

Werner Schulze, Horst Willitzer und Hartmut Fritzsche

## Stickstofflost-Derivate durch Reaktion von *N,N*-Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-*p*-tricyanvinyl-anilin mit Natriumsalzen von OH-, NH-, PH- und SH-aciden Verbindungen

Aus dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 6. März 1967)

*N,N*-Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-*p*-tricyanvinyl-anilin (**2**) wurde mit einigen Natriumalkoholaten zu 1-Alkoxy-1- $\{p$ -[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2,2-dicyan-äthylenen (**3–6**) umgesetzt. Die Natriumsalze von Arylsulfonsäureamiden lieferten neben den 1-Arylsulfonylamino-1- $\{p$ -[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2,2-dicyan-äthylenen (**7–9**) die *p*-[Bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-*N,N'*-bis-arylsulfonyl-benzamidine **10** und **11** bzw. im Falle des Sulfanilamids den Sulfonylimidsäureester **12**. Mit Natriumsalzen von Dialkylphosphiten dagegen blieb die Reaktion auf der Additionsstufe stehen und es entstanden die 1-[*O,O*-Dialkyl-phosphono]-1- $\{p$ -[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-1,2,2-tricyan-äthane **14** und **15**. Natriumsalze verschiedener SH-acider Verbindungen reagierten nicht mit **2** oder lieferten keine kristallinen Produkte.

Bei der Umsetzung von *N,N*-Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-*p*-tricyanvinyl-anilin (**2**) mit Aminen, Hydrazinen und Amidinen fanden wir<sup>1)</sup>, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Basizität der Amine abhängt. Es lag nahe, die Umsetzung auch mit anderen nucleophilen Reaktionspartnern zu versuchen, die eine genügend hohe Elektronendichte an ihrem nucleophilen Zentrum besitzen. Als solche wurden die Anionen einiger geeigneter XH-acider Verbindungen gewählt.

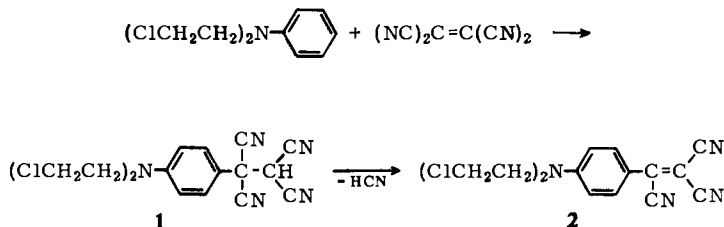
Das von Popp<sup>2)</sup> in Form roter Kristalle vom Schmp. 128–131° beschriebene Umsetzungsprodukt von *N,N*-Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-anilin mit Tetracyanäthylen, das wir ebenfalls isolieren konnten<sup>3)</sup>, ist nicht die Tricyanvinyl-Verbindung **2**. Eine Überprüfung der Elementaranalysen zeigte, daß dieser Verbindung die Konstitution **1** zukommt. **1** entsteht durch Addition von *N,N*-Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-anilin an Tetracyanäthylen, und erst durch nachfolgende HCN-Abspaltung bildet sich daraus **2**. Die Konstitution **2** kommt nur der von uns beschriebenen violetten Verbindung vom Schmp. 178° zu<sup>3)</sup>. Die von uns gefundene Identität der UV-Spektren beider Verbindungen<sup>3)</sup> läßt sich durch die in äthanolischer Lösung leicht erfolgende Umwandlung von **1** in **2** erklären. Im IR-Spektrum von **1** (Nujol-Suspension) findet man überraschenderweise keine  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden, nur eine schwache Andeutung einer

<sup>1)</sup> W. Schulze, H. Willitzer und H. Fritzsche, Chem. Ber. 99, 3492 (1966).

<sup>2)</sup> F. D. Popp, J. org. Chemistry 26, 3019 (1961).

