

b) Aus 200 mg *II* durch 15 stdg. Erhitzen mit 1 ccm *Äthyljodid* in 10 ccm Nitrobenzol auf 90–100°. Farblose, perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp. 134°.

$C_{12}H_{16}N_3J$ (329.2) Ber. C 43.8 H 4.9 N 12.8 Gef. C 43.8 H 5.0 N 13.0

1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4)-methylester: 24 g *Malonsäure-dimethylester* wurden in eine Lösung von Natriummethylat in Methanol (6 g Na in 180 ccm Methanol) eingetragen und die Mischung nach Zugabe von 22 g *Benzylazid* 6 Stdn. unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Versetzen mit Wasser wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich sofort ein rötliches Öl und über Nacht farblose Kristalle abschieden. Ein Teil des Öls konnte durch Aufkochen mit der Mutterlauge und Abkühlen ebenfalls kristallin gewonnen werden. Ausb. 20 g (52% d. Th., bezogen auf *Benzylazid*).

1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5)-carbonsäure-(4): Aus 20 g des vorstehenden Esters durch 30 Min. Kochen mit Natronlauge (11 g NaOH in 70 ccm Wasser). Der durch konz. Salzsäure gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Schmp. 90° (Zers.).

1-Benzyl-1.2.3-triazolon-(5): Die vorstehende Carbonsäure wurde ohne weitere Reinigung 1/2 Stde. in 150 ccm Wasser gekocht (lebhafte Kohlendioxydentwicklung), das Produkt abfiltriert und aus Methanol oder Butylacetat umkristallisiert. Ausb. 10 g (67% d. Th., bezogen auf den Ester). Schwach rötliche Kristalle vom Schmp. 159° (Zers.).

$C_9H_9ON_3$ (176.1) Ber. C 61.4 H 5.2 N 23.9 Gef. C 61.4 H 5.3 N 24.2

HORST BAGANZ und JOACHIM PFLUG*)

Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VII¹⁾

REAKTIONEN MIT 1.2-DICHLOR-1.2-DIÄTHOX-ÄTHAN UND 1-CHLOR-1.2-DIÄTHOX-ÄTHEN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 14. Dezember 1956)

Durch Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthan mit Anilin entsteht 1.1.2.2-Tetraanilino-äthan, aus dem durch Behandlung mit Blausäure 1.2-Dianilino-acrylnitril erhalten wurde. Die Reaktion des Dichlorproduktes mit Kupfer(I)-cyanid führte zur Bildung von 1.2-Diäthoxy-acrylnitril. – Die Anlagerung von Phenol bzw. Benzoësäure an 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen führte zu Äthoxyessigsäureester unter Abspaltung von Äthylchlorid bzw. Benzoylchlorid.

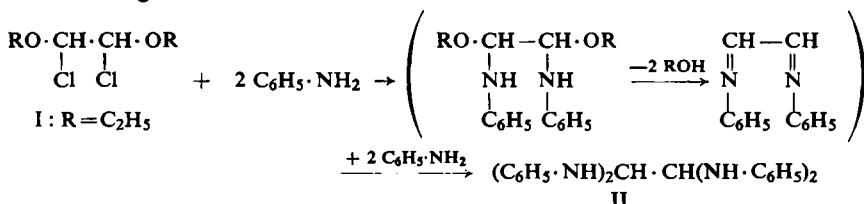
Im Anschluß an die Arbeit¹⁾ über Umsetzung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen mit *o*-Phenyldiamin wurde nunmehr das Verhalten des Dichlorproduktes gegenüber einfachen primären Aminen und ähnlichen Verbindungen untersucht.

1.2-Diäthoxy-(I) und 1.2-Dibutoxy-1.2-dichlor-äthan setzen sich mit Anilin bei 0° zu 1.1.2.2-Tetraanilino-äthan (II) um. Dabei entsteht zunächst wahrscheinlich als Zwi-

*) Auszug aus der Dissertation. Berlin 1956.

