

Reaktionen mit Dimethylformamid, 1. Mitt.: Synthese von Carbonsäuredimethylamiden

Von

Hellmuth Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 8. Mai 1968)

Carbonsäure-N,N-dimethylamide können unter Umgehung der Säurechlorid- oder -anhydridstufe direkt aus der Carbonsäure und Dimethylformamid (*DMF*) in Gegenwart von P_2O_5 dargestellt werden. Diese Methode eignet sich besonders für Säuren, deren Chloride oder Anhydride nicht oder nicht leicht zugänglich sind. Die Darstellung von 10 neuen Carbonsäuredimethylamiden nach diesem Verfahren wird beschrieben. Die Ausbeuten bewegen sich zwischen 40 und 95%. Über die Acetyl-, Benzoyl- und Phenylurethanderivate der Hydroxyphenylcarbonsäuredimethylamide wird berichtet.

Carboxylic acid N,N-dimethylamides may be obtained directly from the corresponding carboxylic acids and dimethylformamide in the presence of P_2O_5 , thus avoiding the preparation of the acid chloride or acid anhydride. The method therefore is particularly useful for reactive or unstable acid derivatives. The preparation of 10 N,N-dimethylamides with 40 to 95% yield, and of the acetyl, benzoyl and phenylurethane derivatives of the N,N-dimethylhydroxyphenylcarboxamides is reported.

Carbonsäure-N,N-dimethylamide werden üblicherweise aus dem Säurechlorid oder -anhydrid und Dimethylamin erhalten. In einer kurzen Notiz¹ war vor einiger Zeit gezeigt worden, daß Dimethylamin durch das bequemer zu handhabende N,N-Dimethylformamid ersetzt werden kann. Als Beispiele waren die Umsetzung von Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und Bernsteinäureanhydrid mit *DMF* angeführt worden. In einer russischen Arbeit² wurde

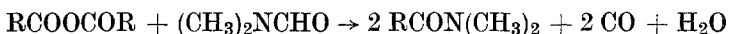
¹ G. M. Goppinger, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1372 (1954).

² J. L. Kunyants, Yu. A. Cheburkov und Yu. E. Aronov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1966**, 1038; Chem. Abstr. **65**, 10491 g (1966).

gezeigt, daß die Reaktion mit aliphatischen Säurechloriden je nach der Struktur des Säureradikals zu Aldehyden, Alkylehloriden oder Säuredimethylamiden führt.

Wie wir nun gefunden haben, kann die Darstellung des Säurechlorids oder -anhydrids vermieden werden, da die Synthese von Carbonsäure-N,N-dimethylamiden in vielen Fällen auch direkt durch Umsetzung der freien Säure mit Dimethylformamid gelingt, wenn P_2O_5 anwesend ist. Dieser Einstufenweg ist gerade für komplizierte Säuren sehr vorteilhaft, bei denen die Säurechlorid- oder -anhydridherstellung oft recht schwierig oder unmöglich ist. Die Synthese gelingt gerade bei solchen Verbindungen (s. z. B. aromatischen Hydroxysäuren) besonders gut.

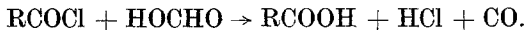
Die besten Ausbeuten wurden mit 0,5 Mol P_2O_5 pro Mol einbasischer Carbonsäure erhalten. Bei Terephthalsäure wurde festgestellt, daß eine größere Menge P_2O_5 keine Erhöhung der Ausbeute bringt, während unter 0,5 Mol Phosphorpentoxid die Ausbeuten absinken, das Endprodukt zunehmend unreiner wird und schließlich unter rund 0,3 Mol P_2O_5 kein Carbonsäuredimethylamid mehr zu isolieren ist. Das P_2O_5 konnte nicht durch H_2SO_4 oder H_3PO_4 ersetzt werden. Das deutet darauf hin, daß intermediär ein Säureanhydrid gebildet wird, das sich dann weiter mit dem Dimethylformamid zum Carbonsäuredimethylamid umsetzt.



