

Karl-W. Thiem<sup>1)</sup>

Über gekoppelte Additionsreaktionen, III<sup>2)</sup>

## Zum Mechanismus der Reaktion von Butin-(2) mit Chlor und Nitrilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Eingegangen am 5. August 1970)



Aufgrund kinetischer Messungen und der Isolierung eines Zwischenproduktes (4) ergibt sich als Primärschritt der Titelreaktion die gekoppelte Addition an die C≡C-Dreifachbindung. Ein Imidazolium-jodid (8) wird aus dem Produkt der gekoppelten Addition (3) dargestellt.

### Coupled Additions, III<sup>2)</sup>

#### On the Mechanism of the Reaction of But-2-yne with Chlorine and Benzonitrile

On the basis of kinetic measurements and the isolation of an intermediate (4) it is concluded that the first step of the title reaction is a coupled addition to the C≡C triple bond. An imidazolium iodide (8) is obtained from the product of the coupled addition (3).



Die Umsetzung von Butin-(2) mit Chlor und Benzonitril führt in zwei Stufen zu dem *N*-Vinyl-imidchlorid 3<sup>2)</sup>.

Offengeblieben war die Frage, ob die gekoppelte Addition von Chlor und Benzonitril schon in der ersten Reaktionsstufe an die C≡C-Dreifachbindung erfolgt (Mechanismus A) oder ob in der ersten Reaktionsphase Chlor zum 2.3-Dichlorbuten-(2) addiert wird, das erst in einer Folgeraktion die gekoppelte Addition eingeht (Mechanismus B).

Als erstes wurde versucht, zwischen den Mechanismen A und B aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten des Butins-(2) und des 2.3-Dichlorbutens-(2) zu entscheiden. Man setzte bei  $-30^{\circ}$  unter einer Sauerstoffatmosphäre (zur Vermeidung radikalischer Nebenreaktionen<sup>3)</sup>) Butin-(2) bzw. 2.3-Dichlorbuten-(2) mit Chlor in Gegenwart des ebenfalls zur gekoppelten Addition befähigten Acetonitrils<sup>4)</sup> um und ermittelte die jeweils nicht verbrauchten Chlormengen jodometrisch. Bei dieser Versuchsführung hat man keinerlei Anhaltspunkte dafür, ob das verbrauchte Chlor einfach oder gekoppelt addiert wird. Damit kann aber allein

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

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: W. Theilacker † und K.-W. Thiem, Chem. Ber. 103, 670 (1970).

<sup>3)</sup> M. L. Poutsma, Science [Washington] 157, 997 (1967).

<sup>4)</sup> K.-W. Thiem, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Hannover 1967.

aufgrund der Reaktionskinetik nicht zwischen den Mechanismen A und B entschieden werden. Man benötigt noch ein zusätzliches Indiz; dazu wurde der Nachweis gewählt, daß auch bei Einsatz äquimolarer Mengen von Butin-(2) und Chlor das Nitril in annähernd gleichem Umfange (ca. 22%) in das Reaktionsprodukt eingebaut wird wie bei der bisher beschriebenen Verwendung eines Chlorüberschusses. Denn in diesem Falle muß bei schneller Primärreaktion zugleich das Nitril eingebaut werden, ehe das langsamer weiterreagierende Zwischenprodukt Gelegenheit hat, in größerem Umfange die gekoppelte Addition einzugehen.

2.3-Dichlor-buten-(2) reagiert mit Chlor in Acetonitril so langsam, daß man es zweckmäßig in einem großen Überschuß einsetzt. Bei einem Dichlorbuten/Chlor-Verhältnis von 95:1 verläuft die Reaktion nach pseudoerster Ordnung mit der aufgrund der bekannten Gleichung

$$\ln \frac{c(\text{Cl}_2)}{c_0(\text{Cl}_2)} = -k_1 \cdot c(\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2) \cdot t$$

definierten Konstante  $k_1 = 9.6 \cdot 10^{-3} (\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ .  $k_1$  ist aufgrund dieser Definition gleich der Konstante  $k_2$  der bei Umsatz äquimolarer Mengen von Chlor und 2.3-Dichlor-buten-(2) vorsichgehenden Reaktion zweiter Ordnung.

Versuche, diesen  $k_2$ -Wert direkt zu bestimmen, erwiesen sich als relativ schwierig, weil sich die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Herabsetzung der 2.3-Dichlorbuten-(2)-Konzentration so sehr verlangsamt, daß auch nach zwei Tagen erst ein 12proz. Umsatz erfolgt ist.