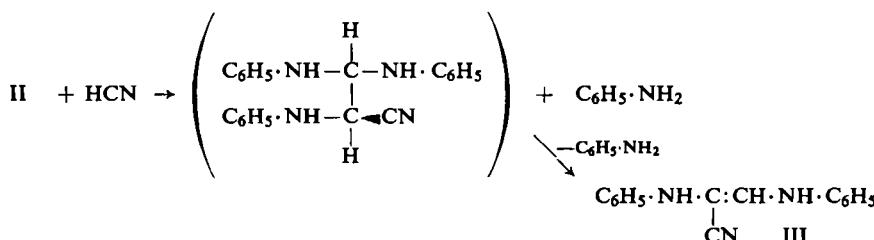
¹⁾ VI. Mitteil.: H. BAGANZ und J. PFLUG, Chem. Ber. 89, 689 [1956].

schenprodukt 1.2-Dialkoxy-1.2-dianilino-äthan. Aus früheren Untersuchungen wissen wir, daß die Gruppierung $\text{ROCH}-\text{NHR}$ unbeständig ist und unter Alkoholabspaltung in $\text{CH}=\text{NR}$ zerfällt. Bei Anwendung von Anilin im Überschuß ist diese Verbindung dann in der Lage, unter Aufrichtung der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung ein weiteres Mol. Anilin anzulagern.



Analog hat A. EIBNER²⁾ durch Behandlung von Acetaldehyd mit Anilin Äthyliden-dianilin erhalten.

Das Tetraanilinoäthan besitzt in seinen Eigenschaften Ähnlichkeit mit den Acetalen. Während es gegen Alkalien beständig ist, zeigt es gegen Säuren eine große Empfindlichkeit. Bereits in essigsaurer Lösung tritt Hydrolyse in Glyoxal und Anilin ein. Katalytisch erregter Wasserstoff spaltet 2 Moll. Anilin ab. Das dabei sich bildende Dianilinoäthan konnte durch Reaktion mit Formaldehyd bzw. Acetaldehyd als Tetrahydro-imidazolderivat³⁾ charakterisiert werden. Beim Erhitzen in Benzol bzw. Xylool hat es die Neigung, sich unter Abspaltung von Anilin in eine andere Verbindung umzuwandeln. Die Analyse und die Mol.-Gew.-Bestimmung machen die Bildung von Dianilino-acetaldehyd-anil sehr wahrscheinlich. Diese Umwandlung läßt sich im Mikroskop sehr schön beobachten. Erwärmst man die mikrokristallinen Nadeln von II (Schmp. 102–103° u. Zers.) in Xylool auf ca. 80° (Badtemperatur), dann geht die Substanz allmählich in Lösung, und die anfänglich gelbe Farbe vertieft sich nach Rot. Bei Abkühlen kristallisieren Würfel, die nach Umkristallisieren bei 148° schmelzen. Durch Erwärmung der Würfel in Benzol mit Anilin konnte unter dem Mikroskop ihre Rückverwandlung in Nadeln festgestellt werden.



Wurde II mit HCN gespalten, so entstand 1.2-Dianilino-acrylnitril (III). Der Reaktionsverlauf läßt sich wahrscheinlich so erklären, daß im Tetraanilinoäthan, indem die Bindungen der Kohlenstoffatome zu den Anilinresten polarisiert sind, zunächst ein Anilinorest durch eine Nitrilgruppe substituiert wird. Durch Eintritt der CN-Dreifachbindung in das Molekül entsteht die Neigung zur Konjugation, die noch

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1446 [1897].

³⁾ H. W. WANZLICK und W. LÖCHEL, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

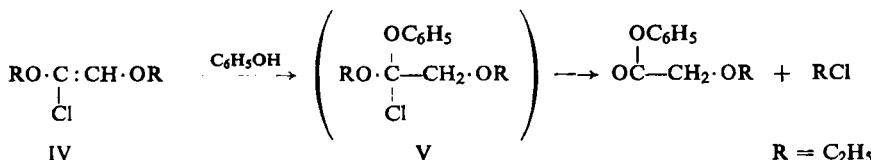
durch die Asymmetrie des Moleküls verstärkt wird. Unter Abspaltung von 1 Mol. Anilin kommt es zur Ausbildung einer C=C-Doppelbindung.

