

Dijodamin: Acylderivate

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Hygiene, Lehrkanzel II der Universität Innsbruck,
Österreich

(Eingegangen am 1. März 1974)

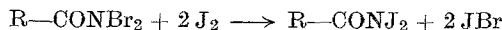
Diiodoamine: Acyl Derivatives

By reaction of *N,N*-dibromocarboxamides with iodine the following *N,N*-diiodocarboxamides were prepared for the first time: HCONI_2 , CH_3CONT_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONI}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CONI}_2$, and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONI}_2$. The intensely coloured compounds are unexpectedly thermally stable in the solid state. They are, however, very unstable in solution. *N,N*-Diiodobenzamide is shown to decompose by thermal dissociation to iodine and benzoyl nitrene.

On the grounds of their low solubility, high thermal stability and spectroscopic studies, a polymeric structure is proposed for the crystalline compounds. The new compound type is compared with the known *N,N*-dibromo- and *N*-monoiodocarboxamides, and with *N,N*-diiodoamines.

Von den Jod—Stickstoff-Verbindungen mit zwei Jodatomen am selben Stickstoffatom, die als Abkömmlinge des — noch nicht beschriebenen — Dijodamins, HNJ_2 , aufgefaßt werden können, sind erst einige *N,N*-Dijodalkylamine^{1, 2} dargestellt worden. *N,N*-Dijodcarbonsäureamide bzw. die Acylderivate des Dijodamins hingegen waren bisher noch nicht bekannt.

Wir konnten zeigen³, daß *N,N*-Dibromcarbonsäureamide bereits bei Zimmertemperatur mit Jod unter Halogenaustausch reagieren, wodurch die entsprechenden *N,N*-Dijodcarbonsäureamide zugänglich sind.



Darstellung

Infolge der Empfindlichkeit der *N*-Brom- und *N*-Jodderivate von Carbonsäureamiden gegenüber Solvolyse müssen die Umsetzungen in trockenen aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. CCl_4 ,

CH_2Cl_2 , Benzol und vor allem 1,2-Dichloräthan, in denen alle Reaktionspartner (mit Ausnahme der sehr schwer löslichen N,N-Dijodamide) gut löslich sind, haben sich hierbei bewährt.

Obwohl die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur verläuft — beim Zusammengeben der CCl_4 -Lösungen der beiden Reaktanten, N,N-Dibromamid und Jod, fallen bei Zimmertemperatur praktisch sofort die entsprechenden N,N-Dijodamide aus — verursachte deren zum Teil extreme Schwerlöslichkeit und Reaktivität Schwierigkeiten bei der Darstellung reiner und kristalliner Produkte.

Als wesentliche Verunreinigungen wurden N-Monojodamide, im IR-Spektrum erkennbar an N—H-Schwingungen, und nicht ausgetauschtes Brom gefunden, das sich bei der jodometrischen Jodbestimmung in zu hohen Analysenwerten äußert. Während durch sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß die Entstehung der ersteren weitgehend verhindert werden konnte, stieß der vollständige Brom austausch auf Schwierigkeiten. Auf Grund zahlreicher Versuche ergibt sich, daß unter allen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) das anfallende N,N-Dijodamid noch Brom enthält.

Hierbei ist, wie zu erwarten, bei erhöhter Temperatur ein vollständigerer Halogenaustausch und dadurch niedrigerer Bromgehalt zu beobachten. So enthält N,N-Dijodacetamid, das bei Zimmertemperatur in CH_2Cl_2 dargestellt wurde, bis zu 30% Brom, während bei Darstellung in heißem 1,2-Dichloräthan der Bromgehalt auf 3–4% sank. Weiters fällt bei Zimmertemperatur nur N,N-Dijodformamid kristallin aus, während die anderen dargestellten Verbindungen als gelb bis ockerbraun gefärbte mikrokristalline Pulver ausfallen, die sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Bei Darstellung in heißem 1,2-Dichloräthan hingegen konnten auch die N,N-Dijodderivate von Acet-, Propion- und Monochloracetamid in Form von größeren, jedoch unterschiedlich gefärbten Kristallen (Tab. 1) erhalten werden, während N,N-Dijodbenzamid unter diesen Bedingungen Zersetzung erleidet.