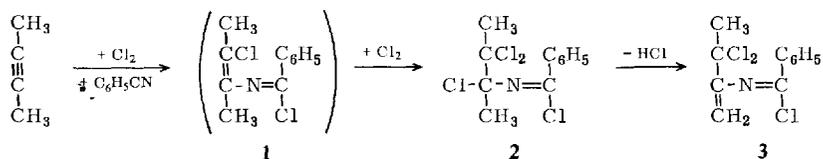
Beim Butin-(2) liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Es reagiert unter gleichen Bedingungen derart schnell mit Chlor, daß eine exakte kinetische Bestimmung des pseudo-monomolekularen Reaktionsverlaufs nicht möglich war. Selbst beim Einsatz äquimolarer Mengen der Partner im Sinne einer Reaktion zweiter Ordnung verläuft die Reaktion so rasch, daß man bei schnellstmöglichem Arbeiten (Reaktionszeit 30,4 Sek.) bereits einen 70proz. Umsatz beobachtet. Aufgrund dieses Wertes läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{2(\text{C}_4\text{H}_6)}$  zu  $6.4 \cdot 10^2 (\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$  abschätzen. Der Quotient  $k_{2(\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2)}/k_{2(\text{C}_4\text{H}_6)}$  errechnet sich somit zu ca.  $7 \cdot 10^4$ .

Die Reaktionsfähigkeit des Butins-(2) übertrifft danach die des 2.3-Dichlorbutens-(2) derart, daß die Reaktion der  $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindung praktisch beendet ist, ehe sich die  $\text{C} = \text{C}$ -Doppelbindung in merklichem Umfange an der Reaktion beteiligen kann. Da trotz dieses großen Geschwindigkeitsunterschieds zwischen den beiden Reaktionsstufen primär bereits Stickstoff in das Zwischenprodukt eingebaut wird, ist damit der Mechanismus A bewiesen.

Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten von Alkin und Alken ist mit ca.  $7 \cdot 10^4$  um etwa drei Zehnerpotenzen größer als der von Robertson<sup>5)</sup> beobachtete Quotient der  $k$ -Werte von Acetylendicarbonsäure-diäthylester und Fumarsäure-diäthylester, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß bei Robertson Alkin und Alken die gleichen geschwindigkeitshemmenden  $-\text{I}$ -Liganden tragen, während hier nur das Alken mit  $-\text{I}$ -Liganden besetzt ist.

<sup>5)</sup> P. W. Robertson, W. E. Dament, R. M. Milburn und W. H. Oliver, J. chem. Soc. [London] 1950, 1628.

Die nach dem Mechanismus A in der Sekundärreaktion erfolgende Umsetzung des bei der gekoppelten Addition entstehenden Primärprodukts **1** in die Endstufe **3** geht in zwei Schritten über das weitere Zwischenprodukt **2** vor sich, das bei schonender Aufarbeitung isoliert werden kann und oberhalb Raumtemperatur rasch (innerhalb einiger Wochen sogar bei  $-20^\circ$  im kristallisierten Zustand) Chlorwasserstoff unter Bildung von **3** abspaltet. Danach findet bei der Umsetzung von Butin-(2) zu **3** in der Tat die ursprünglich erwartete zweifache Anlagerungsreaktion statt, und zwar primär eine gekoppelte Addition an die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung (zu **1**) und sekundär eine einfache Addition an die dabei entstandene  $C=C$ -Doppelbindung (zu **2**). Die Chlorwasserstoffabspaltung zur Endverbindung **3** erfolgt schließlich erst in einer dritten Reaktionsstufe.



Für die angenommene Struktur der Verbindung **2** sprechen folgende Argumente:

1) Die Anwesenheit der Imidchloridgruppe wird durch das Auftreten der auch bei **3** beobachteten starken Bande im IR-Spektrum bei  $1650/\text{cm}$  bestätigt<sup>2)</sup>.

2) Im aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums treten zwei Singulets von je drei Protonen ( $\tau$  7.7 und 7.8) auf, die nur zwei Methylgruppen zugeordnet werden können. Eine Verbindung, die unter Chlorwasserstoffabspaltung in **3** übergeht und zwei Methylgruppen im Molekül enthält, kann nur die Struktur **2** besitzen. Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen-Signale stehen in befriedigender Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur.