Daß diese Reaktion auch bei Carbonsäuren abläuft, von denen bisher die Anhydride nicht oder nur sehr schwer darstellbar waren, läßt sich wohl am besten mit den besonderen Eigenschaften des *DMF* erklären, in dem bekanntlich manche Reaktion abläuft, die in anderen Lösungsmitteln nicht herbeigeführt werden kann. Nur reagiert in diesem Fall das gebildete Anhydrid sofort mit weiterem *DMF* zum Dimethylamid. Ähnlich ist die Umsetzung mit einem Carbonsäurechlorid zu formulieren:



Die bei diesen Umsetzungen gefundene Salzsäuremenge entspricht genau obiger Reaktionsgleichung. Diese Umsetzung ist aber nicht auf das Dimethylformamid beschränkt, denn die Ameisensäure selbst reagiert auf folgende Weise, wenn dieser Umsetzung auch kaum eine praktische Bedeutung zukommt:



Das bei all den angeführten Reaktionen freiwerdende CO wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

Die Umsetzung mit Dimethylformamid in Gegenwart von P_2O_5 gelingt sowohl bei aliphatischen wie aromatischen Carbonsäuren, doch ist die Abtrennung des gebildeten Dimethylamids bei einfachen *aliphatischen* Carbonsäuren aus dem Reaktionsgemisch manchmal etwas schwierig. Da die Ausbeute aber bei vielen komplizierten aromatischen Verbindungen gut und die Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch einfach ist, stellt diese Methode einen bequemen direkten Weg zu Carbonsäuredimethylamiden dar, die wegen der schwierigen Zugänglichkeit der Säurechloride oder -anhydride bisher nicht dargestellt worden waren. In Tab. 1 und 2 sind die dargestellten Carbonsäure-N,N-dimethylamide mit ihren Kennzahlen und Analysenwerten zusammengefaßt.

Tabelle 1. Dargestellte Carbonsäure-N,N-dimethylamide

	RX X = —CON(CH ₃) ₂	Reaktionsdauer, Stdn.	Ausb., % d. Th.
1	C ₆ H ₅ —X	1 3 7 10 20	0 40 71 82 91
2	X—CH ₂ CH ₂ —X	10	46
3	<i>trans</i> -X—CH=CH—X	10	40
4	1,2-X ₂ C ₆ H ₄	10	70
5	1,4-X ₂ C ₆ H ₄	10	62
6	1,2,4,5-X ₄ C ₆ H ₂	10	70
7	2-OH-1-XC ₆ H ₄	10	76
8	3-OH-1-XC ₆ H ₄	10	45
9	4-OH-1-XC ₆ H ₄	10	39
10	2,5(OH) ₂ -1,4-X ₂ C ₆ H ₂	10	95
11	3-(C ₆ H ₅) ₂ P(O)-1X-C ₆ H ₄	10	83
12	2-SH-1-XC ₆ H ₄	10	85
13	3-XC ₆ H ₄ N	10	85

Wie sich bei den Hydroxybenzoesäuren und der 2,5-Dihydroxyterephthalsäure zeigte, bleibt die OH-Gruppe intakt. Bei Carbonsäuren mit o-ständiger Hydroxylgruppe (Salicylsäure und 2,5-Dihydroxyterephthalsäure) sind die Ausbeuten besonders hoch. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionsdauer wurde an der Benzoesäure untersucht; die Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten. Wie die Hydroxyphenylcarbon-säuren, läßt sich auch die Thiosalicylsäure unter Erhaltung der SH-Gruppe in das N,N-Dimethylamid mit sehr guten Ausbeuten überführen. Die Substanz stellt ein öliges, nicht destillierbares Produkt dar. Während die Umsetzung der Fumarsäure mit *DMF* und P_2O_5 nur zu dunklen Produkten führt, aus denen keine analysenreinen Substanzen erhalten werden

konnten, setzt sich die Maleinsäure ähnlich wie die Bernsteinsäure mit mäßigen Ausbeuten um. Durch die Reaktionstemperatur von rund 153°