Eine Reinigung durch Umkristallisieren aus 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von Jod (zur vollständigen Substitution des noch vorhandenen Broms) gelang nur bei N,N-Dijodformamid zufriedenstellend, während N,N-Dijodacetamid auf Grund seiner geringen Löslichkeit sehr große Lösungsmittelmengen erfordert. Die N,N-Dijodderivate von Monochloracet- und Propionamid hingegen fallen, obwohl die Darstellung in heißem 1,2-Dichloräthan möglich ist, beim Versuch, sie aus diesem Lösungsmittel umzukristallisieren, nicht wieder aus, so daß eine Zersetzungsreaktion angenommen werden muß.

Neben 1,2-Dichloräthan ist auch Acetonitril als Lösungsmittel zur Darstellung und zum Umkristallisieren geeignet. Wie an der Farbaufhellung zu erkennen ist, kommt es in diesem Lösungsmittel zu einer Komplexbildung, während die beim Anwärmen der Lösungen auftretende reversible Farbvertiefung den Zerfall dieser Komplexe anzeigt. Zum Unterschied von N,N-Dijodform- und N,N-Dijodacetamid bildet N,N-Dijod-

Tabelle 1. *Eigenschaften und Analyse von N-Dijodcarbonsäureamiden*

Verbindung	Aussehen	Thermische Stabilität ^a	Ausb. (%)	Jodgehalt gef. b (ber.)	Molgewicht gef. c (ber.)	Elektronenspektrum ^d	IR-Spektrum
HCONJ ₂	ziegelrote Nadeln	< 130 °C	87,5	84,1 (85,5)	197 (196,83)	335,7; 280,4	2840, 2170, 1950, 1680, 1582, 1521, 1360, 1263, 978, 840, 519, 320 ^e
CH ₃ CONJ ₂	ockerbraune Kristalle	< 135 °C	88,7	82,2 (81,63)	311 (310,86)	348,2; 282,8	1492, 1337, 1003, 769, 580, 378, 289 ^f
CH ₃ CH ₂ CONJ ₂	braune Nadeln	< 115 °C	83,3	78,7 (78,1)	325 (324,89)	351,0; 286,6	1495, 1340, 1293, 1220, 1060, 917, 759, 700 ^g
ClCH ₂ CONJ ₂	orange Kristalle	< 110 °C	74	74,6 (73,5)	345 (345,30)	349,4; 279,5	1496, 1430, 1367, 1250, 1128, 928, 787, 775, 720, 638, 533, 368, 304 ^f
C ₆ H ₅ CONJ ₂	ockerbraunes Pulver	< 105 °C	78	68,9 (68,1)	373 (373,93)	h	1600, 1580, 1504, 1449, 1426, 1386, 1376, 1355, 1070, 1022, 919, 887, 778, 730, 714, 698 ^g

^a Auf Grund von *DTA*-Messungen (N₂-Atmosphäre, 2,5 °C/min).

^b Jodometrisch; die z. T. etwas zu hohen Analysenwerte beruhen auf einem geringen Bromgehalt (max. 3%).

^c Massenspektroskopisch.

^d λ_{max} in 1,2-Dichloräthan, 750—250 nm.

^e KBr-Preßling, 4000—250 cm⁻¹.

^f Nujolsuspension, 4000—250 cm⁻¹.

^g Nujolsuspension, 3800—625 cm⁻¹.

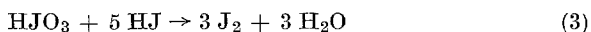
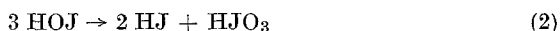
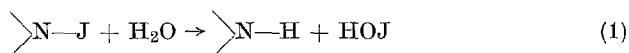
^h Infolge Zersetzung konnte kein Spektrum aufgenommen werden.

monochloracetamid ein bei Zimmertemperatur stabiles, kristallines, jedoch extrem feuchtigkeitsempfindliches Acetonitriladdukt, so daß in diesem Falle Acetonitril als Lösungsmittel nicht geeignet ist.

