

Chlorierung von *N*-substituierten Carbonsäureamiden

Hans Reimlinger*, Fernand Billiau und Robert Merényi

Union Carbide European Research Associates,
B-1180 Brüssel*)

Eingegangen am 13. Juni 1977

N,N'-Dimethyl- (**1a–c**), *N,N,N',N'*-Tetramethyl- (**9a–c**) und *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyldiamide werden durch Chlorierung unter UV-Strahlung in die entsprechenden Bis(chlormethyl)- (**2a–c**, **13**, **14**) bzw. Tetrakis(chlormethyl)diamide (**10a–c**) übergeführt. Chlorierung von *N,N'*-Dimethyldichlormalonamid (**1c**) mit überschüssigem Chlor führt in guter Ausbeute zum *N,N'*-Bis(dichlormethylen)dichlormalonamid (**5**). Die Verbindungen werden NMR-spektroskopisch und durch Substitutionsreaktionen charakterisiert. *N*-(Dichlormethylen)benzamid (**15**) reagiert mit Dimethylsulfoxid zum *N*-Benzoyl-*S,S*-dimethylsulfimid (**17**), das thermisch teilweise zu *N,N'*-Methylenedibenzamid (**19**) abgebaut wird.

Chlorination of *N*-Substituted Carboxamides

N,N'-Dimethyl- (**1a–c**), *N,N,N',N'*-tetramethyl- (**9a–c**), and *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenyldiamides are transformed into the corresponding bis(chloromethyl)- (**2a–c**, **13**, **14**) or tetrakis(chloromethyl)diamides (**10a–c**) by chlorination with simultaneous UV-irradiation. Chlorination of *N,N'*-dimethyldichloromalonnamide (**1c**) with excess chlorine leads to *N,N'*-bis(dichloromethylene)dichloromalonnamide (**5**) in good yield. The compounds are characterized by NMR spectra and by substitution reactions. *N*-(Dichloromethylene)benzamide (**15**) reacts with dimethyl sulfoxide to give *N*-benzoyl-*S,S*-dimethylsulfimide (**17**), which decomposes thermally in part into *N,N'*-methylenedibenzamide (**19**).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über *N*-Alkyl-*N*-nitrosoacetylamine¹⁾ versuchten wir vor ca. 15 Jahren die entsprechenden Chloralkyl-Derivate als Ausgangsprodukte für Chlor-Derivate des Diazomethans zu bereiten und machten dabei die inzwischen von zwei Arbeitskreisen beschriebene^{2a, b)} Beobachtung, daß bei der Chlorierung von *N*-Methyltrichloracetamid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter UV-Strahlung *N*-(Chlormethyl)trichloracetamid als Zwischenprodukt^{2b)} und *N*-(Dichlormethylen)trichloracetamid³⁾ (**7**) als Endprodukt isoliert werden können. Im folgenden berichten wir über Chlorierungen weiterer *N,N'*-Dimethyl- sowie *N,N,N',N'*-Tetramethyldicarbon-säurediamide und deren Reaktionen.

*1) Anfrage nach Sonderdrucken bei H.R., Redaktion „Makromolekulare Chemie“, D-6500 Mainz 1, Hegelstr. 45.

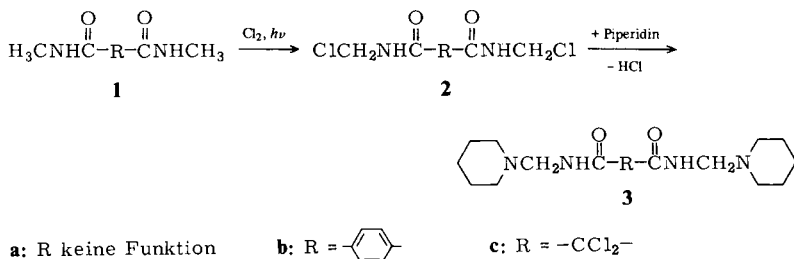
¹⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **92**, 970 (1959); Angew. Chem. **74**, 252 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 216 (1962), und zeitlich dazwischenliegende Arbeiten.