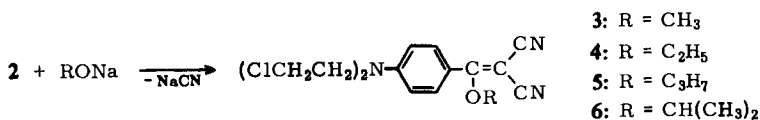
<sup>3)</sup> W. Schulze und H. Willitzer, J. prakt. Chem. [4] 33, 104 (1966).

Bande bei ca. 2260/cm ist vorhanden. Dieses Verhalten steht jedoch in Einklang mit dem der 1-Phosphono-1.2.2-tricyan-äthane **14**–**16** (s. Abschnitt C). Als KBr-Preßling zeigt **1** dagegen eine  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande, die aber offenbar durch weitgehende Umwandlung von **1** in **2** bedingt ist, denn die IR-Spektren beider Verbindungen unterscheiden sich bei dieser Präparationsweise nur noch geringfügig.



### A. Reaktion mit Natriumalkoholaten

Die verwendeten Natriumalkoholate reagierten mit **2** zu den entsprechenden Enoläthern **3**–**6**.



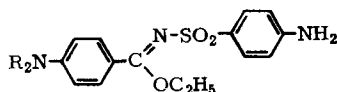
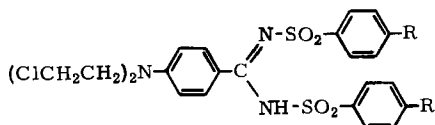
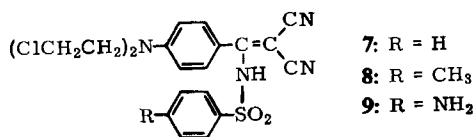
Die Isolierung mußte, besonders bei **3** und **4**, sofort nach beendeter Reaktion erfolgen, da die Enoläther in den Reaktionslösungen nur kurze Zeit beständig waren. Bereits nach einer Stde. ließen sich im Falle von Natriummethylat und -äthylat nur noch geringere Mengen roter Produkte isolieren, deren Elementaranalyse auf die Zusammensetzung C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>7</sub>(OR)<sub>2</sub> deutet. Im IR-Spektrum traten eine  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ - und eine  $\nu\text{N}-\text{H}$ -Bande auf.

Die Konstitution der Enoläther ergibt sich durch Umsetzung mit Piperidin, wobei in jedem Falle das schon bekannte 1-Piperidino-1-{*p*-[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2.2-dicyan-äthylen<sup>1)</sup> entstand.

Im IR-Spektrum zeigen die Enoläther im Bereich von 2210 bis 2225/cm entweder zwei  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden, wovon die kürzerwellige die intensivere ist, oder eine Bande mit einer Schulter an der langwelligen Seite. Sie ähneln in dieser Beziehung den entsprechenden Enaminen<sup>1)</sup>.

### B. Reaktion mit Natriumsalzen von Arylsulfonamiden

Die Umsetzung von **2** mit den Natriumsalzen von Benzol-, *p*-Toluol- und *p*-Aminobenzolsulfonsäureamid führte zu einem Gemisch von jeweils zwei Komponenten. Eine der Komponenten erwies sich immer als das entsprechende 1-Arylsulfonylamino-1-{*p*-[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2.2-dicyan-äthylen (**7**–**9**), die andere als ein *p*-[Bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-*N,N'*-bis-arylsulfonyl-benzamidin (**10** und **11**) bzw. als *p*-[Bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-*N*-sulfonyl-benzimidazole-äthylester (**12**).



Die Konstitution der in Analogie zur Reaktion mit Aminen und mit Natriumalkoholaten erwartungsgemäß entstandenen Verbindungen 7–9 ist durch Elementaranalyse und IR-Spektren (zwei  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Banden im Bereich von ca. 2210–2220/cm und eine  $\nu\text{N}-\text{H}$ -Bande, bzw. bei 9 eine weitere  $\nu\text{N}-\text{H}$ -Bande neben den beiden Banden der *p*-NH<sub>2</sub>-Gruppe) gesichert.

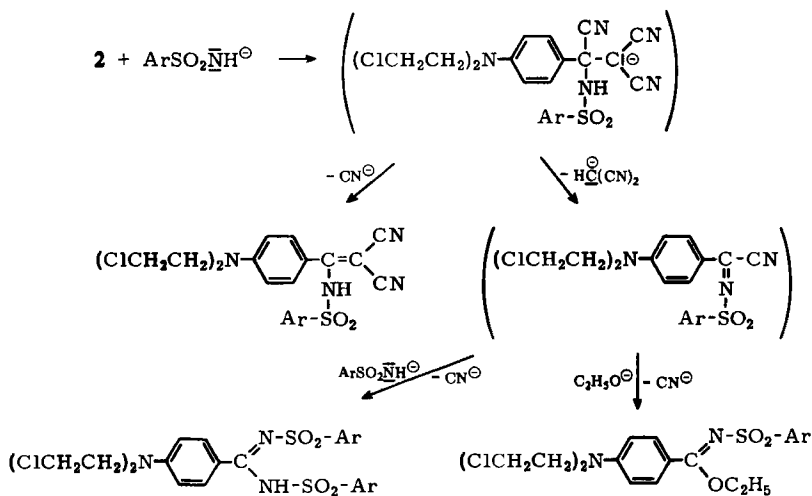
Die Konstitution von 10 und 11 ergab sich aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektren und hydrolytischer Spaltung.

In den IR-Spektren tritt eine  $\nu\text{N}-\text{H}$ -Bande auf, dagegen keine  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande. Beim mehrstündigen Erhitzen mit konz. Salzsäure wurden *p*-[Bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-benzoesäure und das jeweilige Arylsulfonamid erhalten.

Während die Verbindungen 7–11 mehr oder weniger stark saure Eigenschaften aufweisen und sich in wäßriger Pyridinlösung geeigneter Konzentration unter Salzbildung auflösen, zeigte die aus dem Reaktionsprodukt von 2 und Sulfanilamid-Natrium isolierte zweite Komponente dieses Verhalten nicht. Elementaranalyse und IR-Spektrum (keine  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande, keine  $\nu\text{N}-\text{H}$ -Bande außer den beiden Banden der *p*-NH<sub>2</sub>-Gruppe) deuteten auf die Konstitution 12. Die Bestimmung der Äthoxygruppe nach Zeisel lieferte wesentlich zu hohe Werte, da offenbar die  $\beta$ -Chlor-äthylgruppen des Stickstofflost-Restes von der Jodwasserstoffsäure teilweise mit abgespalten werden. Der Nachweis der Äthoxygruppe gelang jedoch durch qualitativen Nachweis von Äthanol nach Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure.

Bei der analogen, aus *N,N*-Dimethyl-*p*-tricyanvinyl-anilin gewonnenen Dimethylamino-Verbindung 13 gelang auch die quantitative Bestimmung der Äthoxygruppe.

Der Verlauf der Reaktion von 2 mit Natrium-arylsulfonamiden läßt sich, ähnlich wie die Reaktion mit einigen Hydrazinen mit elektronensaugenden Gruppen<sup>1)</sup>, nur durch eine Addition der Reaktionspartner und nachfolgende Abspaltung von entweder Cyanid oder Malodinitril deuten, wobei sich hier in letzterem Falle eine weitere Reaktion mit überschüssigem Natrium-sulfonamid anschließt. Im Falle des Natrium-sulfanilamids tritt die weitere Reaktion mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äthanol bzw. mit im Gleichgewicht vorhandenem Natriumäthylat ein.

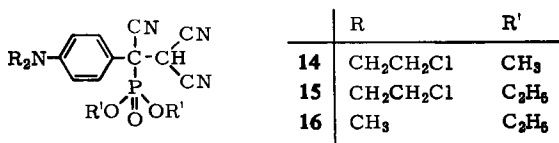


Bei Verwendung der Natriumsalze von *N*-Äthyl-benzolsulfonamid und -*p*-toluolsulfonamid in äthanolischer Lösung ist der Gleichgewichtsanteil an Natriumäthylat offenbar so hoch, daß praktisch ausschließlich dieses reagiert und nur das im Abschnitt A erwähnte Nebenprodukt der Reaktion von **2** mit Natriumäthylat isoliert werden konnte. In Gegenwart von Dimethylformamid entstand das 1-Dimethylamino-1-{*p*-[bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2,2-dicyan-äthylen<sup>1)</sup>.

Mit den Natriumsalzen der NH-aciden Verbindungen Phthalimid und Succinimid reagierte **2** nicht, offenbar ist bei diesen Verbindungen die Elektronendichte am N-Atom zu gering.

### C. Reaktion mit Natriumsalzen von Dialkylphosphiten

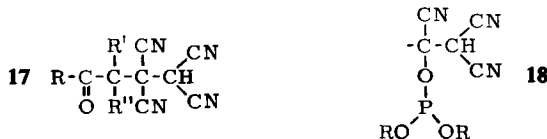
Während bei den bisher beschriebenen Umsetzungen nucleophiler Agentien mit **2** die zunächst entstehenden Additionsprodukte nur als nicht faßbare Zwischenstufen formuliert werden konnten (s. auch l. c.<sup>1)</sup>), bleibt die Reaktion von **2** mit Natriumdialkylphosphiten auf der Additionsstufe stehen.



Die Zuordnung der Konstitution **14** bzw. **15** zu den erhaltenen Reaktionsprodukten gründet sich auf Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und die aciden Eigenschaften der Verbindungen (sie sind in verd. Alkalilauge und in verschiedenen wäßrigen Aminlösungen löslich, beim Ansäuern fallen sie unverändert wieder aus). In letzterem Punkte ähneln sie den durch Addition von Ketonen an Tetracyanäthylen

entstehenden Verbindungen der Struktur 17<sup>4)</sup>. Das läßt den Schluß zu, daß die Phosphono-Verbindungen ebenfalls die Gruppierung  $-\text{CH}(\text{CN})_2$  enthalten, deren acide C—H-Bindung für den Säurecharakter verantwortlich ist.

Eine Bindung des Phosphit-Restes über ein Sauerstoffatom im Sinne der Struktur 18 ist unwahrscheinlich, da Phosphorigsäure-trialkylester im Gegensatz zu den Verbindungen 14—16 schon gegen kalte verdünnte Mineralsäuren nicht beständig sind.



An den IR-Spektren ist auffallend, daß bei allen Verbindungen im Bereich der  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung nur zwei sehr schwache Banden bei 2240—2260/cm auftreten, obwohl drei Nitrilgruppen im Molekül enthalten sind. Die vergleichsweise hergestellte Verbindung 16 zeigt das gleiche Verhalten. Auch in Lösung (DMF) tritt keine wesentliche Änderung der Intensität dieser Banden ein. Nach Erhitzen mit Alkalilauge ließ sich Cyanid nachweisen, die erwarteten 1-Phosphono-2,2-dicyan-äthylene ließen sich jedoch nicht isolieren.

#### D. Reaktion mit Natriumsalzen von SH-aciden Verbindungen

Bei der Reaktion von 2 mit Natriummercaptiden (Benzyl- und n-Propylmercaptan) gelang es nicht, den Enoläthern entsprechende Thioäther oder andere definierte Reaktionsprodukte zu isolieren.

Natriumhydrogensulfit und Natriummethylsulfit reagierten ebenfalls nicht mit 2. Schwefeldioxid reagierte nur in Gegenwart von Wasser mit 2, wobei in geringer Menge eine schwefelfreie Substanz entstand, in der die Nitrilgruppen zumindest teilweise zum Carbonamid verseift waren (IR-Spektrum). Von dem reaktionsfähigeren Tetracyanäthylen hingegen ist bekannt, daß es Natriumhydrogensulfit addiert<sup>4)</sup> und auch mit freien Mercaptanen reagiert<sup>5)</sup>.

Der Abteilung *Chemische Analyse* unseres Institutes danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn Dipl.-Chem. G. Hesse für die Molekulargewichtsbestimmungen und Frau R. Paschy für die Aufnahme der IR-Spektren.

#### Beschreibung der Versuche

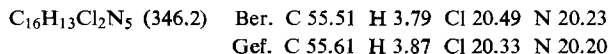
Die IR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, an KBr-Preßlingen gemessen.

1-{p-[Bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-1.1.2.2-tetracyan-äthan (1): 1.3 g Tetracyanäthylen wurden in eine Lösung von 2.2 g N.N-Bis-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-anilin in 10 ccm Dimethylformamid (DMF) eingetragen. Die Mischung wurde 10—15 Min. auf 50° erwärmt, dann die dunkelrote Lösung sofort auf 0° gekühlt und mit Eiswasser versetzt. Die abgeschiedene sirupöse Masse kristallisierte beim Verreiben mit etwas Methanol. Ausb. 2.6 g (75%), aus Benzol lachsrote Kristalle vom Schmp. 128—132° (oberhalb dieser Temp. tritt Umwandlung in 2 ein, in der

<sup>4)</sup> W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little und C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2783 (1958).

<sup>5)</sup> G. N. Sausen, V. A. Engelhardt und W. J. Middleton, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2815 (1958).

Schmelze bilden sich violette Nadeln, die dann bei ca. 175° schmelzen). Beim Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol oder deren Gemischen mit DMF geht **1**, besonders bei Gegenwart von etwas Wasser, in **2** über.



### A. Umsetzung von **2** mit Natriumalkoholaten

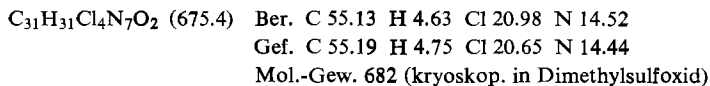
*Darstellung der Enoläther 3–6 (vgl. Tab.):* 1.6 g **2** (5 mMol) wurden in dem betreffenden absol. Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 15–20 mg-Atom Natrium in dem jeweiligen absol. Alkohol (insgesamt 40–50 ccm) versetzt. Unter ständigem Rühren und Zerdrücken der Klümpchen löste sich **2** unter Bildung gelblicher Lösungen auf. Bei Methanol und Äthanol wurde sofort nach Auflösung von **2** (2–3 Min. nach Zugabe der Natriumalkoholat-Lösung) mit Eiswasser versetzt, bei den höheren Alkoholen kann 5–10 Min. gewartet werden. Die abgeschiedenen Kristalle wurden aus dem bei der jeweiligen Umsetzung verwendeten Alkohol umkristallisiert. DMF konnte als Lösungsmittel für **2** nicht verwendet werden, da sich in diesem Falle immer 1-Dimethylamino-1- $\{p\}$ -[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2.2-dicyan-äthylen<sup>1)</sup> bildete.

Dargestellte Enoläther 3–6

-1- $\{p\}$ -[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2.2-dicyan-äthylen	% Ausb.	Schmp. Aussehen	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	Cl	N
1-Methoxy- (3)	55	143–144° hell orangefarbene Kristalle	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ (324.2)	Ber. 55.57 Gef. 55.81	4.67 4.63	21.88 21.87	12.96 12.91
1-Äthoxy- (4)	40	120–121° hell lachsrote bis orangefarbene Kristalle	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ (338.2)	Ber. 56.81 Gef. 56.77	5.07 5.04	20.97 21.00	12.42 12.69
1-Propyloxy- (5)	55	106–107° gelbe Nadeln	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ (352.3)	Ber. 57.95 Gef. 57.97	5.44 5.46	20.13 19.89	11.93 12.27
1-Isopropyloxy- (6)	55	137–139° schwach bräunliche Kristalle	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ (352.3)	Ber. 57.95 Gef. 57.86	5.44 5.46	20.13 19.80	11.93 12.37

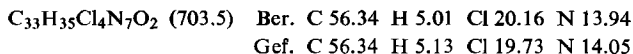
Zur Überführung in 1-Piperidino-1- $\{p\}$ -[bis-( $\beta$ -chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2.2-dicyan-äthylen<sup>1)</sup> wurden die Enoläther in etwas Piperidin gelöst, dann wurde kurz erwärmt und mit etwas Methanol versetzt. Die auskristallisierende Piperidino-Verbindung wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. (Lit.<sup>1)</sup>: 185–186°) identifiziert.

*Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{N}_7(\text{OR})_2$ :* Wurde die Reaktionslösung der Umsetzung von **2** mit Natriummetholat längere Zeit stehengelassen, so färbte sie sich allmählich rotbraun, und nach 1–2 Stdn. hatten sich 0.2–0.3 g rote kleine Kristalle abgesetzt. Aus wenig warmem DMF/Methanol orangerotes bis ziegelrotes Kristallpulver, das im Lichtkegel des Heitztischmikroskops ab ca. 180°, außerhalb bei 195–196° schmilzt.



Analog verlief die Reaktion bei Natriumätholat, doch mußte zur Abscheidung der Verbindung nach ca. 2 Stdn. vorsichtig mit etwas Wasser versetzt werden. Ausb. 0.3 g, aus wenig DMF/

Methanol mikrokristallines, orangefarbenes bis ziegelrotes Produkt, das im Lichtkegel des Heitzschmikroskops ab ca. 150° sintert und allmählich schmilzt, außerhalb bei 205–208°.

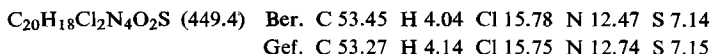


## B. Umsetzung von 2 mit Natriumsalzen von Sulfonamiden

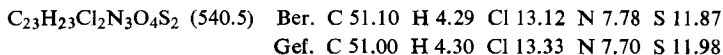
0.04 Mol des jeweiligen *Sulfonamids* wurden in absol. Äthanol, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas DMF, gelöst und mit einer Lösung von 0.8 g *Natrium* (0.035 g-Atom, etwas weniger, als der Sulfonamidmenge entspricht) in absol. Äthanol (insgesamt 80–100 ccm Äthanol) versetzt. Zu dem entstehenden Brei des *Natriumsalzes* wurden unter Rühren 3.2 g 2 (0.01 Mol) in 30 ccm DMF gegeben. Die entstehende gelbliche Lösung wurde unter gelegentlichem Umschütteln mindestens 4 Stdn. oder über Nacht bei Raumtemp. belassen, dann mit ca. 200 ccm Wasser und anschließend mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es trat Farbumschlag nach Gelb bis Gelbgrün und Abscheidung teeriger Produkte ein, die beim längeren Stehenlassen oder besser beim Verreiben mit Methanol kristallisierten (beim Sulfanilamid läßt man vorteilhaft über Nacht absetzen, dekantiert und verreibt den dunkelgrünen Teer mit Äthanol, wobei Kristallisation eintritt). Die Trennung der erhaltenen Substanzgemische ist bei den einzelnen Verbindungen beschrieben. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes 2.

### 1. Benzolsulfonamid

*1-Benzolsulfonylamino-1-{p-[bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2,2-dicyan-äthyl*en (7): Das erhaltene rohe, gelbe Substanzgemisch (2.5 g) wurde dreimal mit warmem Chloroform behandelt. Der ungelöst bleibende Anteil wurde aus DMF/Methanol + etwas Wasser umgefällt und lieferte 1.0 g (22%) gelbe Kristalle vom Schmp. 223–226°.

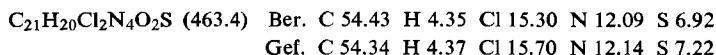


*p-[Bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-N.N'-bis-benzolsulfonyl-benzamidin* (10): Der vorstehend erhaltene Chloroformextrakt wurde eingedampft und der Rückstand mit etwas Methanol verrieben. Ausb. 1.2 g (22%), aus DMF/Methanol + etwas Wasser hellgelbe Kristalle, Schmp. 192–194°.

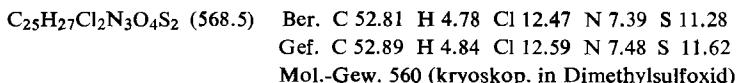


### 2. p-Toluolsulfonamid

*1-p-Toluolsulfonylamino-1-{p-[bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-phenyl}-2,2-dicyan-äthyl*en (8): Das gelbe Rohprodukt (2.8 g) wurde mit 10-proz. wäßr. Pyridinlösung behandelt. Die vom ungelösten Anteil abfiltrierte, praktisch farblose Lösung schied beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelbes Produkt ab (falls teerig, wurde mit etwas Methanol oder Äthanol verrieben), Ausb. 1.1 g (24%). Aus Methanol oder wenig Chloroform/Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 194–196° (im Lichtkegel des Heitzschmikroskops ab ca. 192°).



*p-[Bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-N.N'-bis-p-toluolsulfonyl-benzamidin* (11): Der bei 8 beschriebene, in 10-proz. wäßr. Pyridinlösung unlösliche Anteil des Rohprodukts (1.3 g; 23%) wurde aus DMF/Methanol + Wasser umgefällt: farblose Kristalle vom Schmp. 183–184°.



11 löst sich in stärkerer Pyridinlösung (30–40-proz.) und fällt bei Zugabe von Säure bereits im noch alkalischen Bereich wieder aus.

### 3. Sulfanilamid

*1-Sulfanilamino-1-[p-[bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-phenyl]-2,2-dicyan-äthyl*en (9): Das erhaltene grünlichgelbe Rohprodukt (1,8 g) wurde aus wenig DMF/Methanol umgefällt. Beim Kühlen auf ca.  $-10^{\circ}$  kristallisierte zunächst 12 aus. Das Filtrat schied bei Zugabe von Wasser 0,9 g rohes 9 (21%) ab. Nach Lösen in 20-proz. wäbr. Pyridin, wobei noch eine geringe Menge 12 ungelöst zurückblieb, und Wiederausfällen mit Salzsäure unter Kühlung aus wenig Methanol zitronengelbe Kristalle, Schmp.  $200-203^{\circ}$  (im Lichtkegel des Heitzschmikroskops einige Grade tiefer).

$C_{20}H_{19}Cl_2N_5O_2S$  (464.4) Ber. C 51.73 H 4.12 Cl 15.27 N 15.08 S 6.91  
Gef. C 51.63 H 4.11 Cl 15.04 N 15.24 S 6.98

*p-[Bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-N-sulfanilyl-benzimidssäure-äthylester* (12): Die beim Umfällen des Rohprodukts (s. bei 9) erhaltene erste Fraktion (0,7 g; 16%) wurde mehrmals aus Methanol + etwas DMF umkristallisiert. Cremefarbene Kristalle, Schmp.  $156-157^{\circ}$ .

$C_{19}H_{23}Cl_2N_3O_3S$  (444.4) Ber. C 51.35 H 5.22 Cl 15.96 N 9.45 S 7.22  
Gef. C 51.22 H 5.35 Cl 16.17 N 9.83 S 7.45

*p-Dimethylamino-N-sulfanilyl-benzimidssäure-äthylester* (13): Analog 2 wurde *N,N*-Dimethyl-*p*-tricyanvinyl-anilin<sup>6)</sup> (2,2 g; 0,01 Mol) mit Sulfanilamid-Natrium umgesetzt. Nach 4 Stdn. wurde mit Wasser versetzt, und die ungelöst bleibenden Kristalle wurden abgesaugt, ohne die Lösung anzusäuern. Ausb. 1,2 g (35%), aus DMF blaßgelbe Kristalle vom Schmp.  $235-237^{\circ}$ .

$C_{17}H_{21}N_3O_3S$  (347.4) Ber. C 58.78 H 6.09 N 12.10 S 9.23 1 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 12.97  
Gef. C 59.09 H 5.87 N 12.22 S 9.28 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 13.75

*Spaltung der Bis-arylsulfonyl-amidine 10 und 11 und des Sulfonylimidsäureesters 12 mit Salzsäure*: 10 bzw. 11 wurden mit konz. Salzsäure übergossen und 5–7 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, anschließend wurde von ungelösten Resten abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Abkühlen Benzol- bzw. *p*-Toluolsulfonamid (Identifizierung durch Misch-Schmp.). Die wiederum filtrierten Lösungen schieden beim Verdünnen mit Wasser *p*-[Bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-benzoesäure ab (Charakterisierung s. l. c.<sup>1)</sup>).

12 löste sich in konz. Salzsäure auf, nach  $1/2$  stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad konnte in analoger Weise *p*-[Bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-benzoesäure isoliert werden.

### C. Umsetzung von 2 mit Natriumsalzen von Dialkylphosphiten

0,04 Mol Dialkylphosphit wurden in dem betreffenden absol. Alkohol gelöst, mit dem die phosphorige Säure verestert ist, und mit einer Lösung von 0,8 g Natrium (0,035 g-Atom, etwas weniger, als der Dialkylphosphitmenge entspricht) in dem jeweiligen absol. Alkohol versetzt (insgesamt 80–100 ccm des Alkohols). Diese Mischung wurde mit einer Lösung von 3,2 g (0,01 Mol) 2 in 30 ccm DMF vereinigt. Die Farbe von 2 verschwand sofort, es wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemp. belassen, dann mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert und mit Eiswasser versetzt. Die sich abscheidenden Produkte wurden, falls nötig, durch Reiben zur Kristallisation gebracht, abgesaugt und umkristallisiert.

<sup>6)</sup> B. C. McKusick und L. R. Melby, Org. Syntheses 39, 68 (1959).



*1-[O.O-Dimethyl-phosphono]-1-[p-[bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-phenyl]-1.2.2-tricyan-äthan (14)*: Ausb. 70%, aus wenig DMF/Methanol farblose Kristalle, Schmp. 186–188° (auf 180° vorgeheizte Platte; abhängig von Erhitzungsgeschwindigkeit, Zers., Rotfärbung).

$C_{17}H_{19}Cl_2N_4O_3P$  (429.2) Ber. C 47.57 H 4.46 Cl 16.52 N 13.05 P 7.22  
Gef. C 47.50 H 4.53 Cl 16.32 N 13.22 P 7.47

*1-[O.O-Diäthyl-phosphono]-1-[p-[bis-(β-chlor-äthyl)-amino]-phenyl]-1.2.2-tricyan-äthan (15)*: Ausb. 85%, aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 173–174° (Zers., Rotfärbung).

$C_{19}H_{23}Cl_2N_4O_3P$  (457.3) Ber. C 49.90 H 5.07 Cl 15.51 N 12.25 P 6.77  
Gef. C 49.81 H 5.19 Cl 15.57 N 12.22 P 6.85  
Mol.-Gew. 443 (kryoskop. in Dioxan)

*1-[O.O-Diäthyl-phosphono]-1-[p-dimethylamino-phenyl]-1.2.2-tricyan-äthan (16)*: Analog **15** aus 2.2 g (0.01 Mol) *N.N-Dimethyl-p-tricyanvinyl-anilin*<sup>6)</sup>. Ausb. 85%, aus wenig Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 140–145° (abhängig von Erhitzungsgeschwindigkeit, Zers., Rotfärbung).

$C_{17}H_{21}N_4O_3P$  (360.3) Ber. C 56.66 H 5.87 N 15.55 P 8.60  
Gef. C 56.65 H 5.83 N 15.57 P 8.84

[108/67]