Tabelle 2. Kennzahlen der dargestellten Carbonsäure-N,N-dimethylamide

Verbin- dung	Schmp., °C	Summenformel	C ber. (gef.)	H ber. (gef.)	N ber. (gef.)
1	41—43 (Lit: 41—42)	C ₉ H ₁₁ NO			
2	81 (Lit: 81)	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂			
3	125—127	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	56,4 (56,6)	8,29 (8,30)	16,4 (16,3)
4	122—124 (Lit: 121—122)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂			
5	207—208	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	65,5 (65,5)	7,32 (7,29)	12,7 (12,5)
6	294—297	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O ₄	59,7 (59,4)	7,18 (7,12)	15,5 (15,8)
7	164—166	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65,5 (65,5)	6,67 (6,89)	8,48 (8,28)
8	128—130	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65,5 (65,5)	6,67 (6,45)	8,48 (8,45)
9	204—205,5	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65,5 (65,2)	6,67 (6,34)	8,48 (8,26)
10	311—314 (Zers.)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄	57,1 (56,8)	6,35 (6,28)	11,1 (11,0)
11	170—172	C ₂₁ H ₂₀ NO ₂ P	72,2 (71,9)	5,73 (5,64)	4,02 P: 8,89 (4,03) (8,80)
12	ölig	C ₉ H ₁₁ NOS	59,7 (59,5)	6,11 (6,08)	7,78 S: 17,7 (7,71) (17,7)
13	48—49 Sdp ₈ : 149—150	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	64,0 (64,2)	6,67 (6,72)	18,7 (18,5)

erfolgt aber Umlagerung, so daß das Fumarsäure-N,N,N',N'-tetramethyldiamid (3) entsteht. Daß gerade komplizierter gebaute Säuren oft erstaunlich leicht in der gewünschten Richtung reagieren, zeigt auch die Bildung des Nicotinsäuredimethylamids (13), über dessen physiologische Eigenschaften in der Literatur berichtet wurde, ohne daß physikalische Kennzahlen angeführt worden sind. Das Nicotinsäuredimethylamid wurde auch durch Umsetzung des Säurechlorids mit Dimethylamin dargestellt und die Identität beider Produkte durch Infrarotanalyse festgestellt. Ebenso einfach entsteht das 3-Diphenylphosphinylbenzoesäure-N,N-dimethylamid (11) aus dem 3-Carboxyphenyldiphenylphosphinoxid. Unter den allgemein eingehaltenen Reaktionsbedingungen konnte jedoch kein Carbonsäureamid der Oxalsäure erhalten werden, da die Oxalsäure unter diesen Bedin-

gungen zerfällt. Keine Umsetzung konnte auch bei folgenden substituierten Benzoesäuren erreicht werden: 4-NO₂-, 4-Cl-, 4-CH₃O-, 4-CH₃- und 2-CH₃-. Beim 4-Toluylsäuredimethylamid wurde aber seine Bildung aus dem Säurechlorid und *DMF* versucht und dabei 50% Ausbeute erhalten.

Während Carbonsäureamide oft durch die Reaktion der Ester mit NH₃ oder Aminen zu erhalten sind, konnte mit Terephthalsäuredimethylester, *DMF* und P₂O₅ keine Umsetzung beobachtet werden. Ebensovienig läßt sich das P₂O₅ durch POCl₃ ersetzen: bei der Reaktion von Salicylsäure + + *DMF* + POCl₃ konnte kein Carbonsäuredimethylamid isoliert werden.

Interessante Unterschiede ergaben sich bei der Umsetzung der freien Hydroxylgruppen in den Hydroxyphenylcarbonsäuredimethylamiden. Während das 2,5-Dihydroxyterephthalsäure-N,N,N',N'-tetramethyldiimid einfach zu isolierende Diacetyl- und Dibenzoylderivate ergibt, ist eine Isolierung der Acetylderivate nur beim 4-Hydroxybenzoesäuredimethylamid gelungen, nicht aber bei der o- und m-Verbindung. Bei den freien Hydroxycarbonsäuren oder deren Estern sind ja solche Schwierigkeiten hinlänglich bekannt. Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin ist eindeutig eine exotherme Reaktion unter Abscheidung eines weißen Feststoffes festzustellen. Diese Derivate sind sehr hygroskopisch und im IR-Spektrum treten die Banden bei 690 und 740 cm⁻¹ auf, die dem monosubstituierten Benzolkern entsprechen, nicht aber die zusätzliche CO-Valenzschwingung für den Ester. Die Reaktion des Thiosalicylsäuredimethylamids (12) mit Benzoylchlorid führt ebenfalls zu einem kristallinen, hygroskopischen Produkt, ähnlich dem Reaktionsprodukt des Salicylsäuredimethylamids. Die Umsetzung der Hydroxyphenylcarbonsäuredimethylamide mit Phenylisocyanat liefert hingegen in einer eindeutigen Reaktion die erwarteten Phenylurethane, die auch nicht hygroskopisch sind (Tab. 3). Damit hat sich gezeigt, daß eine Identifizie-