^{2a)} B. S. Drach und A. D. Sinitsa, Zh. Obshch. Khim. **38**, 1325 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 66 827f (1968)]. – ^{2b)} K. Grohe, E. Degener, H. Holtschmidt und H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **730**, 133 (1969).

³⁾ Auch als *N*-(Trichloracetyl)chlorformimidchlorid bzw. (Trichloracetyl)isocyanid-dichlorid bezeichnet.

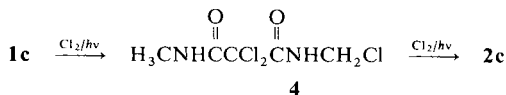
Über die Bereitung von CCl_4 -Lösungen des *N*-(Dichlormethylen)trifluoracetamids wurde von uns bereits in anderem Zusammenhang berichtet⁴⁾.

N,N'-Dimethyloxamid (**1a**) wurde mit Chlor im Molverhältnis 1:7 in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter UV-Bestrahlung 0.5 h umgesetzt, wobei sich zu 55% das schwerlösliche *N,N'*-Bis(chlormethyl)oxamid (**2a**) abschied. Im NMR-Spektrum in CDCl_3 traten erwartungsgemäß das NH-Signal ($\delta = 10.16$) als Triplett und das CH_2 -Signal als Dublett ($\delta = 5.22$) im Intensitätsverhältnis 1:2 (Kopplungskonstante $J = 7.2$ Hz) auf. **2a** wurde außerdem aus *N,N'*-Bis(hydroxymethyl)oxamid⁵⁾ und Phosphoroxychlorid bei Raumtemperatur zu 47% bereitet und durch Umsetzung mit Piperidin zum *N,N'*-Bis(piperidinomethyl)oxamid (**3a**) charakterisiert.



Das schwerlösliche *N,N'*-Dimethylterephthalamid (**1b**) reagierte bei 50°C in Chlorsulfonsäure nicht mit Chlor. Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von **1b** in siedendem Trichlorbenzol wurden jedoch 10% des in allen organischen Solventien unlöslichen *N,N'*-Bis(chlormethyl)terephthalamids (**2b**) isoliert, das zur Charakterisierung in das lösliche Piperidino-Derivat **3b** übergeführt wurde. Das NMR-Spektrum von **3b** wies eine NH/ CH_2 -Kopplungskonstante von 6.2 Hz auf, vergleichbar mit derjenigen des Oxalsäure-Derivates **3a** (6.3 Hz).

Einleiten von Chlor in die Suspension von *N,N'*-Dimethyldichlormalonamid (**1c**) in siedendem Chlorbenzol unter UV-Bestrahlung bis zur Bildung einer klaren Lösung führte zu 51% des Monochlor-Derivats **4**, dessen NMR-Spektrum zwei NH-Signale ($\delta = 8.7$ und $\delta = 10$), gekoppelt mit dem CH_2 -Signal ($\delta = 5.16$; $J = 6.8$ Hz) bzw. mit dem CH_3 -Signal ($\delta = 2.72$; $J = 4.5$ Hz) aufweist. Mit der doppelten Menge Chlor wurde zu 39% *N,N'*-Bis(chlormethyl)dichlormalonamid (**2c**) bereitet, wiederum charakterisiert durch sein NMR-Spektrum mit NH-Triplett ($\delta = 10.1$) und CH_2 -Dublett ($\delta = 5.22$; $J = 6.9$ Hz).



