesetztes Benzonitril).

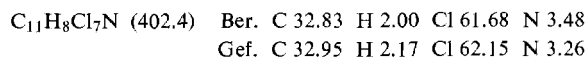


IR (Film): 1650/cm (konj. System).

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 1.9 (m, 2 arom. H), 2.6 (m, 3 arom. H), 7.7 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

b) Aus **1a**: Eine Lösung von 14.0 g (0.053 Mol) **1a** in Methylenchlorid wird bei 25° mit *Chlor* gesättigt und das Reaktionsgemisch anschließend bei Raumtemp. i. Vak. zur Trockne gedampft. Es hinterbleiben 17.4 g (99%) **1b**.

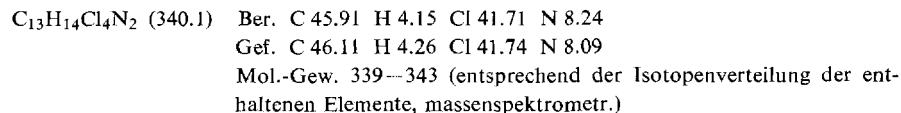
7. *N*-[1.2.2-Trichlor-1-trichlormethyl-propyl]-benzimidchlorid (**6**): In eine Mischung von 15.4 g (0.047 Mol) **1b** und 70 g Benzonitril werden bei 70–80° Luft und *Chlor* im Verhältnis 1:1 bis zur Sättigung eingeleitet. Der Eindampfdruckstand kristallisiert beim Erkalten und schmilzt nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei 81°. Ausb. 16.6 g (89%).



IR (KBr): 1680/cm (konj. System).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 1.8 (m, 2 arom. H), 2.7 (m, 3 arom. H), 7.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

8. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[2.2-dichlor-1-dichlormethylen-propyl]-benzimidin (**2b**): Eine Lösung von 6.2 g (0.138 Mol) *Dimethylamin* und 15.2 g (0.046 Mol) **1b** in 200 ccm trockenem Äther setzt man wie bei Versuch 2. um und arbeitet in gleicher Weise auf. Schmp. 78°, Ausb. 14.8 g (96%).



IR (KBr): 1605, 1595, 1550/cm (konj. System).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 2.6 (s, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.05 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.8 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).