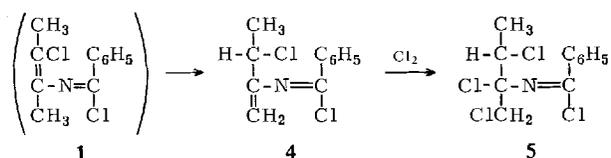
Als erste Zwischenverbindung des Mechanismus A konnte **1** noch nicht isoliert werden. Seine Erfassung sollte am ehesten möglich sein, wenn man im Gegensatz zu den früheren Versuchen Butin-(2) bei tieferer Temperatur ( $-30^\circ$ ) und mit einem Unterschub an Chlor umsetzt und dadurch die Weiterreaktion von **1** nach **2** erschwert.

In Verwirklichung dieses Gedankens wurde das Butin-(2)/Chlor-Verhältnis stetig erhöht. Jedoch entstand auch nach Überschreitung des Äquivalenzpunktes zunächst noch immer **2** als Hauptprodukt. Erst bei einem Molverhältnis von 10:1 trat die Bildung von **2** hinter der eines neuen Reaktionsprodukts zurück. Bei diesem handelt es sich jedoch nicht um **1**, sondern um ein Isomeres, dem aufgrund des NMR-Spektrums die Struktur **4** zuerteilt werden muß. Es tritt nämlich das Signal nur einer Methylgruppe als Dublett bei  $\tau$  8.6 auf. Weiterhin spricht die chemische Verschiebung dieses Signals und die Kopplung mit einem Proton ( $\tau$  5.35, q,  $J = 6.6$  Hz) für das Vorliegen einer  $\text{CH}_3\text{CHCl}$ -Gruppe<sup>6)</sup>. Außerdem treten im olefinischen Bereich zwei Signale von je einem Proton bei  $\tau$  4.8 und 4.55 auf, die in Analogie zum Spektrum des 2.3.3-Trichlor-butens-(1)<sup>2)</sup> einer Vinylgruppierung zugeordnet werden müssen.

<sup>6)</sup> F. A. Daniher und P. E. Butler, *J. org. Chemistry* **33**, 2637 (1968).

Bei dem als frühest faßbarem Reaktionsprodukt unerwartet auftretenden **4** handelt es sich nicht um ein Zwischenprodukt der gekoppelten Addition an Butin-(2), denn dann sollte **4** sich unter den Reaktionsbedingungen direkt oder auf dem Umwege über **1** zu der weiteren Zwischenverbindung **2** umsetzen lassen. Gerade dies ist aber nicht der Fall, und zwar ist es weder möglich, **1** durch Isomerisierung von **4** zu erhalten, noch eine Chloraddition an **4** unter gleichzeitiger Molekülumlagerung zu **2** durchzuführen. Aus Chlor und **4** entsteht vielmehr ein neuartiges, vermutlich mit **2** isomeres, nicht in Substanz isoliertes Chloradditionsprodukt, das aufgrund des NMR-Spektrums (in Benzonitril) die Struktur **5** besitzt.

Danach ist das Imidchlorid **1** eine sehr unbeständige Substanz, die sich unter den Reaktionsbedingungen sehr schnell weiter umsetzt und deswegen nicht gefaßt werden konnte. Normalerweise reagiert sie mit überschüssigem Chlor zum Zwischenprodukt **2**, und erst bei Abwesenheit von Chlor findet die offensichtlich langsamer verlaufende Isomerisierung zu **4** statt, das somit im Sinne folgender Formulierung nur das Produkt einer unter bestimmten Bedingungen eintretenden Seitenreaktion darstellt.



Die bei dieser Arbeitshypothese als sehr schnell angenommene Addition von Chlor an **1** steht in einem gewissen Gegensatz zur relativ langsamen Reaktion des 2,3-Dichlor-butens-(2) mit Chlor. Sie erscheint jedoch sofort verständlich, wenn man berücksichtigt, daß **1** bis zu einem gewissen Grade die Struktur eines Enamins aufweist.