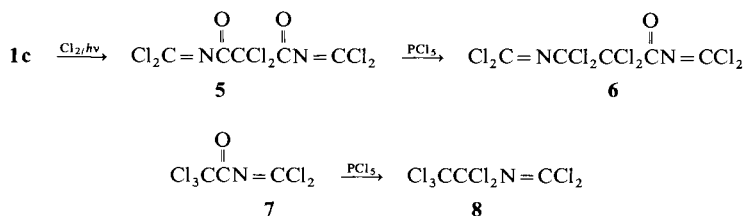
Die Chlorierung von **1c** unter UV-Bestrahlung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit einem Überschuß an Chlor (bis zur klaren Lösung) führte zu 92% *N,N'*-Bis(dichlormethylen)dichlormalonamid (**5**). Die $\text{N}=\text{CCl}_2$ -Gruppierung verrät sich, wie *Neidlein* et al.⁶⁾ bereits zeigten, durch typische IR-Absorptionen bei 1640 und 908 cm^{-1} . *Neidlein*⁶⁾ ersetzte

⁴⁾ H. Reimlinger, F. Billiau und W. R. F. Lingier, Chem. Ber. **109**, 118 (1976).

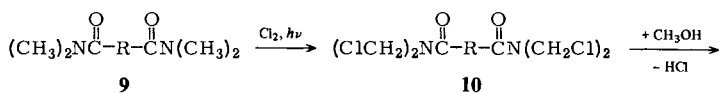
⁵⁾ O. Moldenhauer, Liebigs Ann. Chem. **583**, 37 (1953).

⁶⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Chem. Ber. **99**, 239 (1966).

den Carbonylsauerstoff des *N*-(Dichlormethylen)benzamids mit PCl_5 gegen Chloratome. Bei **5** erhielten wir diesen Austausch nur einmal, wobei **6** entstand. Die Reaktion mit Phosphorpentachlorid in siedendem Chlorbenzol war langsam; nach 10 Tagen entstanden 25%, nach 30 Tagen 50% **6**. Die besten Ausbeuten (87%) wurden in siedendem *o*-Dichlorbenzol (10 Tage) erzielt. Auch die Überführung von **7** in (Pentachlorethyl)isocyanid-dichlorid (**8**, 70%) erforderte 10 Tage.




Die Ausgangsprodukte **9a–c** zur Darstellung der *N,N,N',N'*-Tetrakis(chlormethyl)-dicarbonsäurediamide **10a–c** waren beschrieben. *N,N,N',N'*-Tetramethyldichlormalonamid (**9c**) wurde aus **9d**⁷⁾ und Chlor bei 30–40°C im Dunkeln zu 85% bereitet.



9

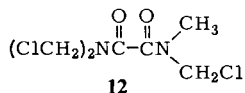
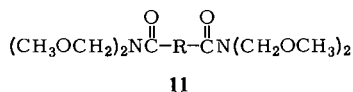
10

a: R keine Funktion

b: R = 

c: R = $-\text{CCl}_2-$

d: R = $-\text{CH}_2-$



N,N,N',N'-Tetramethyloxamid (**9a**)⁸⁾ reagierte bei UV-Bestrahlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff über die isolierbare Stufe des Trichlor-Derivats **12** zu 60% *N,N,N',N'*-Tetrakis(chlormethyl)oxamid (**10a**), dessen NMR-Spektrum (in C_6D_6) nur ein Singulett bei $\delta = 4.68$ aufwies.

Das Derivat **10b** der Terephthalsäure, wie **10a** bereitet, wurde nicht rein erhalten. Das NMR-Spektrum weist auf ein Gemisch aus *N*-Chlormethyl- und *N*-Dichlormethyl-Derivat hin. Entsprechend wurde *N,N,N',N'*-Tetrakis(chlormethyl)dichlormalonamid (**10c**, 80% Ausbeute) hergestellt und durch sein NMR-Spektrum charakterisiert (CH_2 -Signal bei $\delta = 5.5$).

10a und **10b** wurden in Methanol in die *N,N,N',N'*-Tetrakis(methoxymethyl)diamide **11a** und **11b** übergeführt. Im NMR-Spektrum von **11a** (in CDCl_3) erschienen bei Raumtemperatur zwei CH_2 -Signale ($\delta = 4.93$ und 4.70) und zwei CH_3 -Signale ($\delta = 3.40$ und

⁷⁾ J. K. Lawson, jr. und J. A. T. Croom, J. Org. Chem. **28**, 232 (1963).