Tabelle 3. Phenylurethane der Hydroxyphenylcarbonsäuredimethylamide

Phenylurethan von	Schmp., °C	Summenformel	C ber. (gef.)	H ber. (gef.)	N ber. (gef.)
7	167—169	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	67,5 (67,1)	5,67 (5,61)	9,87 (9,58)
8	126—128	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	67,5 (68,1)	5,67 (5,64)	9,87 (9,64)
9	144—147	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	67,5 (67,9)	5,67 (5,59)	9,87 (9,73)
10	324—325,5	C ₂₆ H ₂₆ N ₄ O ₆	63,7 (63,5)	5,33 (5,29)	11,4 (11,4)

rung von Hydroxybenzoesäuredimethylamiden am besten über die Phenylurethane erfolgt. Während also das Dimethylamid der Salicylsäure kein isolierbares Acetyl- oder Benzoylderivat ergibt, sind die entsprechenden Derivate des 2,5-Dihydroxyterephthalsäuretetramethyldiamids leicht darzustellende beständige Verbindungen.

Herrn Prof. Dr. H. Zorn, Vorstand des Instituts für chemische Technologie organischer Stoffe, sei für die Ermöglichung dieser Arbeit und für deren Förderung herzlichst gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carbonsäure-N,N-dimethylamide

0,3 Mol Monocarbonsäure und 0,15 Mol P_2O_5 werden in etwa 200 ml *DMF* unter Rühren eingetragen, wobei ein Temperaturanstieg auf etwa 50–70° C festzustellen ist. Anschließend wird 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten hat sich am Boden des Reaktionskolbens die gebildete Metaphosphorsäure als sehr zähe Flüssigkeit abgesetzt. Das gebildete Dimethylamid ist entweder in der darüberstehenden *DMF*-Schicht gelöst oder hat sich ungelöst an der Grenzschicht HPO_3 —*DMF* abgesetzt. Wenn das Dimethylamid gelöst anfällt, wird das *DMF* im Teilvakuum abdestilliert und der Rückstand zur Reinigung des Produktes umkristallisiert.

Benzoessäuredimethylamid (1)

12,2 g (0,1 Mol) Benzoessäure und 7,1 g P_2O_5 (0,05 Mol) wurden in 75 ml *DMF* in der oben beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren des *DMF* wurde der Rückstand im Vak. fraktioniert und die bei 10 Torr zwischen 134 und 138° C überdestillierende Fraktion, die alsbald erstarrte, aus CS_2 /Petroläther (*PÄ*) umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 12,2 g **1**, Schmp. 41–43°, erhalten, das ist 82% d. Th. Das IR-Spektrum dieser Substanz war identisch mit dem eines aus Benzoylchlorid und Dimethylamin hergestellten Produkts. Die Ausb. bei variierter Reaktionszeit sind der Tab. 1 zu entnehmen. $\nu C=O$: 1629 cm^{-1} (in $CHCl_3$).

Bernsteinsäure-N,N,N',N'-tetramethyldiamid (2)

Das auf analoge Weise aus 0,1 Mol Bernsteinsäure und 0,1 Mol P_2O_5 erhaltene Produkt wurde nach Abdestillieren des *DMF* aus *PÄ* oder CS_2 /*PÄ* umkristallisiert. Schmp. 81°, Ausb. 46% d. Th. $\nu C=O$: 1645 und 1635 cm^{-1} (in $CHCl_3$).