Eigenschaften und Reaktionen

Wie bereits erwähnt, sind die N,N-Dijodamide sehr feuchtigkeitsempfindlich und übertreffen hierin die entsprechenden Bromverbindungen. Vor allem die bei Zimmertemperatur als feinteilige Pulver erhaltenen bromhaltigen Produkte erwiesen sich als sehr zersetzlich, während die reinen kristallinen Verbindungen weitaus beständiger sind und bei raschem Arbeiten ohne nennenswerte Zersetzungsreaktionen in der Laboratoriumsluft gehandhabt werden konnten. Am wenigsten feuchtigkeitsempfindlich war N,N-Dijodformamid, von dem sogar zersetzungsfrei KBr-Preßlinge für die IR-Spektroskopie hergestellt werden konnten. Beim Übergießen mit Wasser hingegen findet auch hier augenblicklich Hydrolyse unter Jodausscheidung statt.

Die durch Hydrolyse hervorgerufene Jodausscheidung kann durch Disproportionierung [Gl. (2)] der primär entstehenden unterjodigen Säure, HOJ [Gl. (1)] und anschließende Redoxreaktion [Gl. (3)] erklärt werden.



HOCl und HOBr hingegen sind stabiler, so daß die Hydrolyse der N—Cl- und N—Br-Verbindungen vergleichsweise viel langsamer verläuft.

Aus diesem Grund können auch viele N—Cl- und N—Br-Verbindungen im wäßr. System dargestellt werden, während deren Jodanaloge Hydrolyse erleiden (z. B. N-Mono- und N-Dihalogenamide⁴, Halogenisocyanursäuren⁵). Andererseits können N-Jodverbindungen, die wegen der geringeren Elektronegativität des an den Stickstoff gebundenen Molekülrestes nur eine schwache Positivierung aufweisen, auch im wäßr. Medium dargestellt werden (1,3-Dijod-5,5-dimethylhydantoin⁶, N-Jodsuccinimid und N-Jodamine^{1, 2}).

Die alkalische Hydrolyse erfolgt bei den N,N-Dijodamiden im Unterschied zu den Dibromamiden ohne Stickstoffentwicklung.

Mit jodfreien Amidien findet, wie bei den N,N-Dibromamiden, bereits bei Zimmertemperatur eine Reaktion statt, die jedoch nicht so eindeutig wie bei diesen ist. So erfolgt zwar beim Versetzen einer Lösung des N,N-Dijodamids (z. B. in Acetonitril) mit freiem Amid innerhalb von wenigen Sekunden eine Aufhellung, die auf einen Jodaustausch schließen läßt, wobei jedoch auf Grund der umgekehrten Löslichkeits-

verhältnisse das leichter lösliche Monojodamid nicht ausfällt, während bei den N-Bromamiden im allgemeinen das Monobromderivat schwerer löslich ist und daher ausfällt.

Andererseits gelang es nicht, in Lösungen von reinen Monojodamiden die durch Disproportionierung zu erwartende Dijodverbindung nachzuweisen (vgl. Lit. ³).

Die thermische Stabilität der N,N-Dijodamide ist überraschenderweise größer als die der entsprechenden Bromverbindungen³. Im Gegensatz zu letzteren, die im allgemeinen Schmelzpunkte besitzen, zersetzen sich die N,N-Dijodamide, ohne zu schmelzen (Tab. 1). Eine von der Struktur her vielleicht zu erwartende explosionsartige Zersetzung wurde in keinem Fall beobachtet. Lediglich bei raschem Erhitzen über den Zersetzungspunkt erfolgt Verpuffung unter Ausstoßen einer Jodwolke. N,N-Dijodmethylamin, dargestellt nach ⁷, zeigt hingegen eine bedeutend geringere thermische Stabilität und explodiert bei 57—58 °C mit scharfem Knall.

Obwohl N,N-Dijodformamid bis 130 °C thermisch stabil ist (Tab. 1), muß es im Eisschrank bei 0 °C aufbewahrt werden. Bei Zimmertemperatur findet auch unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß (evakuierte Glasampulle) allmählich Zersetzung unter Jodausscheidung statt, während dies bei den anderen N,N-Dijodamiden nur in geringerem Ausmaß der Fall ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den N,N-Dibromamiden beobachtet³.