⁸⁾ A. P. N. Franchimont und H. A. Rouffner, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **13**, 334 (1894).

Wir vermuten eine Cycloaddition von DMSO an die $N=C$ -Bindung von **15** und eine anschließende Spaltung von **16** unter Bildung von **17** und Phosgen. Die im DMSO vorhandene Feuchtigkeit verursacht die Bildung von Salzsäure, die sich sofort an **17** zum Hydrochlorid **18** addiert. Letzteres wurde in Benzol mit Triethylamin in **17** übergeführt.

17 zeichnete sich durch Thermostabilität aus; es wurde aus siedendem Benzol unverändert wiedergewonnen. In siedendem Xylol trat langsame Zersetzung ein, und in siedendem Decalin wurde die Bildung von 30% *N,N'*-Methyldibenzamid (**19**) beobachtet. Über eine entsprechende Thermolyse eines *N*-(Acylimino)dialkylsulfurans wurde bereits berichtet¹³⁾.

Experimenteller Teil

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Herrn *F. E. Goes* in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode¹⁴⁾ durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 (TMS als innerer Standard) aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsweise der Chlorierung

Methode A: In die Lösung bzw. Suspension des *N*-substituierten Säureamids in siedendem Tetrachlorkohlenstoff leitete man langsam Chlor ein unter Belichtung mit einer UV-Quecksilber-Tauchlampe. Nach der Reaktion wurde überschüssiges Chlor mit Stickstoff ausgetrieben, filtriert oder das Solvens i. Vak. abdestilliert.

Methode B: Wie A, jedoch fügte man das Chlor in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung tropfenweise zu.

N,N'-Bis(chlormethyl)oxamid (**2a**) (*Methode B*): Zu 11.6 g (0.1 mol) *N,N'*-Dimethyloxamid (**1a**) in 100 ml CCl_4 wurden 52.0 g (0.7 mol) Chlor in 700 ml CCl_4 zugefügt. Nach 30 min filtrierte man den Niederschlag ab und kristallisierte viermal aus Dioxan um: 10.5 g (55%), Zers.-P. 186 bis 190°C.

NMR ($CDCl_3$): δ = 10.16 (t; NH) und 5.22 (d; CH_2) im Verhältnis 1:2; J_{NH/CH_2} = 7.2 Hz.

$C_4H_6Cl_2N_2O_2$ (185.1) Ber. C 25.97 H 3.27 Cl 38.34 N 15.14

Gef. C 26.47 H 3.26 Cl 37.84 N 15.27

N,N'-Bis(piperidinomethyl)oxamid (**3a**): 18.5 g (0.1 mol) **2a** und 85.0 g (1 mol) Piperidin in 300 ml Benzol ließ man 20 h bei Raumtemp. stehen, filtrierte, dampfte ein und kristallisierte den Rückstand aus Cyclohexan um: 13.9 g (49%), Schmp. 137–139°C.

NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 8.45 (breit; NH), 3.98 (d; CH_2), 2.45 (m; $N-CH_2$ im Piperidinorest) und 2.4 (m; CH_2 im Piperidinorest) im Verhältnis 1:2:2:3; J_{NH/CH_2} = 6.3 Hz.

$C_{14}H_{26}N_4O_2$ (282.4) Ber. C 59.54 H 9.28 N 19.84 Gef. C 58.82 H 9.38 N 19.95

2a aus *N,N'*-Bis(hydroxymethyl)oxamid: Man rührte die Suspension von 5.0 g (34 mmol) *N,N'*-Bis(hydroxymethyl)oxamid⁹⁾ in 50 ml Phosphoroxychlorid 20 h bei Raumtemp., filtrierte ab und kristallisierte aus Benzol um: 3.0 g (47%); identifiziert durch IR-Vergleich.