Fumarsäure-N,N,N',N'-tetramethyldiamid (3)

Aus 0,1 Mol Maleinsäure wurde nach Abdestillieren des *DMF* **3** erhalten, das in Aceton gelöst, mit etwas Aktivkohle gekocht und nach Filtration durch Zugabe von *PÄ* zur Kristallisation gebracht wurde. Das IR-Spektrum zeigte keine Säurecarbonylbande mehr. Schmp. 125–127°, Ausb. 40% d. Th. $\nu C=O$: 1628 cm^{-1} (in $CHCl_3$).

Phthalsäure-N,N,N',N'-tetramethyldiamid (4)

Die unter den gleichen Bedingungen mit Phthalsäure ausgeführte Reaktion ergab sofort in 70% Ausb. kristallisiertes **4**, das, aus wenig *DMF* um-

kristallisiert, bei 122—124° schmilzt. Ein aus dem Säurechlorid und Dimethylamin hergestelltes Produkt³ zeigte mit obiger Substanz keine Schmelzpunktsdepression und identische IR-Spektren. ν CO: 1643 und 1636 cm^{-1} (in CHCl_3).

Terephthalsäure-N,N,N',N'-tetramethyldiamid (5)

Das in der analogen Reaktion entstandene **5** fiel teilweise als Feststoff, an, teilweise blieb es in *DMF* gelöst. Aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert und mit *PÄ* nachgewaschen, ergaben sich 62% weißes Kristallpulver (**5**), Schmp. 207—208° C. ν C=O: 1634 und 1630 cm^{-1} (in CHCl_3).

An dieser Substanz wurde der Einfluß der P_2O_5 -Menge auf die Umsetzung untersucht (s. Einleitung). Bei Verwendung von weniger als 0,2 Mol P_2O_5 konnte nur eingesetzte Säure zurückgewonnen werden.

Pyromellithsäureoctamethyltetramid (6)

Auch dieses Produkt kristallisiert teilweise beim Erkalten des Reaktionsgemisches aus, der Rest wird durch Einengen des *DMF* gewonnen. Die Substanz läßt sich aus wenig *DMF* umkristallisieren; Schmp. 294—296° C. ν C=O: 1647 und 1636 cm^{-1} (in CHCl_3).

Salicylsäure-N,N-dimethylamid (7)

Diese Umsetzung verläuft analog. Nach dem Abdestillieren des *DMF* hinterbleibt ein zähflüssiger Rückstand, der alsbald kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril Schmp. 164—166° C. Die IR-Analyse zeigt OH-Banden. ν C=O: 1633 cm^{-1} (in CHCl_3).

Acetylderivat von **7**: 12 g **7** wurden mit 80 g Essigsäureanhydrid und 1 cm^3 H_2SO_4 30 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren von Essigsäure und Ac_2O unter vermind. Druck wurde der Rückstand bei 9 Torr fraktioniert, wobei die Fraktion zwischen 183 und 187° C ein Produkt darstellt, dessen IR-Spektrum nur mehr eine schwache OH-Bande aufweist, dessen N-Gehalt (7,17%) über dem des Acetylderivats (6,77%) liegt. Ein reines Produkt konnte aber bis jetzt nicht erhalten werden.

Benzoesäurederivat von **7**: Beim Zutropfen von 9,1 g Benzoylchlorid zu einer Lösung von 10 g Salicylsäuredimethylamid in 100 ml Pyridin tritt eine exotherme Reaktion ein. Beim Abkühlen kristallisiert ein Feststoff aus; aus Aceton hygroskopische weiße Kristalle, Schmp. nach dem Trocknen über P_2O_5 140—144°. Das IR-Spektrum zeigt die Banden für den monosubstituierten Benzolkern, aber die zusätzliche CO-Valenzschwingung des Esters tritt nicht auf. Der N-Gehalt (4,5%, ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$: 5,2% N) ist zu tief.

Phenylurethanderivat von **7**: 1,65 g **7** und 1,2 g Phenylisocyanat wurden kurz in 25 ml Benzol erhitzt. Der nach dem Erkalten auskristallisierte Feststoff zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol/*PÄ* den Schmp. 167—169° und erwies sich durch Elementaranalyse und IR-Spektrum als das Phenylurethan der Salicylsäure.

3-Hydroxybenzoesäure-N,N-dimethylamid (8)

Bei der Umsetzung der 3-Hydroxybenzoesäure unter analogen Bedingungen wurde nach dem Abdestillieren des *DMF* ein zäher bis spröder, nicht-kristalliner Rückstand erhalten, der zuerst aus Essigester/*PÄ*, anschließend aus Acetonitril umkristallisiert wurde; weiße Kristalle, Schmp. 128—130° C. ν C=O: 1621 cm^{-1} (in CHCl_3).

³ J. von Braun und W. Kaiser, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1305 (1922).

Benzoylderivat von **8**: Durch Reaktion von Benzoylchlorid in Pyridin mit dem Amid wurden weiße, hygroskopische Kristalle erhalten, die aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ umgefällt wurden, Schmp. im geschlossenen Rohr 148—151° C. Der N-Gehalt lag wieder zu niedrig; im IR-Spektrum wurden wohl die Banden für den monosubstituierten Benzolkern, nicht aber die zusätzliche Ester-CO-Bande gefunden.

Phenylurethanderivat von **8**: Aus Benzol/*P*Ä Schmp. 125—128° C.

4-Hydroxybenzoesäure-*N,N*-dimethylamid (**9**)

Bei der Umsetzung der 4-Hydroxybenzoesäure wurde nach dem Abdestillieren des *DMF* ein Feststoff erhalten, der zum Entfernen von nicht umgesetzter Säure in der Kälte mit Na_2CO_3 -Lösung behandelt wurde. Der Rückstand ergab, aus Acetonitril umkristallisiert, 39% **9**, Schmp. 204—205,5° C. $\nu \text{ C}=\text{O}$: 1628 cm^{-1} (in CHCl_3).

Acetylderivat von **9**: 3 g **9** wurden mit 0,5 cm^3 H_2SO_4 in 20 g Ac_2O 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt; nach dem Abdestillieren des Anhydrids wurde aus Benzol/*P*Ä umkristallisiert. Schmp.: 119,5—121° C; Ausb. 3,1 g 4-Acetoxybenzoesäuredimethylamid. $\nu \text{ C}=\text{O}$: 1632 und 1745 cm^{-1} (in CHCl_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Ber. C 63,8, H 6,29, N 6,76.

Gef. C 64,2, H 6,16, N 6,67.

Benzoylderivat von **9**: Weiße, hygroskopische Kristalle; nach Umfällen aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$, Schmp. 114—117° C (im geschlossenen Rohr). Das IR-Spektrum zeigte die gleichen Eigenheiten wie das von **8**.

Phenylurethanderivat von **9**: Weißer Feststoff, Schmp. 143—147° C (aus Benzol/*P*Ä).

2,5-Dihydroxyterephthalsäure-*N,N,N',N'*-tetramethyldiamid (**10**)

10 ist in *DMF* unlöslich. Es fällt gleich fast analysenrein an; Schmp. 311—314° C (Zers.), Ausb. 95%.

Acetylderivat von **10**: Acetylierung mit Ac_2O und etwas H_2SO_4 in der üblichen Weise; erst nach 2 Tagen kristallisiert **10** aus dem Reaktionsgemisch aus. Schmp. 254—257° C (aus Äthanol). Das IR-Spektrum weist keine freien OH-Banden mehr auf.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 57,2, H 5,98, N 8,34.

Gef. C 57,1, H 5,88, N 8,31.

Benzoylderivat von **10**: 5,5 g **10** wurden in 25 ml trockenem Pyridin suspendiert (es löst sich auch in der Hitze nicht in Pyridin) und unter Rühren 7,7 g Benzoylchlorid zugetropft. Die Reaktion war exotherm. Das erhaltene 2,5-Dibenzoyloxyterephthalsäuretetramethyldiamid wurde aus *DMF* umkristallisiert, Schmp. 286—289° C (Subl.). Das Produkt kann auch aus Octanol oder *n*-Amylalkohol umkristallisiert oder durch Sublimation gereinigt werden. Ausb. 78% d. Th. Das IR-Spektrum zeigt nun zusätzlich die Bande für den monosubstituierten Benzolkern (692 und 727 cm^{-1}), 1836 ($\nu \text{ C}=\text{O}$ für Amid) und 1744 ($\nu \text{ C}=\text{O}$ für Ester).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 67,8, H 5,22, N 6,09.