Bemerkenswerterweise besitzt III keinen basischen Charakter mehr, wahrscheinlich infolge der Nachbarschaft der C=C-Doppelbindung zu den sekundären NH-Gruppen. Die Protonenaffinität wird dadurch vermindert, was in erster Linie auf den E-Effekt zurückzuführen ist⁴⁾.

Bei der Umsetzung von I mit Phenylhydrazin wurde das Osazon des Glyoxals als einziges Reaktionsprodukt erhalten. Reaktionen mit Äthylanilin und Dibutylamin führten dagegen nur zu nicht identifizierbaren braunen Ölen.

Ähnlich wie die Umsetzung von I mit Anilin verlief auch die Reaktion mit Cu^ICN⁵⁾. Hierbei wird ebenfalls zunächst 1 Chloratom durch die Nitrilgruppe substituiert und anschließend 1 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten. Als treibende Kraft dafür wird wiederum das Konjugationsbestreben der Verbindung angesehen. Als Reaktionsprodukt konnte nur 1,2-Diäthoxy-acrylnitril isoliert werden.

Im 1-Chlor-1,2-diäalkoxy-äthen ist das Chloratom für Substitutionsreaktionen nicht mehr beweglich genug. Wie S. M. McELVAIN und C. H. STAMM⁶⁾ aber feststellen konnten, ist die C=C-Doppelbindung befähigt, in Gegenwart von H-Ionen Alkohol anzulagern. Die Reaktion von Phenol mit 1-Chlor-1,2-diäthoxy-äthen (IV) gelingt dagegen ohne jeden Zusatz. Dabei lagerte sich der Phenoxy-Rest an das positiviert C-Atom 1 an. Die entstehende Verbindung V war instabil und ging unter Abspaltung von Äthylchlorid in den Äthoxyessigsäure-phenylester über.



Beim α -Chlor-vinyläthyläther gelang es J. F. ARENS⁷⁾, Carbonsäuren an die C=C-Doppelbindung anzulagern. Als Reaktionsprodukte konnte er Essigsäureester und Acylchloride isolieren. Dieser Additionsreaktion sind auch die 1-Chlor-1,2-diäalkoxy-äthene zugänglich. Mit Benzoesäure entstehen aus IV Äthoxyessigsäure-äthylester und Benzoylchlorid; das bei der Umsetzung mit Salicylsäure neben Äthoxyessigsäure-äthylester zu erwartende Salicylsäurechlorid verharzte unter den Reaktionsbedingungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1.2.2-Tetraanilino-äthan (II)

1. Zu einer Mischung von 14.5 g (0.16 Mol) Anilin und 50 ccm Äther wurden unter Eiswasserkühlung und mechanischem Rühren bei 0—3° innerhalb von 10 Min. 5 g (0.026 Mol) Dichlor-diäthoxy-äthan (I), gelöst in 5 ccm Äther, tropfenweise zugegeben. Der entstandene weiße Kristallbrei von II und Anilin-hydrochlorid wurde noch 1 Stde. gerührt und dann mit

⁴⁾ B. EISTERT, Mesomerie und Tautomerie, S. 98, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1938.

⁵⁾ Vgl. H. BAGANZ und J. PFLUG, Naturwissenschaften 41, 375 [1954].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2154 [1953].

⁷⁾ Königl. Niederl. Akademie [Amsterdam], Ser. B 56, 372 [1953].

etwa 280 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung unter Rühren versetzt, so daß die Lösung stark alkalisch reagierte. Nach dem Absaugen befand sich die Hauptmenge von *II* auf der Nutsche und wurde mit Wasser und anschließend mit Äther gewaschen. Im Filtrat kristallisierte nach einiger Zeit weiteres Tetraanilinoäthan aus, das ebenfalls abgesaugt und gewaschen wurde. Die Substanz, mikrokristalline Nadelchen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, kaltem Benzol und kaltem Petroläther (Frakt. 70–140°), leicht löslich in Dioxan und Aceton. Schmp. 102–103° (Zers.); Ausbeute 10 g (95% d. Th.).