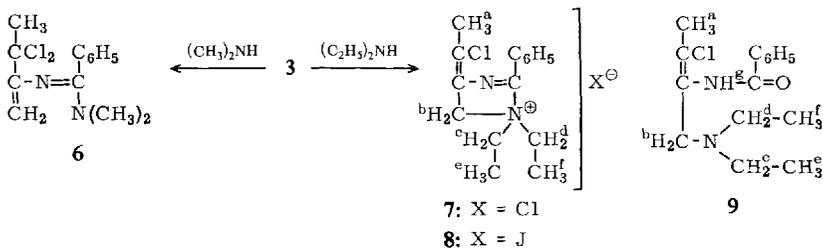
Die Isomerisierung von **1** zu **4** in Abwesenheit von Chlor wird vermutlich durch Protonen katalysiert, in Analogie zu Reaktionen, bei denen ein Chlor-Kation eine C=C-Doppelbindung angreift, und dafür in  $\beta$ -Stellung zum eingetretenen Chloratom ein Proton aus einer Methylgruppe austritt<sup>7)</sup>. Die für diesen Mechanismus erforderliche Anwesenheit von Chlorwasserstoff im Reaktionsgemisch ist nachgewiesen und wahrscheinlich auf die Zersetzung von in geringem Maße gebildeten **2** zurückzuführen.

Der Primärschritt der gekoppelten Addition an die C=C-Dreifachbindung ist vermutlich elektrophiler Natur, weil man unter den Bedingungen der gekoppelten Addition in der Richtung vom Butin-(2) (sehr rascher Umsatz bereits bei  $-30^\circ$ ) über das Tolan (langsame Reaktion bei  $+30^\circ$ ) zum Acetylendicarbonsäure-dimethylester (nahezu reaktionslos bis  $+60^\circ$ ) eine starke Abschwächung der Reaktionsfähigkeit beobachtet. Die Geschwindigkeit der gekoppelten Addition wird möglicherweise noch stärker zurückgedrängt als die der einfachen Anlagerung, weil Tolan im Gegensatz zu Butin-(2) nur eine Chloraddition ohne den Einbau von Stickstoff erfährt.

<sup>7)</sup> P. B. D. de la Mare und A. Salama, J. chem. Soc. [London] 1956, 3337.

Auch bei der erst bei 30° verlaufenden gekoppelten Addition von Chlor und Benzonitril an 2,3-Dichlor-buten-(2) läßt sich als Zwischenprodukt die Verbindung **2** isolieren. Der Anteil der gekoppelten Reaktion am Gesamtumsatz des Olefins ist dabei mit etwa 38% nahezu doppelt so groß wie im Falle des Butins-(2), während der Anteil an stickstofffreien Reaktionsprodukten (77% 2,3,3-Trichlor-buten-(1), 23% 2,2,3,3-Tetrachlor-butan) auf 51% des Gesamtumsatzes zurückgeht.

Die in der II. Mitteilung<sup>2)</sup> beschriebene Umsetzung des *N*-Vinyl-imidchlorids **3** mit Dimethylamin zum Amidin **6** verläuft im Fall der Verwendung von Diäthylamin unerwartet unter Ringbildung. Man erhält primär ein wasserlösliches Chlorid **7**, das nur in Form des zugehörigen Jodids **8** rein isoliert werden konnte. Bei dem Versuch, durch Alkali die zugehörige Base freizusetzen, entsteht unter Aufnahme eines Hydroxyl-Ions und Abspaltung des Jod-Ions das ätherlösliche Säureamid **9**, aus dem das Jodid **8** nicht mehr regeneriert werden kann.



Sowohl die angenommene Struktur **8** des Jodids als auch die Struktur **9** des Säureamids stehen in voller Übereinstimmung mit ihren IR- und NMR-Spektren. Im einzelnen wurde beobachtet:

Bei Verbindung **8**

a) Im IR-Spektrum die für die  $\text{N}=\text{C}-\overset{\oplus}{\text{N}}$ -Gruppe charakteristische<sup>8)</sup> intensive Bande bei 1683/cm.

b) Im NMR-Spektrum u. a. das Triplet einer Methylgruppe bei  $\tau$  7.55, die mit einer Methylengruppe koppelt, welche sich aufgrund ihres  $\tau$ -Wertes (5.0 ppm) an einem quartären  $\text{N}^{\oplus}$ -Atom befinden muß. Ferner deuten die  $\tau$ -Werte der Signale zweier weiterer Methyl- ( $\tau$  8.7) und Methylengruppen ( $\tau$  5.5) auf das Vorliegen einer Diäthylammoniumgruppe hin<sup>9)</sup>. Schließlich läßt die niedrige Kopplungskonstante (1 Hz) nur die Deutung einer Allyl- oder Homoallylkopplung zu. Alle diese Befunde können nur dann befriedigend gedeutet werden, wenn man in einer Verbindung der Struktur **8** eine Homoallylkopplung zwischen den Protonen a und b annimmt.