N,N'-Bis(chlormethyl)terephthalamid (**2b**) (*Methode A*, jedoch in siedendem Trichlorbenzol): Man chlorierte 38.5 g (0.2 mol) *N,N'*-Dimethylterephthalamid (**1b**) 6 h, filtrierte heiß, löste bei Raumtemp. in konz. Schwefelsäure und fällte langsam mit Eis/Wasser: 5.2 g (10%), Zers.-P. 295–298°C, unlöslich in allen organischen Solventien.

$C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (261.1) Ber. C 46.00 H 3.72 N 10.70 Gef. C 45.88 H 3.86 N 11.52

¹³⁾ *C. F. Whitfield, H. S. Beilan, D. Saika und D. Swern, Tetrahedron Lett.* **1970**, 3543.

¹⁴⁾ *W. Walisch, Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

N,N'-Bis(piperidinomethyl)terephthalamid (**3b**): Wie **3a**. Man filtrierte, dampfte ein, löste in Ethylacetat und chromatographierte an Aluminiumoxid. Das Eluat mit Ethylacetat kristallisierte man aus Methanol um. Ausb. 55%, Schmp. 203.5–204°C.

NMR ($[D_6]$ DMSO, bei 80°C): δ = 8.40 (breit; NH), 7.90 (s; 4 arom. H), 4.08 (d; CH_2), 2.5 (m; N– CH_2 im Piperidinorest) und 1.4 (m; CH_2 im Piperidinorest) im Verhältnis 1:2:2:2:3; J_{NH/CH_2} = 6.2 Hz.

$C_{20}H_{30}N_4O_2$ (358.3) Ber. C 67.01 H 8.44 N 15.63 Gef. C 66.76 H 8.40 N 15.51

N,N'-Bis(chlormethyl)dichlormalonamid (**2c**) (Methode A, jedoch in 1 l siedendem Chlorbenzol): In die Suspension von 40.0 g (0.2 mol) *N,N'*-Dimethyldichlormalonamid¹⁵⁾ (**1c**) leitete man ca. 10 mol Chlor ein, engte die Lösung i. Vak. auf 100 ml ein, filtrierte ab und kristallisierte zuerst aus Benzol, dann aus Chloroform um: 21.0 g (39%), Schmp. 118–120°C.

NMR ($CDCl_3$): δ = 10.1 (breit; NH) und 5.22 (d; CH_2) im Verhältnis 1:2; J_{NH/CH_2} = 6.9 Hz.

$C_5H_6Cl_4N_2O_2$ (267.9) Ber. C 22.41 H 2.26 N 10.45 Gef. C 22.30 H 2.36 N 10.49

N-Chlormethyl-*N'*-methyldichlormalonamid (**4**): Wie **2c**. Man leitete jedoch nur ca. 1 mol Chlor ein, dampfte das Solvens ab und kristallisierte den Rückstand zuerst aus Benzol/Tetrahydrofuran (1:1) und dann aus Benzol um: 24.2 g (51%), Zers.-P. 135°C.

NMR ($CDCl_3$): δ = 10 (breit; $NHCH_2Cl$), 8.7 (breit; $NHCH_3$), 5.16 (d; CH_2) und 2.72 (d; CH_3) im Verhältnis 1:1:2:3; J_{NH/CH_2} = 6.8 Hz; J_{NH/CH_3} = 4.5 Hz.

$C_5H_7Cl_3N_2O_2$ (233.5) Ber. C 25.72 H 3.02 N 12.00 Gef. C 25.73 H 3.14 N 12.37

N,N'-Bis(dichlormethylen)dichlormalonamid (**5**): In die Suspension von 80.0 g (0.4 mol) **1c** in 2 l siedendem CCl_4 leitete man 48 h unter UV-Belichtung einen langsamen Strom Chlor ein bis zur vollständigen Lösung. Man verdampfte das Solvens und destillierte den Rückstand i. Vak.: 123 g (92%), Sdp. 159–160°C/11 Torr.

IR (Film): 1640 und 908 cm^{-1} .

$C_5Cl_6N_2O_2$ (332.8) Ber. C 18.05 N 8.41 O 9.62 Gef. C 17.69 N 8.47 O 10.00

2,2,3,3-Tetrachlor-*N*-dichlormethylen-3-(dichlormethylenamino)propionamid (**6**): 25 g (75 mmol) **5** und 63 g (0.3 mol) Phosphorpentachlorid in 200 ml Chlorbenzol erhitzte man 10 d unter Rückfluß, filtrierte bei Raumtemp., dampfte das Filtrat i. Vak. ein und destillierte den Rückstand i. Vak.: 6.0 g (25%), Sdp. 107°C/0.02 Torr. Bei 30-tägiger Reaktionsdauer erhöhte sich die Ausb. auf 50%, während man in siedendem *o*-Dichlorbenzol in 10 d zu 25.3 g (87%) **6** gelangte.

$C_5Cl_8N_2O$ (442.6) Ber. C 15.49 N 7.22 Gef. C 15.76 N 7.34

(Pentachlorethyl)isocyanid-dichlorid (**8**): 50.0 g (0.2 mol) *N*-(Dichlormethylen)trichloracetamid (**7**)^{2b)} und 64.0 g (0.3 mol) Phosphorpentachlorid in 200 ml Chlorbenzol erhitzte man 10 d unter Rückfluß, dampfte das Solvens ab und destillierte den Rückstand i. Vak.: 40.0 g (70%), Sdp. 67 bis 69°C/0.1 Torr.

C_3Cl_7N (298.2) Ber. C 12.08 Cl 83.22 N 4.70 Gef. C 11.96 Cl 83.35 N 4.78

N,N,N',N'-Tetramethyldichlormalonamid (**9c**): Zu 158 g (1 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylmalonamid (**9d**)⁷⁾ in 1 l CCl_4 fügte man langsam 160 g (2.3 mol) Chlor in 1 l CCl_4 bei 30–40°C, dampfte das Solvens ab und destillierte den Rückstand: 189 g (85%), Sdp. 175–180°C/0.1 Torr.

NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 2.73 (s; CH_3) und 2.67 (s; CH_3) im Verhältnis 1:1.

$C_7H_{12}Cl_2N_2O_2$ (227.1) Ber. C 37.02 H 5.33 N 12.34 Gef. C 37.07 H 5.34 N 12.64

N,N,N'-Tris(chlormethyl)-*N'*-methyloxamid (**12**) (Methode B): Zu 72.0 g (0.5 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid (**9a**)⁸⁾ in 500 ml siedendem CCl_4 fügte man in 45 min 160 g (2.3 mol) Chlor

¹⁵⁾ K. G. Naik und N. T. Talati, J. Indian Chem. Soc. **8**, 205 (1931).

in 1500 ml CCl_4 . Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert: 61.0 g (49%), Sdp. $146^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (247.5) Ber. C 29.12 H 3.66 N 11.32 Gef. C 28.70 H 3.44 N 10.95

Das Produkt zersetzte sich beim Stehenlassen bei Raumtemp.

N,N,N',N'-Tetrakis(chlormethyl)oxamid (**10a**): Nach Methode A setzte man 216 g (1.5 mol) **9a** mit 550 g (7.8 mol) Chlor in 6 l CCl_4 um. Ausb. 240 g (60%), Schmp. $82-84^\circ\text{C}$ (Benzol).

NMR (C_6D_6): $\delta = 4.68$ (s; CH_2).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (281.9) Ber. C 25.56 H 2.86 N 9.94 Gef. C 25.65 H 3.04 N 10.06

N,N,N',N'-Tetrakis(chlormethyl)terephthalamid (**10b**) (Methode A): Aus 220 g (1 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylterephthalamid (**9b**)¹⁶⁾ und 400 g (5.6 mol) Chlor in 4 l CCl_4 . Nach 3 h filtrierte man das heiße Reaktionsgemisch und kristallisierte aus Chlorbenzol um: 152 g (42%), Schmp. 194°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (358.1) Ber. C 40.25 H 3.38 N 7.82 Gef. C 41.03 H 3.55 N 7.81

Das Produkt wurde nicht rein erhalten. NMR (CDCl_3): $\delta = 5.7-4.7$ (breit; NCH_2Cl und NCHCl_2 ?) und $8.0-7.3$ (m; 4 arom. H). Bei 80°C traten 2 Hauptsignale bei $\delta = 4.67-4.78$ auf.

N,N,N',N'-Tetrakis(methoxymethyl)oxamid (**11a**): 7.0 g (25 mmol) **10a** in 100 ml Methanol erhitzte man 2 h unter Rückfluß, verdampfte das Solvens, fügte zum Rückstand Ether, wusch die Etherlösung mit Natriumhydrogencarbonat und verdampfte das Solvens. Den Rückstand destillierte man i. Vak.: 3.2 g (50%), Sdp. $123-124^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

NMR (CDCl_3): $\delta = 4.93$ und 4.70 (s; CH_2) und 3.40 und 3.34 (s; CH_3) im Verhältnis 2:3. Bei 80°C erfolgte Koaleszenz der CH_3 -Signale und Verbreiterung der CH_2 -Signale.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (264.3) Ber. C 45.44 H 7.63 N 10.60 Gef. C 45.26 H 7.48 N 10.38

N,N,N',N'-Tetrakis(methoxymethyl)terephthalamid (**11b**): 17.9 g (50 mmol) **10b** in 500 ml Methanol rührte man 2 d bei Raumtemp., filtrierte und dampfte ein. Den Rückstand kristallisierte man aus CCl_4 um: 6.0 g (35%), Schmp. $137-139^\circ\text{C}$.

NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$; bei 80°C): $\delta = 7.52$ (s; 4 arom. H), 4.72 (s; CH_2) und 3.22 (s; CH_3) im Verhältnis 1:2:3.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (340.4) Ber. C 56.46 H 7.11 N 8.23 Gef. C 56.46 H 7.04 N 7.98

Reaktion von **10a** mit Piperidin: 28.2 g (0.1 mol) **10a** fügte man zu 85.0 g (1 mol) Piperidin in 300 ml Benzol, erhitzte 10 min auf dem Wasserbad und ließ 15 h bei Raumtemp. stehen. Man filtrierte, dampfte ein und kristallisierte aus Cyclohexan um: 13.5 g (48%) **3a** identifiziert durch IR-Vergleich.

Reaktion von **10b** mit Piperidin: 18.0 g (0.05 mol) **10b** fügte man zu 50.0 g (0.6 mol) Piperidin in 400 ml Benzol, wobei ein Niederschlag entstand. Man ließ 1 h bei Raumtemp. stehen, erwärmte einige min auf dem Wasserbad, filtrierte nach 15 h bei Raumtemp. und kristallisierte aus Cyclohexan um: 12.9 g (45%) *N,N,N',N'*-Tetrakis(piperidinomethyl)terephthalamid, Zers.-P. ca. 160°C unter Bildung von **3b**, das bei $203.5-204^\circ\text{C}$ schmolz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_2$ (552.8) Ber. C 69.53 H 9.48 N 15.28 Gef. C 69.82 H 9.50 N 15.04

Das obige Filtrat dampfte man ein, löste den Rückstand in Ethylacetat und chromatographierte an Aluminiumoxid. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei **3b**. Ausb. 8.9 g (50%) **3b**, identifiziert durch IR-Vergleich.

N,N,N',N'-Tetrakis(chlormethyl)dichlormalonamid (**10c**): Nach Methode B aus 114 g (0.5 mol) **9c** und 160 g (2.3 mol) Chlor in 1 l CCl_4 . Ausb. 140 g (80%), Schmp. $148-150^\circ\text{C}$ (Benzol/Cyclohexan, 1:1).

¹⁶⁾ H. Schindbauer, Monatsh. Chem. **99**, 1799 (1968).

NMR (CDCl₃): δ = 5.5 (s; CH₂).

C₇H₈Cl₆N₂O₂ (364.9) Ber. C 23.01 H 2.21 Cl 58.31 N 7.67
Gef. C 22.51 H 2.40 Cl 58.67 N 7.30

N,N'-Bis(chlormethyl)-*N,N'*-diphenyloxamid (**13**): Nach Methode A aus 10.5 g (39 mmol) *N,N'*-Dimethyloxalanilid⁹⁾ in 1 l CCl₄ und 100 ml Chlorbenzol. Man leitete 8 h langsam Chlor ein, filtrierte und kristallisierte aus Benzol um: 10.6 g (80%), Schmp. 169–170°C.

NMR (CDCl₃): δ = 7.9–7.2 (m; Phenyl-H) und 3.77 (s; CH₂) im Verhältnis 5:2.

C₁₆H₁₄Cl₂N₂O₂ (337.2) Ber. C 56.99 H 4.18 N 8.31 Gef. C 57.33 H 4.40 N 8.36

N,N'-Bis(chlormethyl)-*N,N'*-diphenylterephthalamid (**14**): Nach Methode A aus 36.8 g (0.18 mol) *N,N'*-Dimethylterephthalanilid¹⁰⁾ wie oben. Ausb. 17.0 g (23%), Schmp. 198–200°C.

NMR (CDCl₃): δ = 7.5–6.9 (m; Phenyl-H) und 3.92 (s; CH₂) im Verhältnis 5:2.

C₂₂H₁₈Cl₂N₂O₂ (413.3) Ber. C 63.93 H 4.39 N 6.78 Gef. C 64.20 H 4.44 N 6.58

Reaktion von *N*-(Dichlormethylen)trichloracetamid in feuchtem Aceton: 5.2 g (21 mmol) *N*-(Dichlormethylen)trichloracetamid erhitzte man 2 h in 50 ml feuchtem Aceton unter Rückfluß, dampfte ein und kristallisierte aus Petrolether um: 2.4 g (100%) Trichloracetamid, identifiziert durch IR-Vergleich mit authent. Muster.

N-Benzoyl-*S,S*-dimethylsulfimid-hydrochlorid (**18**): Zu 40.0 g (0.52 mol) Dimethylsulfoxid in 250 ml Benzol fügte man langsam 50.0 g (0.25 mol) *N*-(Dichlormethylen)benzamid (**15**) in 250 ml Benzol bei 10°C. Nach 15 h Stehenlassen bei Raumtemp. dampfte man ein und kristallisierte aus Chloroform um: 22.4 g (41%), Zers.-P. ca. 130°C.

C₉H₁₁NOS · HCl (217.7) Ber. C 49.55 H 5.56 N 6.43 S 14.73
Gef. C 49.37 H 5.90 N 6.45 S 14.53

N-Benzoyl-*S,S*-dimethylsulfimid (**17**): Zu 17.0 g (78 mmol) **18** in 200 ml Benzol fügte man langsam unter Rühren 8.0 g (79 mmol) Triethylamin in 25 ml Benzol. Man filtrierte, dampfte das Filtrat ein und kristallisierte aus Benzol/Cyclohexan (1:1) um: 11.9 g (80%), Zers.-P. 111–112°C (Lit.¹²⁾: 109°C).

NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.07 (m; *o*-Phenyl-H), 7.38 (m; übrige Phenyl-H) und 2.73 (s; CH₃) im Verhältnis 2:3:6.

C₉H₁₁NOS (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.71 H 6.18 N 7.71

Thermolyse von **17** in Decalin: 1.80 g (10 mmol) **17** erhitzte man 1 h in 100 ml Decalin unter Rückfluß (200°C), dampfte ein und kristallisierte den Rückstand aus viel Benzol um: 0.42 g (30%) *N,N'*-Methylen-dibenzamid (**19**); identifiziert durch IR-Vergleich mit authent. Muster.

[262/77]