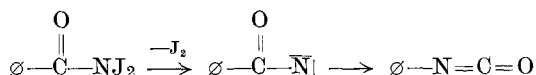
In Lösung sind die N,N-Dijodamide bei weitem nicht so stabil. Wie die IR- und Elektronenspektren zeigen, ist es praktisch nicht möglich, Lösungen zu erhalten, die frei von den für N—H-Gruppen und Jod charakteristischen Absorptionen sind. In Dioxan, worin die N,N-Dijodamide (wie auch in Aceton und Acetonitril) löslich sind, konnte die Zersetzung von N,N-Dijodacetamid IR-spektroskopisch sehr gut verfolgt werden. So wurde innerhalb von Minuten die dem N,N-Dijodamid zuzuordnende C=O-Valenzschwingung bei 1644⁻¹ schwächer, während die dem Monojodamid zuzuordnende C=O-Bande bei 1685⁻¹ und die N—H-Bande bei 3280⁻¹ an Intensität zunahm.

Während diese Zersetzlichkeit vielleicht auf Jodierungsreaktionen am Lösungsmittelmolekül (Dioxan) beruhen dürfte, müssen Zersetzungsreaktionen, die in 1,2-Dichloräthan, das auch bei erhöhter Temperatur gegen Brom und Jod resistent ist und daher zur Darstellung und zum Umkristallisieren geeignet ist, auf Reaktionen zurückgeführt werden, an denen nur die N,N-Dijodamide beteiligt sind.

Dies dürfte der Fall sein bei N,N-Dijodpropionsäureamid und N,N-Dijodmonochloracetamid, die, wie bereits erwähnt, zwar in heißem 1,2-Dichloräthan dargestellt, jedoch nicht daraus umkristallisiert werden konnten.

N,N-Dijodbenzamid erwies sich als besonders zersetzlich und konnte zum Unterschied von den anderen dargestellten Verbindungen in Lösung überhaupt nicht nachgewiesen werden. Hingegen zeigte das Elektronen- und IR-Spektrum Absorptionsbanden, die elementarem Jod und N-Monojodbenzamid zuzuordnen sind.

Eine Erklärung für die Instabilität der N,N-Dijodamide kann aus folgendem Befund abgeleitet werden: Wird N,N-Dijodbenzamid mit heißem 1,2-Dichloräthan behandelt, so kann im IR-Spektrum der entstehenden violett bis dunkelbraun gefärbten Lösung bei 2260 cm^{-1} eine Absorption beobachtet werden, die nach Frequenzlage und Bandenform der NCO-Bande von Phenylisocyanat zuzuordnen ist. Da bekannt ist, daß Benzoylnitren durch Umlagerung Phenylisocyanat bildet⁸, andererseits Jodabspaltung aus N,N-Dijodbenzamid zu Benzoylnitren führt, kann letzteres als primäres Zersetzungsprodukt angenommen werden, wobei gleichzeitig das Auftreten von elementarem Jod beim Auflösen der Verbindung eine Erklärung findet.



Da Benzoylnitren mit C—H-Verbindungen auch im Sinne einer Einschiebungsreaktion reagieren kann⁸, wobei Benzamid entsteht, ergibt sich nach



auch eine Erklärung für das Entstehen von N-Monojodbenzamid, das ebenfalls beim Auflösen von N,N-Dijodbenzamid in 1,2-Dichloräthan gefunden wird.

Obwohl nur im Falle des sehr zersetzlichen N,N-Dijodbenzamids das entsprechende Isocyanat als Folgeprodukt des Acylnitrens nachgewiesen werden konnte, dürfte dieser Zersetzungsverlauf auch bei anderen Dijodamiden vorliegen. Er scheint jedoch eine Besonderheit der N,N-Dijodamide zu sein, da sowohl N,N-Dibrombenzamid als auch N-Monojodbenzamid in sied. 1,2-Dichloräthan keine Veränderung erleiden; letzteres kann daraus sogar sehr gut umkristallisiert werden⁹.