Gef. C 67,8, H 5,25, N 6,17.

Phenylurethanderivat von **10**: 2,5 g **10** und 2,4 g Phenylisocyanat wurden in 25 ml Benzol erhitzt und der nach dem Erkalten erhaltene Feststoff aus Formamid umkristallisiert; Schmp. 324—325,5° C, Ausb. 2,9 g.

3-Diphenylphosphinylbenzoesäure-N,N-dimethylamid (11)

Der nach dem Abdestillieren des *DMF* aus dem in üblicher Weise zur Reaktion gebrachten Gemisch von 3-Carboxyphenyldiphenylphosphinoxid, P_2O_5 und *DMF* erhaltene Rückstand wurde in der Tiefkühltruhe kristallin. Umkristallisieren aus Benzol/*PÄ* erbrachte 83% **11**, Schmp. 170—172° C. IR-Spektrum: 2930 und 2950 (CH_3); 1633 (CO von Amid); 1196 (P=O); 694 und 727 (monosubstituierter Benzolkern); 750 (metadisubstituierter Benzolkern).

Thiosalicylsäure-N,N-dimethylamid (12)

Die Umsetzung der Thiosalicylsäure ergab nach dem Abdestillieren des *DMF* einen zähflüssigen Rückstand, der weder aus einem Lösungsmittel umkristallisiert, noch unzersetzt destilliert werden konnte. Das IR-Spektrum zeigt jedoch scharfe Banden: 2927 (CH_3); 2508 (SH); 1635 (CO von Amid) und 1395 cm^{-1} (Deform. von CH_3).

Benzoylderivat von **12**: Die Umsetzung wurde mit Benzoylchlorid in Pyridin durchgeführt und das erhaltene, etwas hygroskopische Kristallisat aus $CHCl_3/CCl_4$ gereinigt. Schmp. 135—138,5° C (im geschlossenen Röhrchen). Das IR-Spektrum zeigt keine SH-Bande mehr und entspricht weitgehend dem Spektrum des Reaktionsproduktes von Salicylsäuredimethylamid mit Benzoylchlorid.

Nikotinsäure-N,N-dimethylamid (13)

Die Umsetzung der Nikotinsäure mit *DMF* und P_2O_5 ergab nach dem Abdestillieren des *DMF* ein destillierbares Produkt (Sdp.₈ 149—150° C), das am nächsten Tag erstarrt war. Es läßt sich aus *PÄ* (90—110°) umkristallisieren, wobei manchmal eine Kristallisationsverzögerung festgestellt werden konnte. Schmp. 48—49° C, Ausb. 85% d. Th.

Das gleiche Produkt konnte auch durch Zutropfen von 12,8 g Nikotinsäurechlorid⁴ zu 20 g Dimethylamin in 100 ml Benzol bei 0° erhalten werden; anschließend wurde noch 1 Stde. bei Raumtemp. weiter gerührt. Nach Filtrieren wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand erstarrte beim Abkühlen. Schmp. 48—49° (aus *PÄ*). Ausb. 73,5% d. Th. Die IR-Spektren beider Produkte sind identisch.

4-Methylbenzoesäure-N,N-dimethylamid

p-Toluylsäure konnte mit P_2O_5 und *DMF* in der üblichen Reaktionsdurchführung nicht zur Reaktion gebracht werden.

Bei 4stdg. Erhitzen von 32,5 g 4-Toluylsäurechlorid und 30 g *DMF* unter Rühren auf rund 150° C wurde nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat im Vak. fraktioniert, wobei 51,3% 4-Methylbenzoesäuredimethylamid erhalten wurden. Sdp.₉ 140,5—142,5° C, Schmp. 40—41,5° C (aus Alkohol). Die Kennzahlen stimmen mit Literaturwerten⁵ weitgehend überein. $\nu C=O$: 1628 cm^{-1} (in $CHCl_3$).

⁴ H. Mayer und R. Graf, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2205 (1928).

⁵ Van Scherpenzeel, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 157 (1901).