Beim Säureamid **9**

a) Im IR-Spektrum die für die Säureamidgruppierung charakteristischen<sup>10)</sup> Banden bei 3340, 1650 und 1515/cm.

<sup>8)</sup> R. E. Kepner, S. Winstein und W. G. Young, J. Amer. chem. Soc. **71**, 115 (1949).

<sup>9)</sup> F. Klages, J. E. Gordon und H. A. Jung, Chem. Ber. **98**, 3748 (1965).

<sup>10)</sup> D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 65, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

b) Im NMR-Spektrum einerseits wieder die Homoallylkopplung zwischen den Methylprotonen a ( $\tau$  8.0) und den Methylenprotonen b ( $\tau$  6.8), andererseits eine deutliche Heraufsetzung der  $\tau$ -Werte der Methylenprotonen b und c, d ( $\tau$  7.55) sowie in geringerem Maße auch der der Methylprotonen e und f ( $\tau$  9.0) gegenüber den entsprechenden Protonen in **8** als Folge der Entladung des N-Atoms; ferner ein breites Signal bei  $\tau$  2.2 (1 H), das man in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>11)</sup> dem Proton g der Amidgruppe zuordnen kann.

Die beschriebene Reaktion kann gedeutet werden als innere  $S_N$ -Reaktion<sup>12)</sup> des auch hier primär entstehenden, **6** entsprechenden Amidins. Ein ähnliches und vermutlich auf die gleichen Ursachen zurückzuführendes unterschiedliches Verhalten von Dimethyl- und Diäthyl-Stickstoff-Verbindungen hat auch Jones<sup>13)</sup> beschrieben.

Herrn Prof. Dr. W. Theilacker † bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. F. Klages für die tatkräftige Förderung zu großem Dank verpflichtet. Der *Studienstiftung des deutschen Volkes* danke ich für die Gewährung eines Stipendiums und den *Chemischen Werken Hüls* für die Überlassung von Butin-(2).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmp. (nicht korrigiert) wurden im Tottoli-Apparat bestimmt, die IR-Spektren mit dem Leitz-IR-Spektrographen, die NMR-Spektren mit den Geräten Varian A 60 und HA 100 mit TMS als innerem Standard, das Massenspektrum mit dem Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT aufgenommen.

1. *Kinetische Messungen*: Das Reaktionsgefäß bestand aus zwei an einem mit Schlichtthermometer versehenen Tubus im rechten Winkel zueinander angesetzten Kölbchen, von denen das eine 10 ccm einer Lösung von Chlor in Acetonitril, das andere 10 ccm einer Lösung von Butin-(2) bzw. 2,3-Dichlor-buten-(2) in Acetonitril unter einer Sauerstoffatmosphäre enthielt. Nach Temperieren auf  $-30^\circ$  wurden durch Schwenken des Reaktionsgefäßes beide Lösungen vereinigt und nach Ablauf der Reaktionszeit der Gehalt an unumgesetztem Chlor jodometrisch mit wäßriger  $n/100$  Thiosulfatlösung bestimmt. Nach Blindversuchen mußte am Chlorwert eine Korrektur für Chlorverluste von  $+0.6\%$  angebracht werden. In den Tabellen 1 und 2 sind als Chlorkonzentrationen die korrigierten Werte in Mol/l, die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  in  $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  angegeben.

### 2. N-[1.2.2-Trichlor-1-methyl-propyl]-benzimidchlorid (2)

a) Aus Butin-(2): Mit Sauerstoff als Trägergas werden 35.5 g (0.50 Mol) Chlor bei  $-30^\circ$  in ein Gemisch von 27.0 g (0.50 Mol) Butin-(2) und 51.5 g (0.50 Mol) Benzonnitril eingeleitet. Dann destilliert man i. Vak. bei  $35^\circ$  die einfachen Additionsprodukte von Chlor an Butin-(2) sowie nicht umgesetztes Butin-(2) (19%) und Benzonnitril (78%) ab. Der Destillationsrückstand liefert nach Aufnehmen bei  $-20^\circ$  in n-Pentan 16.5 g **2** (14%, bez. auf umgesetztes Butin-(2)). Aus n-Pentan Schmp.  $74^\circ$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}$  (299.1) Ber. C 44.18 H 3.71 Cl 47.43 Gef. C 44.14 H 3.83 Cl 47.26  
NMR (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  2.2 (m, 2H), 2.8 (m, 3H), 7.7 (s, 3H), 7.8 (s, 3H).