Trotz der extremen Zersetzlichkeit von N,N-Dijodbenzamid im gelösten Zustand gelingt seine Reindarstellung doch, wenn man in einem Lösungsmittel arbeitet, in dem die Verbindung nur sehr wenig löslich ist und sofort ausfällt, da im festen Zustand offensichtlich eine Stabilisierung erfolgt, die sich auch in der hohen thermischen Beständigkeit äußert (s. Tab. 1).

Spektren und Struktur

Elektronenspektrum. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, besitzen die einzelnen Verbindungen im festen kristallinen Zustand verschiedene Farben. Das Elektronenspektrum der gelösten Verbindungen (in 1,2-

Dichloräthan) hingegen erwies sich als einheitlich und zeigte im Bereich von 250—650 nm zwei Maxima bei 280 und 350 nm. Letzteres ist von geringerer Intensität und besitzt einen weit in den sichtbaren Bereich (bis 700 nm) hineinreichenden Ausläufer, der bei den gelösten Verbindungen eine einheitlich bräunlich rote Färbung bewirkt.

Während die *N,N*-Dibromamide auch im kristallisierten Zustand einheitlich (gelb-orange) gefärbt sind, trifft dies bei den Jodverbindungen nur im gelösten Zustand zu. Die Ursache für das Farbenspiel der kristallisierten *N,N*-Dijodamide muß im speziellen Aufbau der einzelnen Kristallgitter liegen, da die an die CONJ_2 -Gruppe gebundenen verschiedenen Substituenten im sichtbaren Bereich keine Absorption aufweisen.

N,N-Dijodacetamid, das einmal in Form von verhältnismäßig großen und breiten, helldurchscheinenden Nadeln, ein anderes Mal in Form von intensiv gefärbten, sehr kleinen Nadeln ausfiel, zudem bei 1stdg. Erhitzen im Vak. auf 120 °C sich dunkelbraun verfärbte, scheint in mehreren Modifikationen vorzuliegen, deren IR- und Elektronenspektren (Lösung) jedoch vollkommen ident sind.

Auf Grund ihrer Lagekonstanz können die beiden Maxima — lediglich das längerwellige Maximum von *N,N*-Dijodformamid ist etwas gegen kürzere Wellenlängen verschoben — als charakteristisch für diese Verbindungsklasse angesehen werden.

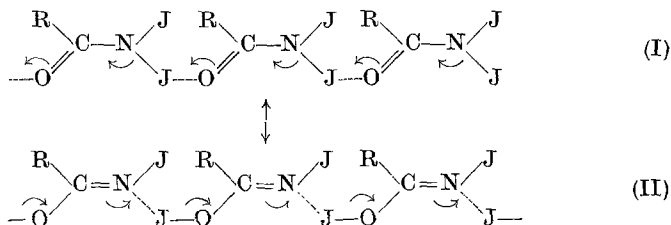
Da es infolge Zersetzungsreaktionen (siehe oben) nicht möglich war, Jod-freie Lösungen zu erhalten, wurde auf die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten verzichtet.

IR-Spektrum. Die IR-Spektren wurden aufgenommen einerseits von Nujol- und Halocarbonöl-Suspensionen und andererseits von Acetonitril- und Dioxanlösungen. Es ergaben sich hierbei beträchtliche Unterschiede, vor allem im Bereich der C=O-Valenzschwingung.

So zeigt z. B. *N,N*-Dijodacetamid in Lösung (neben der C=O-Bande bei 1685 cm^{-1} des infolge Zersetzung — siehe oben — entstandenen *N*-Monojodacetamids) in dem für tertiäre Amide zu erwartenden Bereich¹⁰ bei 1644 cm^{-1} eine der C=O-Valenzschwingung zuzuordnende Bande; in Halocarbonölsuspension liegt diese Bande jedoch bei 1500 cm^{-1} , ebenso bei Monochloracet- und Propionamid. Diese ungewöhnlich starke, auf einer Schwächung der C=O-Bindung beruhende Frequenzverschiebung um fast 150 cm^{-1} dürfte die Folge eines polymeren Aufbaus sein, wie er auch bei *N,N*-Dijodaminen vorliegt^{1, 2}.