$C_{26}H_{26}N_4$ (394.5) Ber. C 79.15 H 6.64 N 14.20 Gef. C 79.35 H 6.56 N 14.27 Mol.-Gew. 377*)

*) kryoskop. in Dioxan.

2. Die Umsetzung von 3.7 g (0.015 Mol) *1,2-Dichlor-1,2-dibutoxy-äthan* in 5 ccm Äther mit 0.3 g (0.09 Mol) *Anilin* in 25 ccm Äther analog a) führte zum gleichen Ergebnis. Die Kristalle schmolzen bei 102° (Zers.) und waren identisch mit *Tetraanilinoäthan*.

a) *Spaltende Hydrierung des Tetraanilinoäthans*: 1 g (0.0025 Mol) *II*, in 70 ccm Methanol (acetontfrei) gelöst, nahmen mit Raney-Nickel in der Schüttelente 174 ccm Wasserstoff auf. Da die Konstitution des Tetraanilinoäthans zu dieser Zeit noch nicht festlag, wurde ein theoret. Wasserstoffbedarf von 224 ccm auf die vermutete Verbindung von 1,2-Bis-phenylimino-äthan errechnet. Die Wasserstoffaufnahme ging sehr langsam voran, weshalb mit 2 g Natrium nachhydriert wurde. Nach Versetzen mit Wasser und Ausäthern bildeten sich beim Abdunsten des Äthers Kristalle, die nach Trocknung im Exsiccator über Natriumhydroxyd bei etwa 60° schmolzen. Die Substanz erwies sich als *Dianilinoäthan*. Eine Probe ergab, in Methanol gelöst, mit Salzsäure und Glyoxallösung nach dem Erwärmen eine Blaufärbung. Ferner wurde die Substanz in methanol. Lösung mit Formaldehyd und einigen Tropfen Essigsäure zu dem entsprechenden Tetrahydroimidazolderivat umgesetzt. Schmp. 123–124° (Lit.³): Schmp. 126° (korr.)).

b) *Umwandlung des Tetraanilinoäthans in Dianilinoacetaldehyd-anil*: 5 g *II* wurden mit ca. 20 ccm Xylol versetzt und 1 Stde. auf 80° (Badtemp.) erwärmt. *II* löste sich allmählich unter Rotfärbung. Im Eisbad kristallisierten Würfel aus. Die Ausbeuten schwankten je nach Menge des eingesetzten Xylols zwischen 12 und 20 Gew. % der eingesetzten Substanz. *Dianilinoacetaldehyd-anil* ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, kaltem Petroläther (Frakt. 70–140°) und kaltem Xylol, leicht löslich in Benzol, Dioxan, Aceton und Dimethylformamid. Der Schmelzpunkt stieg nach dem Umkristallisieren aus Xylol oder Petroläther nicht gleichmäßig an, sondern zeigte bisher noch nicht geklärte Schwankungen. Der höchste Wert lag bei 148°.

$C_{20}H_{19}N_3$ (301.4) Ber. C 79.73 H 6.36 N 13.95

Gef. C 80.06 H 6.52 N 13.4 Mol.-Gew. 295*)

*) kryoskop. in Benzol.

1,2-Dianilino-acrylnitril (III): 29 g (0.074 Mol) *II* wurden mit 75 ccm wasserfreier *Blausäure* versetzt. Die Reaktion verlief ohne Temperaturerhöhung im heterogenen Zustand unter Orangefärbung der Lösung und war nach etwa 12 Stdn. beendet. Nach Abdekantieren der Blausäure wurde der Kristallbrei mit Wasser versetzt und abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Äther hinterblieben farblose Spiesse. *Dianilinoacrylnitril* ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol und Chloroform. Schmp. 151–152° (aus Alkohol).

$C_{15}H_{13}N_3$ (235.3) Ber. C 76.57 H 5.56 N 17.86 Gef. C 76.58 H 5.67 N 18.01

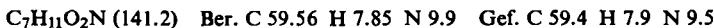
1,2-Diäthoxy-acrylnitril: Ein Gemisch von 40 g (0.21 Mol) *I* mit 38 g (0.42 Mol) *CuCN* wurde auf dem Wasserbad erwärmt. Bei ca. 80° Badtemperatur setzte die Reaktion unter Dunkelfärbung und Wärmeentwicklung ein und war nach ca. 20 Min. beendet. Auf dem siedenden Wasserbad gingen bei 21–29° 2.8 g einer farblosen Flüssigkeit über, die sich nach

Geruch und Siedepunkt als Blausäure erwiesen. Die restliche Flüssigkeit wurde i. Vak. bei 79–112° abdestilliert. Die 2. und 3. Destillation über einer Raschig-Kolonne ergaben:

2. Dest.: Sdp. ₁₇	100	–103°	n_{D}^{23}	1.3 g	Vorlauf
	103.5	–104.5°	1.4491	7.0 g	<i>Diäthoxy-</i>
	105	–106.5°	1.4470	5.0 g	<i>acrylnitril</i>
				13.3 g	(43 % d. Th.)

3. Dest.: Sdp. _{13.5}	101	–102°	1.4491		
	102	–103°	1.4480	d_4^{23} 0.9660;	MR Ber. 37.1 Gef. 39.2

Die Ausbeute an Rohprodukt konnte bei einem Intervall von 8° auf 66 % gesteigert werden.



Umsetzungen des 1-Chlor-1,2-diäthoxy-äthens (IV)

a) mit Phenol: 20 g IV (0.013 Mol) wurden mit 12.6 g (0.13 Mol) Phenol 4 Stdn. auf 110° erwärmt, ohne daß eine sichtbare Reaktion eintrat. Am nächsten Tag färbte sich das Gemisch unter plötzlich starker Wärme- und Gasentwicklung leicht braun. Dabei verdampften bereits 5.9 g des gebildeten Äthylchlorids. Bei Sdp.₁₂ 55–134° wurden 20.7 g Flüssigkeit abdestilliert. 2 g Rückstand verblieben im Kolben. Die Destillation über eine Raschig-Kolonne ergab:

Sdp. 52–53° 1.8 g nicht umgesetztes Äthen-Derivat

Sdp.₁₉ 127–135° 13.5 g Äthoxyessigsäure-phenylester (Lit.⁸): Sdp.₁₈ 139°; n_{D}^{20} 1.4040, d_4^{20} 1.086

b) mit Benzoesäure: 20 g (0.13 Mol) IV wurden mit 16 g (0.13 Mol) Benzoesäure auf 90° erhitzt. Die Reaktion kam unter Selbsterwärmung bis auf 120° und leichter Braufärbung des Reaktionsgemisches in Gang. Die Destillation über eine Raschig-Kolonne ergab:

Sdp.₁₈ 50–56° 4.8 g } 57–60° 8.0 g } 12.8 g (73 %) Äthoxyessigsäure-äthylester

Sdp.₂₁ 63–85° 8.3 g Benzoylchlorid

Äthoxyessigsäure-äthylester n_{D}^{20} 1.4040, d_4^{20} 0.9715

(Lit.⁹): Sdp.₁₂ 52°, n_{D}^{20} 1.4029, d_4^{20} 0.9701)

Das Benzoylchlorid wurde verseift und die Benzoesäure durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert.

c) mit Salicylsäure: 8.7 g (0.06 Mol) IV wurden mit 8 g (0.06 Mol) Salicylsäure wie oben umgesetzt. Die Destillation ergab:

Sdp.₁₃ 51–55° 2.2 g } 57–63° 2.5 g } 4.7 g Äthoxyessigsäure-äthylester

Im Kolben verblieb eine größere Menge Harz.

8) M. SOMMELET, Ann. Chimie [8] 9, 491 [1906].

9) TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. 95, 169 [1917].