<sup>11)</sup> N. F. Chamberlain, *Analytic. Chem.* **31**, 56 (1959).

<sup>12)</sup> R. H. de Wolfe und W. G. Young, *Chem. Reviews* **56**, 753 (1956); A. Fry, *Pure appl. Chem.* **8**, 409 (1964).

<sup>13)</sup> E. R. H. Jones, R. N. Lacey und P. Smith, *J. chem. Soc. [London]* **1946**, 940.

Tab. 1. Kinetische Daten für die Umsetzung äquimolarer Mengen von Butin-(2) und Chlor in Acetonitril.  $c(\text{C}_4\text{H}_6) = 0.0075 \text{ Mol/l}$ 

$t$ [min]	$c(\text{Cl}_2) \cdot 10^3$	$k_2$
0	7.025	
0.51	2.139	$6.4 \cdot 10^2$

Tab. 2. Kinetische Daten für die Umsetzung von 2,3-Dichlor-buten-(2) mit Chlor in Acetonitril.  $c(\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2) = 0.75 \text{ Mol/l}$ 

$t$ [min]	$c(\text{Cl}_2) \cdot 10^3$	$c_0(\text{Cl}_2) \cdot 10^3$	$k_1$
10	7.205	8.188	
48	5.508	8.138	
97	3.823	8.050	$9.6 \cdot 10^{-3}$
169	2.340	8.188	

b) Aus 2,3-Dichlor-buten-(2): Nach Vorschrift 2a) werden unter Rühren 8.85 g (0.152 Mol) Chlor in ein bei 25–30° gehaltenes Gemisch von 19.02 g (0.152 Mol) 2,3-Dichlor-buten-(2) und 16.64 g (0.162 Mol) Benzonnitril eingeleitet. Die wie oben durchgeführte Aufarbeitung liefert neben 1% unumgesetztem 2,3-Dichlor-buten-(2) 12.3 g **2**, Ausb. 27% (bez. auf umgesetztes Dichlorbuten).

3. Stickstofffreie Nebenprodukte: Zur quantitativen Bestimmung der bei der Reaktion von 2,3-Dichlor-buten-(2) mit Chlor und Benzonnitril entstehenden N-freien Verbindungen wurden die nach Vorschrift 2b) erhaltenen N-freien Vorläufe (23.35 g) der Destillation NMR-spektroskopisch untersucht und aus der Intensität der Signale die in Tab. 3 zusammengestellten Molprozentage ermittelt.

Tab. 3. Aus Versuch 2b) erhaltene Mengen N-freier Nebenprodukte (NMR-spektroskop. ermittelt)

Komponente	$\text{CH}_3$ $\tau$	$\text{C}_6\text{H}_5$ $\tau$	$I_a$	Mol-% <sup>b)</sup>
2,3-Dichlor-buten-(2)	7.9	—	0.33	1.05
2,3,3-Trichlor-buten-(1)	7.7	—	10.40	32.72
2,2,3,3-Tetrachlor-butan	7.6	—	3.25	10.32
Benzonnitril	—	2.5	17.80	56.01

<sup>a)</sup> Relative Intensität, bez. auf ein Proton.

<sup>b)</sup> Mol-% =  $I_i \cdot 100 / \sum I_i$ .

4. N-[2-Chlor-1-methylen-propyl]-benzimidchlorid (**4**): Unter Rückflußkühlung mit –60° kaltem Methanol werden bei –30° in ein Gemisch von 270 g (5 Mol) Butin-(2) und 515 g (5 Mol) Benzonnitril 33.1 g (0.47 Mol) Chlor mit Sauerstoff als Trägergas eingeleitet. Nach Abdestillieren aller leichtflüchtigen Verbindungen einschließlich des Hauptteils des unumgesetzten Benzonnitrils bei 40°/0.001 Torr geht das Hauptprodukt bei 77–79°/0.001 Torr über. Ausb. 15.9 g (15%, bez. auf eingesetztes Chlor).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}$  (228.1) Ber. C 57.92 H 4.86 Cl 31.08 Gef. C 57.65 H 5.12 Cl 31.12

IR (Film): 1662/cm.

NMR (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  2.05 (m, 2 H), 2.75 (m, 3 H), 4.55 (m,  $J = 1 \text{ Hz}$ , 1 H), 4.8 (m,  $J = 1 \text{ Hz}$ ), 5.35 (q,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 1 H), 8.6 (d,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 3 H).

MS: (M–Cl)<sup>+</sup> 193.

5. *Chlorierung von 4 zu N-[1,2-Dichlor-1-chlormethyl-propyl]-benzimidchlorid (5)*: In ein Gemisch von 90 mg (0.40 mMol) **4** in 90 mg (0.88 mMol) Benzonitril werden bei 25° während 1 Stde. Chlor und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 eingeleitet. NMR-Spektrum des nicht aufgearbeiteten Reaktionsgemisches (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  1.9 (m, 2 H), 2.3 (m, 3 H), 5.5 (q,  $J = 6.2$  Hz, 1 H), 6.05 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl<sup>b</sup>), 8.6 (d,  $J = 6.2$  Hz, 3 H).

6. *Chlorierung von Tolan in Benzonitril*: Bei 30° wurden in ein Gemisch von 17.8 g (0.10 Mol) Tolan und 22.8 g (0.22 Mol) Benzonitril Chlor und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 bis zur Aufnahme von 10.3 g (0.145 Mol) Chlor eingeleitet. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich bei 50° i. Hochvak. 99% des eingesetzten Benzonitrils abdestillieren. Der Destillationsrückstand war stickstofffrei.

7. *1,1-Diäthyl-2-phenyl-4-[1-chlor-äthyliden]- $\Delta^2$ -imidazoliumjodid (8)*: Eine Lösung von 22 g (0.30 Mol) Diäthylamin in 100 ccm trockenem Äther läßt man bei -5° unter Rühren zu einer trockenen ätherischen Lösung (200 ccm) von 26.3 g (0.10 Mol) **3** tropfen. Die Abtrennung des Imidazoliumsalzes vom als Nebenprodukt entstandenen Diäthylaminhydrochlorid geschieht am besten durch Aufnahme des nach 48 Stdn. ausgefallenen kristallinen Niederschlags in Wasser und Zusatz von gesättigter *KJ*-Lösung, woraufhin **8** nahezu rein auskristallisiert. Aus Methylenchlorid/Äther Schmp. 128–129°, Ausb. 20.2 g (52%).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>2</sub>J (390.7) Ber. C 46.11 H 5.16 N 7.17 Gef. C 46.06 H 5.18 N 7.33

IR (KBr): 1683/cm.

NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.8 (m, 2 H), 2.4 (m, 3 H), 5.0 (q,  $J = 2$  Hz, 2 H), 5.5 (m,  $J = 7$  Hz, 4 H), 7.55 (t,  $J = 2$  Hz, 3 H), 8.7 (t,  $J = 7$  Hz, 6 H).

Das aus einer konz. wäßrigen Lösung von **8** mit gesättigter wäßriger *Pikrinsäure*-Lösung erhältliche *Pikrat* schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol/Äther bei 151–152°.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>2</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (491.9) Ber. C 51.28 H 4.51 Cl 7.21 N 14.24

Gel. C 51.63 H 4.61 Cl 7.45 N 14.13

8. *N-[2-Chlor-1-diäthylaminomethyl-propenyl]-benzamid (9)*: In einer mit 200 ccm Äther überschichteten Lösung von 820 mg (14.66 mMol) *KOH* in 100 ccm Wasser werden 5.34 g (14.66 mMol) **8** gelöst und das am Auftreten einer Trübung erkenntliche **9** durch mehrfaches Umschütteln in die ätherische Phase übergeführt. **9** kristallisiert aus der stark eingeeengten ätherischen Phase bei -20°. Aus n-Pentan Schmp. 54°, Ausb. 3.2 g (78%).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O (280.8) Ber. C 64.16 H 7.54 Cl 12.63 Gef. C 64.14 H 7.62 Cl 12.67

IR (KBr): 3340, 1650, 1515/cm.

NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  2.2 (breit, 1 H), 2.5 (m, 2 H), 2.85 (m, 3 H), 6.8 (q,  $J = 1$  Hz, 2 H), 7.55 (q,  $J = 7$  Hz, 4 H), 8.0 (t,  $J = 1$  Hz, 3 H), 9.0 (t,  $J = 7$  Hz, 6 H).

[284/70]