Der polymere Aufbau und die daraus resultierenden Eigenschaften wie die schwere Löslichkeit, hohe thermische Stabilität, extrem langwellige C=O-Bande können dadurch erklärt werden, daß die *N,N*-Dijodamide im festen Zustand nicht in der reinen Amidform vorliegen, sondern eine Struktur besitzen, die als Resonanzhybrid der Amid- (I) und Isoamidstruktur (II) beschrieben werden kann. Auf Grund dieses

Strukturvorschlag ergibt sich eine Verknüpfung der Moleküle über intermolekulare Jod-Sauerstoff-Bindungen.



N,N-Dijodformamid, das sich durch seine gute und zersetzungsfreie Löslichkeit sowie geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit von den anderen Verbindungen unterscheidet, zeigt auch im IR-Spektrum ein anderes Bild. So sind zwei C=O-Banden zu beobachten, wobei die Frequenzunterschiede zwischen gelöster (1635, 1534 cm^{-1}) und suspensierter Festsubstanz (1587, 1533 cm^{-1}) viel geringer sind als bei den höheren Homologen. Die Röntgenstrukturanalyse¹¹ dieser Verbindung zeigt zudem normale C=O-Doppelbindungsabstände, so daß hier auch im festen Zustand die reine Amidstruktur vorliegen dürfte.

Massenspektrum. Alle dargestellten N,N-Dijodamide zeigen einen eindeutigen Molekularpeak sowie neben anderen, zu erwartenden Bruchstücken auch das Fragmention NHJ_2^+ . Letzteres kann nur durch den Zerfall der Amidform erklärt werden, die im gasförmigen Zustand vorliegen dürfte.

Struktur. Auf Grund der spektroskopischen Ergebnisse kann für die gasförmigen und gelösten Moleküle die Amid-Form angenommen werden, während das Verhalten der kristallinen Verbindungen durch Resonanz mit der Isoamidstruktur befriedigend zu erklären ist.

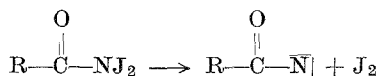
Einen genaueren Einblick in die tatsächlichen Strukturverhältnisse werden allerdings erst weitere Röntgenstrukturuntersuchungen bringen können. Über die Struktur des N,N-Dijodformamids siehe ¹¹.

Diskussion

Die Beobachtung, daß die N,N-Dijodamide im festen kristallinen Zustand thermisch bis über 100 °C stabil sind, andererseits jedoch in Lösung zum Teil bereits bei Zimmertemperatur Zersetzung unter Jodausscheidung erleiden, ist ungewöhnlich, da normalerweise das Gegenteil der Fall ist, indem zahlreiche thermisch labile Substanzen, wie z. B. N,N-Dibromamine¹² oder Peroxyde, zwar in Lösung beständig sind, im lösungsmittelfreien Zustand jedoch sehr empfindlich sind und explosionsartige Zersetzung erleiden können.

Der für N,N-Dijodbenzamid bewiesene Zerfall in Jod und Phenylisocyanat dürfte seinen Ursprung in einem thermischen Dissoziations-

gleichgewicht haben, dem, in nicht so starkem Ausmaß, vermutlich auch die anderen N,N-Dijodamide unterliegen:



Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der dabei auftretenden Acylnitrene erklären sehr gut das eigenartige Verhalten dieser Verbindungsklasse. Die Tatsache, daß dieser Zersetzungsverlauf nur bei den N,N-Dijodamiden, nicht aber bei den N,N-Dibromamiden eintritt, dürfte einerseits sterische Gründe haben und andererseits auf Unterschieden der Stärke der Halogen—Stickstoff-Bindung beruhen. Im festen, lösungsmittelfreien Zustand erfolgt eine Stabilisierung durch den polymeren Aufbau, der bei N,N-Dijodformamid (siehe ¹¹) und vermutlich auch bei den höheren Homologen über Jod—Sauerstoff-Kontakte verläuft, die, wie die thermische Stabilität (> 300 °C) des ebenfalls polymeren J₂O₅ zeigt, von einer auffallenden Festigkeit sind.

Vergleich mit anderen Brom- und Jodstickstoffverbindungen. Die neue Klasse der N,N-Dijodamide unterscheidet sich von den farblosen (z. B. CH₃CONHJ) oder schwach gelb gefärbten (z. B. CHCl₂CONHJ¹²) Monojodamiden vor allem durch die intensive Färbung, eine Eigenschaft, die auch andere Jod—Stickstoff-Verbindungen mit 2 Jodatomen am selben Stickstoffatom aufweisen^{1, 2}. Weiters fällt auf die schwere Löslichkeit und erhöhte Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Dijodverbindungen.

Verglichen mit den N,N-Dibromamiden ergeben sich ebenfalls zahlreiche Unterschiede, auf die bereits hingewiesen wurde und für die zumindest 4 Ursachen angeführt werden können:

1. Der polymere Aufbau, der die geringe Löslichkeit und die hohe thermische Stabilität zur Folge hat.

2. Die Instabilität der unterjodigen Säure, als Primärprodukt der Hydrolyse, die eine hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit zur Folge hat.

3. Die geringe Oxydationskraft der N-Jodverbindungen, die z. B. bewirkt, daß letztere in Dimethylsulfoxyd ohne Zersetzung löslich sind, während die N,N-Dibromamide, wie auch andere, stark oxydierende N-Bromverbindungen (z. B. Dibromisocyanursäure) sehr heftig mit *DMSO* reagieren, und

4. die z. T. bereits bei Zimmertemperatur eintretende thermische Dissoziation in Jod und Acylnitren.

Von den gegen Hydrolyse beständigen N,N-Dijodaminen unterscheiden sich die N,N-Dijodamide durch ihre extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit und unerwartet hohe thermische Stabilität, während die intensive Farbe und der polymere Aufbau für beide Verbindungsklassen gemeinsame Eigenschaften sind.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über P_2O_5 destilliert, die N,N-Dibromamide nach ³ dargestellt. Die Ausbeuten und analytischen Daten der dargestellten N,N-Dijodamide sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Darstellung der N,N-Dijodderivate von Form-, Acet-, Propion- und Monochloracetamid

Zu einer fast siedenden Lösung von 3 g Jod in 30 ml 1,2-Dichloräthan wurde die ebenfalls angewärmte Lösung von 5 mMol des N,N-Dibromamids in 10 ml 1,2-Dichloräthan gegeben, einmal kurz zum Sieden erhitzt und langsam abkühlen gelassen, wobei das N,N-Dijodamid kristallin ausfällt. Es wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und die Lösungsmittelreste im Vak. entfernt.

Darstellung von N,N-Dijodbenzamid

Eine Lösung von 0,7 g N,N-Dibrombenzamid (2,5 mMol) in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit 2 g Jod versetzt, 20 Min. unter Rückfluß gekocht, auf 0° abgekühlt und das N,N-Dijodbenzamid wie oben isoliert.

Anmerkung: Die N,N-Dijodamide (vor allem N,N-Dijodformamid) werden zweckmäßigerweise im Eisschrank (0°C) aufbewahrt.

Literatur

- ¹ J. Jander, K. Knuth und W. Renz, Z. anorg. allg. Chem. **392**, 143 (1972).
- ² J. Jander, K. Knuth und K. U. Trommsdorff, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 225 (1972).
- ³ W. Gottardi, Mh. Chem. **104**, 421 (1973).
- ⁴ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 558 (1883).
- ⁵ W. Gottardi, Mh. Chem. **101**, 665 (1970).
- ⁶ O. Orazi, R. Corral und H. Bertorello, J. Org. Chem. **30**, 1101 (1965).
- ⁷ F. Raschig, Ann. Chem. **230**, 223 (1885).
- ⁸ L. Horner, G. Bauer und J. Dörges, Chem. Ber. **98**, 2631 (1965).
- ⁹ W. Gottardi, unveröffentlicht.
- ¹⁰ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Darmstadt: Steinkopff. 1966.
- ¹¹ H. Pritzkow, Mh. Chem. **105**, 621 (1974).
- ¹² W. Gottardi, Mh. Chem. **104**, 1681 (1973).

Dr. W. Gottardi
Institut für Hygiene II
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich