

Eckhard Allenstein, Volker Beyl<sup>1)</sup> und Werner Eitel<sup>2)</sup>

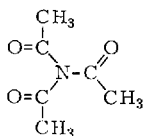
## Über das *N,N*-Diformyl-acetamid und das Triformamid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

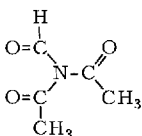
(Eingegangen am 18. Juni 1969)

Durch Umsetzung von Acetylchlorid mit Silber- oder Natrium-diformamid sowie mit *N*-Trimethylsilyl-diformamid wurde *N,N*-Diformyl-acetamid (**3**) erhalten, wobei mit Ausnahme der zuerst genannten Reaktion auf bisher noch ungeklärtem Wege auch Triformamid (**4**) als Nebenprodukt entstand. An einigen Beispielen wurde gezeigt, daß **3** und **4** starke Formylierungsmittel sind. **4** konnte auch in guter Ausbeute durch Formylierung von Diformamid (**6**) mit **3** dargestellt werden. Nach den Schwingungsspektren liegen **3** und **4** planar oder annähernd planar vor mit in der Molekülebene gleichsinnig ausgerichteten Carbonylgruppen. **4** gehört daher der Punktgruppe  $C_{3h}$  an.

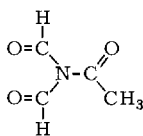
Aus der Reihe der Triacylamide **1**–**4** ist bisher nur das Triacetamid (**1**)<sup>3)</sup> und das *N*-Formyl-diacetamid (**2**)<sup>3,4)</sup> bekannt. Beide Verbindungen wurden durch Acetylierung von Acetamid bzw. Formamid mit Keten erhalten. Nachdem wir vor einiger Zeit das Diformamid und sein Natriumsalz dargestellt haben<sup>5)</sup>, lagen Versuche nahe, durch Acetylierung bzw. Formylierung beider Verbindungen zum *N,N*-Diformyl-acetamid (**3**) und zum Triformamid (**4**) zu gelangen.



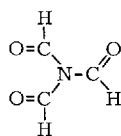
1



2



3



4

Versuche zur Darstellung von **4** durch Formylierung des Diformamids (**6**) oder seines Natriumsalzes mit herkömmlichen Formylierungsmitteln schlugen jedoch fehl. Zwischen Ameisensäure-essigsäure-anhydrid<sup>6)</sup> und **6** fand bei 20–50° auch in Gegenwart von Chlorwasserstoff keine Reaktion statt. In Gegenwart tert. Amine zersetzte

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. von V. Beyl, Univ. Stuttgart 1967.

<sup>2)</sup> Die Darstellung reinen *N,N*-Diformyl-acetamids und von *N*-Trimethylsilyl-diformamid sowie die Reaktion der letztgenannten Verbindung mit Acetylchlorid entstammen der der Univ. Stuttgart einzureichenden Dissertat. von W. Eitel.

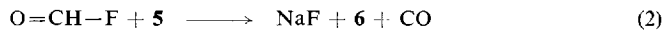
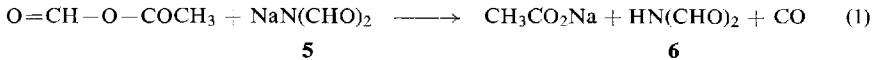
<sup>3)</sup> N. W. Smirnowa, A. P. Skoldinow und K. A. Kotscheskow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **84**, 737 (1952), C. **1952**, 7635.

<sup>4)</sup> R. E. Dunbar und G. C. White, J. org. Chemistry **23**, 915 (1958).

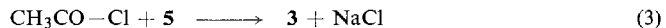
<sup>5)</sup> E. Allenstein und V. Beyl, Chem. Ber. **100**, 3551 (1967).

<sup>6)</sup> A. Behal, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **128**, 1460 (1899); C. R. Clemons und G. A. Swan, J. chem. Soc. [London] **1945**, 603; C. W. Huffman, J. org. Chemistry **23**, 727 (1958).

sich das gemischte Anhydrid in Kohlenmonoxid und Essigsäure, ohne **6** zu formylieren. Mit Natriumdiformamid (**5**) reagierte es ebenfalls unter Kohlenmonoxid-Abspaltung nach Gl. (1). Ganz analog verlief auch die Umsetzung von **5** mit Formylfluorid<sup>7)</sup> nach Gl. (2).



Durch Umsetzung von **5** mit Acetylchlorid konnte dagegen der Erwartung entsprechend **3** nach Gl. (3) in Ausbb. zwischen 30 und 40% erhalten werden. Als Nebenprodukte wurden Acetanhydrid, *N*-Formyl-acetamid und überraschenderweise auch **4** isoliert, das von **3** nur teilweise abgetrennt werden konnte.

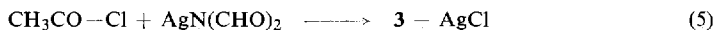


Da sich nach Gl. (3) kein reines **3** herstellen ließ, haben wir nach weiteren Darstellungsverfahren für diese Verbindung gesucht, bei denen **4** nicht als Nebenprodukt entsteht.

Als Ausgangsprodukt hierfür bot sich zunächst das *N*-Trimethylsilyl-diformamid an, das durch Umsetzung von **5** mit Trimethylchlorsilan dargestellt werden konnte. Mit Acetylchlorid entstand aus der Silylverbindung erwartungsgemäß **3** nach Gl. (4), außerdem aber ebenfalls **4** und *N*-Formyl-acetamid sowie zusätzlich **6**. Die Bildung von Acetanhydrid wurde bei dieser Umsetzung nicht beobachtet.

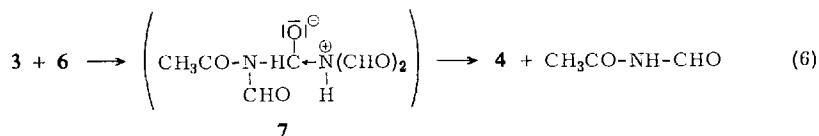


Bei Umsetzung des aus **5** und Silbernitrat in wäßr. Lösung darstellbaren Silberdiformamids mit Acetylchlorid bildete sich dagegen **3** in etwa 50proz. Ausb. nach Gl. (5), ohne daß gleichzeitig **4** entstand. Als Nebenprodukt wurde lediglich Acetanhydrid nachgewiesen. Das bei diesem Darstellungsverfahren in reiner Form isolierte **3** zeigte eigenartigerweise denselben Sdp.<sub>10</sub> 66.5° wie zuvor das Gemisch aus **3** und **4**.

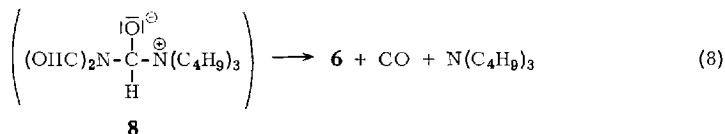


**3** erwies sich als geeignetes Formylierungsmittel, um **6** in **4** zu überführen. Bei mehrstdg. Erhitzen eines äquimolaren Gemisches aus **3** und **6** auf 80–100° entstand **4** nach Gl. (6) in reproduzierbaren Ausbb. um 75%. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion über die Addition des sicher wenig nucleophilen Stickstoffs von **6** an den elektrophilen Kohlenstoff einer der beiden Formylgruppen von **3** unter Bildung des instabilen Übergangskomplexes **7** verläuft und **7** unter Wasserstoff-Umlagerung in **4** und *N*-Formyl-acetamid zerfällt.

<sup>7)</sup> G. Olah, A. Pavlath, S. Kuhn und G. Varsanyi, Elektronentheorie der homöopolaren Bindung, Tagungsber. der Chem. Ges. der DDR, S. 79, Akademie-Verlag, Berlin 1956; G. Olah und S. Kuhn, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2380 (1960).

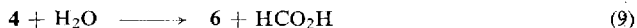


Das in farblosen hexagonalen Prismen vom Schmp. 98–99° kristallisierende **4** begann unter Normaldruck bei etwa 80° zu sublimieren. Ab 130° war langsame thermische Zersetzung nach Gl. (7) zu beobachten. Durch Zusatz einer geringen Menge Tri-n-butylamin wurde diese Zersetzung von **4** derartig beschleunigt, daß sie bereits bei Raumtemperatur begann und bei 70° innerhalb von 30 Min. quantitativ verlief. Die beim Zerfall von **4** nach Gl. (7) zur Sprengung einer N–C-Bindung und für den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff erforderliche Aktivierungsenergie wird offenbar merklich verringert, wenn sich in Gegenwart von Tri-n-butylamin ein Übergangskomplex **8** bildet, der nach Gl. (8) zerfällt.

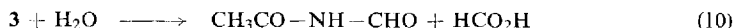


Das bei –10° schmelzende **3** begann sich analog Gl. (7) bereits bei 100° langsam unter Bildung von Kohlenmonoxid und N-Formyl-acetamid zu zersetzen. Die Reaktion verlief bei 150° in 24 Stdn. quantitativ. Wie bei **4** begann die Zersetzung nach Zusatz einer geringen Menge Tri-n-butylamin bereits bei Raumtemperatur und lieferte bei 70° innerhalb von 30 Min. 1 Mol CO pro Mol **3**.

Die nicht hygroskopischen Kristalle von **4** lösten sich bei Raumtemperatur nur langsam in Wasser. Die alkalimetrische Titration frisch bereiteter wäßr. Lösungen ergab, daß **4** schnell nach Gl. (9) hydrolysiert. In vorangegangenen Untersuchungen<sup>5)</sup> haben wir bereits nachgewiesen, daß die anschließende Hydrolyse von **6** unter Bildung von Formamid und Ameisensäure langsam verläuft.

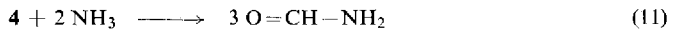


Auch beim Lösen von **3** in Wasser von Raumtemperatur bildete sich sehr schnell ein Mol Säure. Der pH-Wert nach Verbrauch der Hälfte der zur Neutralisation benötigten 0.1*n* NaOH, der in erster Näherung dem p*K*<sub>s</sub>-Wert der Säure entspricht, zeigte, daß die Hydrolyse von **3** unter Bildung von Ameisensäure nach Gl. (10) verläuft. Auch hier erfolgte die anschließende Hydrolyse des N-Formyl-acetamids offenbar sehr langsam.

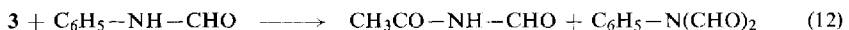


Mit gasförmigem Ammoniak reagierte **4** sehr schnell und quantitativ unter Bildung von Formamid nach Gl. (11). Die Bildung eines Gemisches aus **6** und Formamid war bei dieser Reaktion nicht zu erwarten, da wir bereits früher nachgewiesen haben<sup>5)</sup>,

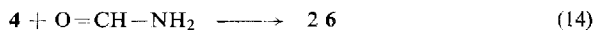
daß **6** durch Ammoniak sehr schnell zu Formamid ammonolysiert wird. Die Hydrolyse und Ammonolyse von **3** und **4** dürften ebenfalls über nucleophile Additionen des Wassers oder Ammoniaks an elektrophile Kohlenstoffatome von Formylgruppen unter Bildung instabiler, **7** oder **8** analoger Übergangskomplexe verlaufen.



Die Formylierung von **6** durch **3** nach Gl. (6) hatte bereits gezeigt, daß **3** ein ungewöhnlich starkes Formylierungsmittel ist. Wir haben bisher nur an wenigen weiteren Beispielen die formylierende Wirkung dieser Verbindung und von **4** nachzuweisen versucht. Mit **3** gelang es bei 80 bzw. 60° Formanilid nach Gl. (12) in das *N*-Phenylformamid, und Phenol nach Gl. (13) in den Ameisensäure-phenylester zu überführen.

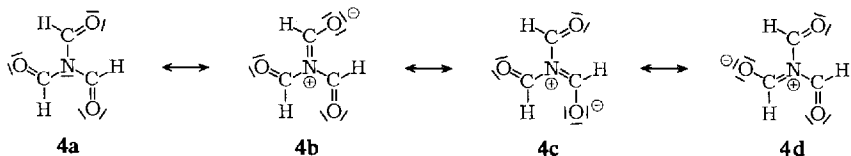


Analog Gl. (13) gelang es auch, mit **4** Phenol bei 60° zum Ameisensäure-phenylester zu formylieren. Bei derselben Temperatur bildete sich aus **4** und Formamid nach Gl. (14) **6**. Bei dieser Umsetzung zerfielen allerdings 16 Mol-% des eingesetzten **4** im Verlauf von 98 Stdn. wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß des Formamids unter Kohlenmonoxid-Abspaltung, nach Gl. (7). Wir werden weitere Möglichkeiten zur Verwendung von **3** und **4** als Formylierungsmittel untersuchen.



## Molekülspektren und Strukturen

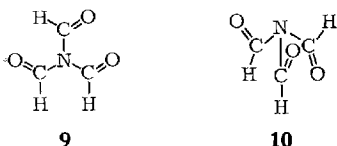
Für **4** sind planare und pyramidale Konfigurationen zu diskutieren. Die planaren Formen mit sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Stickstoff wären die Folge der durch die Grenzstrukturen **4a**–**4d** zu beschreibenden Mesomerie. Die analoge, allerdings nur auf eine dipolare neben der unpolaren Grenzform beschränkte Mesomerie ist bereits für das Formamid<sup>8)</sup> und andere Säureamide<sup>9)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Bei pyramidaler Anordnung der drei Kohlenstoffatome um den sp<sup>3</sup>-hybridisierten Stickstoff von **4** entfielen die Mesomerie und damit der partielle N–C-Doppelbindungscharakter. Die Formylgruppen könnten daher um die N–C-Bindungen ungehindert drehbar oder in kristallisiertem Zustand auch durch intermolekulare Wechselwirkungen in bestimmten Lagen fixiert sein.



<sup>8)</sup> L. E. Piette, D. J. Ray und R. A. Ogg jr., J. molecular Spectroscopy **2**, 66 (1958).

<sup>9)</sup> W. D. Phillips, J. chem. Physics **23**, 1228 (1956).

Wenn man die im Bereich 3500–1900/cm mit Ausnahme einer  $\nu_{\text{CH}}$  bei 2995/cm auftretenden sehr schwachen Banden unberücksichtigt läßt, die mit Sicherheit Ober- bzw. Kombinationsschwingungen zuzuordnen sind, zeigt das IR-Spektrum von **4** (Abbild. 1) 12 Absorptionen. Von diesen 12 Banden sind acht sicher Absorptionen von Eigenschwingungen des Moleküls, während es bei den vier restlichen sehr schwachen Banden zunächst nicht sicher ist, ob sie Ober- und Kombinations- oder Grundschwingungen zuzuordnen sind. Die geringe Zahl von ggf. 8 bis 12 IR-aktiven Eigenschwingungen schließt planare oder pyramidale Konfigurationen von **4** mit ungleichsinnig ausgerichteten Formylgruppen, wie z. B. **9** oder **10**, aus, da in den IR-Spektren dieser der Punktgruppe  $C_s$  angehörenden Moleküle 24 Eigenschwingungen absorbieren sollten.



Gegen diese Konfigurationen niedriger Symmetrie mit Formylwasserstoffatomen unterschiedlicher chemischer Umgebung spricht auch eindeutig das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4**, das nur ein Resonanzsignal bei  $\tau + 0.74$  zeigt.

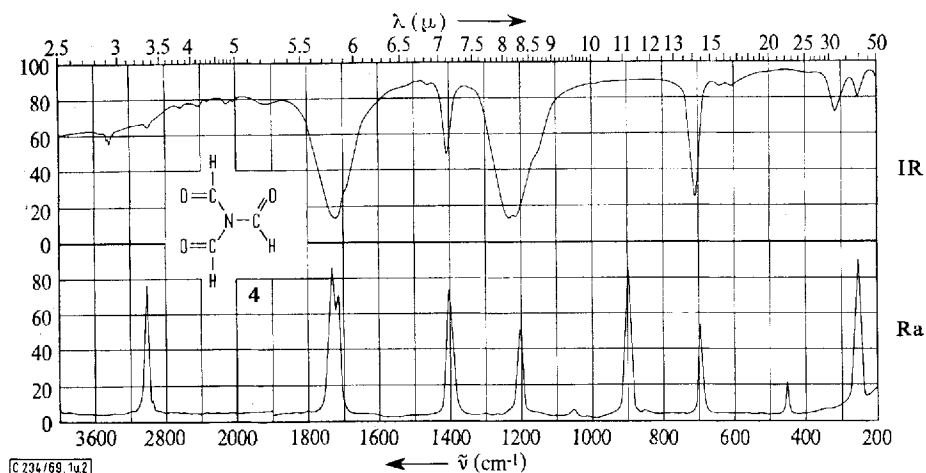
Von den verbleibenden planaren oder pyramidalen Konfigurationsmöglichkeiten von **4** mit gleichsinnig ausgerichteten oder frei drehbaren Formylgruppen gehörte die in **4a–4d** gezeigte planare Form der Punktgruppe  $C_{3h}$  an. Für sie wären 9 IR-Absorptionen von Eigenschwingungen zu erwarten. Dagegen besäßen pyramidale Konfigurationen von **4** die Symmetrie  $C_{3v}$ , wenn die Formylgruppen ungehindert drehbar oder in drei zur dreizähligen Drehachse vertikalen Symmetrieebenen gleichsinnig ausgerichtet wären, oder die Symmetrie  $C_3$ , wenn als einziges Symmetrieelement des Moleküls mit gleichsinnig ausgerichteten Formylgruppen die dreizählige Drehachse erhalten bliebe. Im IR-Spektrum von **4** der Punktgruppe  $C_{3v}$  wären 14 und in dem des Moleküls der Punktgruppe  $C_3$  16 Absorptionen von Eigenschwingungen zu erwarten.

Zwischen den planaren Konfigurationen und den pyramidalen Formen von **4** mit gleichsinnig ausgerichteten Formylgruppen kann durch Vergleich des IR- mit dem Raman-Spektrum unterschieden werden, da bei  $C_{3h}$  die Schwingungen in den Symmetrieklassen (Rassen)  $A'$ ,  $A''$  und  $E''$  dem Alternativverbot unterliegen, während bei  $C_{3v}$  und  $C_3$  alle IR-aktiven Schwingungen auch raman-aktiv sein sollten (s. Tab. 1).

Tab. 1. Zahl der Eigenschwingungen des Triformamids (**4**) der Symmetrie  $C_{3h}$ ,  $C_{3v}$  oder  $C_3$  in den verschiedenen Rassen

Punktgruppe $C_{3h}$			Punktgruppe $C_{3v}$			Punktgruppe $C_3$		
Rasse	aktiv in	Anzahl	Rasse	aktiv in	Anzahl	Rasse	aktiv in	Anzahl
$A'$	Ra	5	$A_1$	IR, Ra	6	A	IR, Ra	8
$A''$	IR	3	$A_2$	—	2			
$E'$	IR, Ra	6	E	IR, Ra	8	E	IR, Ra	8
$E''$	Ra	2						

Der Vergleich des IR- und Raman-Spektrums von kristallinem **4** (Abbild. 1 und 2) ergab weitgehende Übereinstimmung mit den Erwartungen für die planare Konfiguration der Punktgruppe  $C_{3h}$ , die deshalb der Zuordnung der Spektren in Tab. 2 zugrunde gelegt worden ist. Allerdings ist eine geringe Abweichung von der vollkommen planaren Struktur auf Grund der molekülspektroskopischen Beobachtungen nicht auszuschließen, da **4** unter diesen Bedingungen die Pseudosymmetrie  $C_{3h}$  besitzen könnte.



Abbild. 1. IR-Spektrum von kristallinem Triformamid (**4**)<sup>10)</sup>

Abbild. 2. Raman-Spektrum von kristallinem Triformamid (**4**)<sup>11)</sup>

Ebenso wie u. a. bei den  $\nu_{C=O}$  und  $\nu_{NC_3}$  sollten auch bei den C—H-Valenz- und  $\delta$ -Deformationsschwingungen neben einer zweifach entarteten Schwingung der Rasse  $E'$  in beiden Spektren jeweils eine weitere der Rasse  $A'$  nur im Raman-Spektrum zu beobachten sein. Im Gegensatz zu dieser Forderung wurde in beiden Spektren jedoch nur eine  $\nu_{CH}$  bei 2995 bzw. 2990/cm und nur eine  $\delta_{CH}$  bei 1402/cm beobachtet. Der Grund für diesen Widerspruch zwischen Beobachtungen und theoretischen Erwartungen dürfte darin zu suchen sein, daß sich die räumlich voneinander entfernten C—H-Bindungen in ihren Schwingungen, an denen vornehmlich der leichte Wasserstoff beteiligt ist, so wenig gegenseitig beeinflussen, daß in beiden Fällen die  $A'$ - und  $E'$ -Schwingungen zufällig entarten. Diese Erklärung wird verständlicher, wenn man

<sup>10)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell IR 12 aufgenommen. Die Aufnahme von **4** erfolgte im Bereich 4000–1325/cm mit Hostafilon- und im Bereich 1325–200/cm mit Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben, während **3** mit einer Kapillarschicht zwischen CsJ-Scheiben aufgenommen wurde.

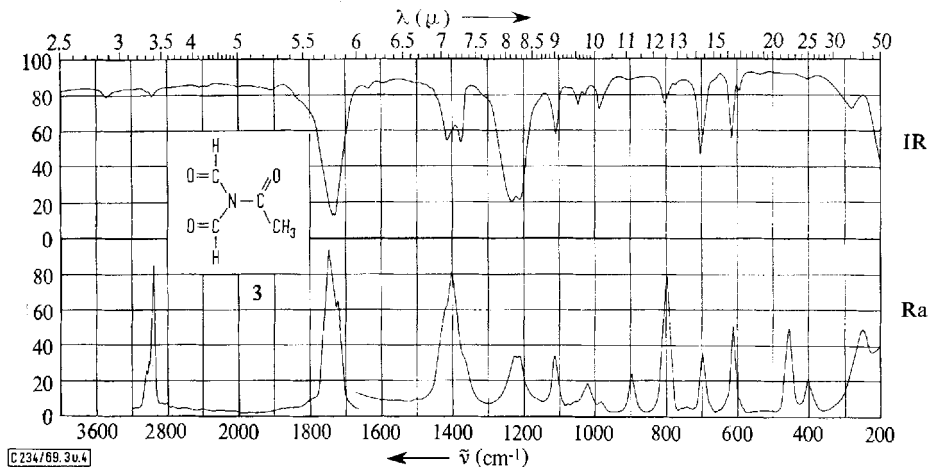
<sup>11)</sup> Die Raman-Spektren wurden mit einem Cary-Spektrophotometer Modell 81 aufgenommen. Bei der Aufnahme von **4** wurde die Verstärkung ( $S$ ) folgendermaßen variiert: 4000–1900/cm  $S = 700$ , 1900–1600/cm  $S = 500$ , 1600–200/cm  $S = 1000$ . Während der Aufnahme von **3** wurde die Verstärkung wie folgt geändert: 3200–1650/cm  $S = 500$ , 1650–150/cm  $S = 1500$ .

berücksichtigt, daß bei gleicher Entfernung der C=O-Bindungen voneinander und größerer an den Schwingungen beteiligter Massen die Aufspaltung von  $\nu_{\text{C=O}}$  in A' und E' nur 15–17/cm beträgt.

Die Aufspaltung von  $\nu_{\text{NC}_3}$  in E' in zwei IR-Absorptionen bei 1209 und 1228/cm kann durch Fermi-Resonanz der Grundschiwingung mit der Kombinationsschiwingung  $311 + 900 = 1211/\text{cm}$  (E'·A' = E') erklärt werden. Die im IR-Spektrum bei 1160/cm beobachtete Schulter scheint für  $\gamma_{\text{CH}}$  der Rasse A'' zu kurzweilig zu sein und könnte evtl. der Kombinationsschiwingung  $460 + 712 = 1172/\text{cm}$  zugeordnet werden. Obwohl im Raman-Spektrum eine der IR-Absorption bei 311/cm entsprechende Bande fehlt, ordnen wir sie doch einer Schwiwingung der Rasse E' zu, ohne allerdings entscheiden zu können, ob es sich um  $\delta_{\text{NCO}}$  oder  $\delta_{\text{NC}_3}$  handelt.

Raman-Polarisationsaufnahmen zur Sicherung der Zuordnung ließen sich nicht durchführen, da sich in Schwefeldioxid oder in Dimethylsulfoxid gelöstes **4** unter dem Einfluß des Lösungsmittels nach Gl. (7) zersetzte und Lösungen in wasserfreiem Cyanwasserstoff oder in Acetonitril stark fluoreszierten.

In Tab. 2 ist das IR- und Raman-Spektrum von **3** (Abbild. 3 und 4) den Molekülspektren von **4** gegenübergestellt worden. Auf Grund folgender, der Tab. zu entnehmender Beobachtungen sind wir der Ansicht, daß **3** eine **4** analoge planare Struktur mit in der Molekülebene gleichsinnig ausgerichteten Carbonylgruppen besitzt, wobei die planare Form die Folge einer **4a**–**4d** entsprechenden Mesomerie ist.



Abbild. 3. IR-Spektrum des N,N-Diformyl-acetamids (**3**)<sup>10</sup>

Abbild. 4. Raman-Spektren des N,N-Diformyl-acetamids (**3**)<sup>11</sup>

In den Molekülspektren von **3** treten im Bereich 3050–800/cm immer dort Banden auf, wo in den Spektren von **4** Eigenschwingungen beobachtet werden. Abgesehen von diesen Banden und den von Ober- und Kombinationsschwingungen enthalten die Spektren von **3** gegenüber denen von **4** noch zusätzliche Banden, die durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms in **4** durch eine Methylgruppe bedingt sind.

Tab. 2. Zuordnung der IR- und Raman-Spektren des Triformamids (4) und *N,N*-Diformyl-acetamids (3)

Triformamid (4)		<i>N,N</i> -Diformyl-acetamid (3)			
Zuordnung	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )	Ra (cm <sup>-1</sup> )	Zuordnung
1719 + 1736 = 3455 (E'·A' = E')	3447 ss		3460 ss—s		$\left\{ \begin{array}{l} 2 \cdot 1738 = 3476 \\ 1727 + 1738 = 3465 \\ 2 \cdot 1727 = 3454 \end{array} \right.$
2·1719 = 3438 (E') <sup>2</sup> = A' + E')	3420 ss				
$\nu_{\text{CH}}$ (A' und E')	2995 ss	2990 (6)	3023 ss	3023 (l) dp 3001 (l) ? 2944 (9) p	
1219 + 1402 = 2621 ((E') <sup>2</sup> = A' + E')	} 2620 ss				$\left\{ \begin{array}{l} 2 \cdot 1224 = 2448^*) \\ 701 + 1727 = 2428^*) \end{array} \right.$
900 + 1719 = 2619 (A'·E' = E')					
2·1219 = 2438 (E') <sup>2</sup> = A' + E')	} 2430 ss		2430 ss		$\left\{ \begin{array}{l} 591 + 1750 = 2341 \\ 591 + 1738 = 2329 \\ 615 + 1738 = 2353 \\ 615 + 1727 = 2342 \\ 982 + 1373 = 2355 \end{array} \right.$
695 + 1719 = 2414 (E''·E' = A'' + E'')					
900 + 1402 = 2302 (A'·E' = E')	2313 ss				$\left\{ \begin{array}{l} 701 + 1394 = 2095 \\ 701 + 1373 = 2074 \\ 982 + 1112 = 2094 \\ 2 \cdot 1043 = 2086 \end{array} \right.$
900 + 1219 = 2119 (A'·E' = E')	} 2110 ss		2085 ss		
712 + 1402 = 2114 (A''·A' = A'')					
695 + 1402 = 2097 (E''·E' = A'' + E'')					$\left\{ \begin{array}{l} 615 + 1408 = 2023 \\ 802 + 1224 = 2026 \\ 982 + 1043 = 2025 \\ 2 \cdot 1022 = 2044 \end{array} \right.$
311 + 1719 = 2030 (E') <sup>2</sup> = A' + E')	2025 ss		2030 ss		
695 + 1219 = 1914 (E''·E' = A'' + E'')	1915 ss		1908 ss		
$\nu_{\text{C=O}}$ (A')		1736 (10)			$\left. \begin{array}{l} 1750 (10) \text{ p} \\ 1723 (6) \text{ dp} \end{array} \right\} 3 \nu_{\text{C=O}}$
$\nu_{\text{C=O}}$ (E')	1719 sst	1721 (7)	1738 sst 1727 sst		



$648 + 1042 = 1690 ((A')^2 = A'')$ $460 + 1219 = 1679 (A' \cdot E' = E'')$	1682 Sch	1634 ss	$\left\{ \begin{array}{l} 408 + 1224 = 1632 \\ 591 + 1043 = 1634 \\ 615 + 1022 = 1637 \end{array} \right\}$
$253 + 1219 = 1472 ((E')^2 = A' + E')$	1460 ss		
$\delta_{CH} (A' \text{ und } E')$	1402 m-st	1402 (4)	$\left. \begin{array}{l} 1418 \text{ Sch ?} \\ 1402 (3) ? \\ 1372 \text{ Sch ?} \end{array} \right\} \delta_{CH} + 2 \delta_{CH_3}$
$\nu_{NC_3} (E')$	1228] sst 1209] sst	1204 (3)	$\left. \begin{array}{l} 1226 (1) \text{ dp} \\ 1206 (1) \text{ dp} \end{array} \right\} \nu_{NC_3} \text{ antisymm.}$
$460 + 712 = 1172 (A' \cdot A'' = A'')$	1160 Sch		
$\gamma_{CH} (E'')$ $\gamma_{CH} (A'')$	?	1042 (1/2)	$\left. \begin{array}{l} 1109 (1) \text{ p} \\ 1022 (1/2) \text{ dp} \\ 980 (0) ? \end{array} \right\} \rho_{CH_3}$ $2 \gamma_{CH} + \gamma_{CH_3}$
$\gamma_{NC_3} (A)$		900 (5)	$\left. \begin{array}{l} 898 (0) \text{ p} \\ 802 \text{ s} \\ 774 \text{ ss-s} \end{array} \right\} \gamma_{NC_3} \text{ symm.} + \nu_{C-C}$
$\gamma_{NCO} (A')$ $\gamma_{NCO} (E')$ $2 \cdot 311 = 622 ((E')^2 = A' + E')$	712 sst 648 ss 616 ss	696 (3)	$\left. \begin{array}{l} 698 (1) \text{ dp} \\ 610 (3) \text{ p} \\ 456 (2) \text{ p} \\ 405 (1/2) \text{ dp} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \gamma_{NCC} \\ 2 \gamma_{NCO} \\ \gamma_{NC_3} \\ \delta_{NCC} \\ 2 \delta_{NCO} \\ \delta_{NC_3} \end{array}$
$\delta_{NCO} (A')$		460 (1)	
$\delta_{NCO} \text{ oder } \delta_{NC_3} (E')$	$\left\{ \begin{array}{l} 311 \text{ s} \\ 253 \text{ s} \end{array} \right.$	? 251 (5)	

\*) In Analogie zum Triformamid ausgewählte Möglichkeiten.

Die Analogie in den Molekülspektren beider Triacylamide kann unseres Erachtens nur dadurch erklärt werden, daß die in **3** enthaltene Atomgruppierung  $\text{OC}-\text{N}(\text{CHO})_2$  eine **4** entsprechende Konfiguration mit der Pseudosymmetrie  $C_{3h}$  besitzt, obwohl das planare Molekül **3** auch bei gleichsinniger Ausrichtung der Carbonylgruppen in der Molekülebene der Punktgruppe  $C_s$  angehören sollte. Lediglich im IR-Spektrum von **3** ist eine Aufspaltung der in **4** zweifach entarteten längerwelligen  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  in zwei Absorptionen bei 1738 und 1727/cm zu erkennen.

Beim Ersatz eines Formylwasserstoffatoms in der Peripherie von **4** durch eine Methylgruppe verlieren lediglich die in **4** den Symmetrieklassen  $E'$  und  $E''$  angehörenden  $\nu_{\text{CH}}$ ,  $\delta_{\text{CH}}$  und  $\gamma_{\text{CH}}$  den Charakter zweifach entarteter Schwingungen und werden zu nicht mehr entarteten Gegentaktschwingungen. Mit Ausnahme der längerwelligen  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , bei der eine Aufspaltung beobachtet wurde, und evtl. auch der antisymmetrischen  $\nu_{\text{NC}_3}$  sollte sich unter diesen Voraussetzungen die Zahl der Eigenschwingungen der Gruppierung  $\text{OC}-\text{N}(\text{CHO})_2$  von **3** gegenüber der des gesamten Moleküls **4** nicht ändern. Zusätzlich sollten aber in den Spektren von **3** im Bereich 3050–800/cm die Eigenschwingungen der Methylgruppe und eine  $\nu_{\text{C}-\text{C}}$  auftreten. Aus Tab. 2 geht hervor, daß die summarisch zugeordneten Spektren von **3** im genannten Bereich diesen Erwartungen weitgehend entsprechen.

Die Aufspaltung der  $\nu_{\text{NC}_3 \text{ antisymm.}}$  im IR- und Raman-Spektrum von **3** in zwei Banden bei 1212 und 1235 bzw. 1206 und 1226/cm könnte durch Fermi-Resonanz der noch zweifach entarteten Grundschwingung mit der Kombinationsschwingung  $408 + 802 = 1210/\text{cm}$  erklärt werden. Andererseits ist es aber auch möglich, daß sich, wie bei den  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Gegentaktschwingungen, infolge der niedrigeren Symmetrie des Gesamtmoleküls **3** eine Aufspaltung in zwei  $\nu_{\text{NC}_3 \text{ antisymm.}}$  ergibt.

Im Bereich der Gerüstdeformationsschwingungen 800–200/cm finden sich nicht mehr alle Eigenschwingungen von **4** in gleicher oder ähnlicher Lage als Banden in den Molekülspektren von **3** wieder. Die Gesamtzahl der Banden entspricht aber auch in diesem Bereich den aus den vorangegangenen Überlegungen resultierenden Erwartungen, nach denen in den Spektren von **3** im Vergleich zu **4** nur je eine  $\delta_{\text{NCC}}$  und  $\gamma_{\text{NCC}}$  zusätzlich beobachtet werden sollte.

Da das planare Molekül **3** der Punktgruppe  $C_s$  angehört, besitzt offenbar das für verschiedene Schwingungen der Gruppierung  $\text{OC}-\text{N}(\text{CHO})_2$  mit der Pseudosymmetrie  $C_{3h}$  zu erwartende Alternativverbot nur noch beschränkte Gültigkeit.

Nach dem Nachweis der infolge Mesomerie planaren Konfiguration des Formamids<sup>8)</sup> und von **4** ist eine ebenfalls durch Mesomerie bedingte planare Form von **6** sehr wahrscheinlich geworden, die wir bereits früher diskutiert haben<sup>5)</sup>, jedoch durch molekülspektroskopische Untersuchungen nicht nachweisen konnten.

Wir danken dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. Goubeau, für die uns gewährte großzügige Unterstützung. Außerdem sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für ihre finanzielle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Umsetzungsversuche von Diformamid (6)<sup>5)</sup> mit Ameisensäure-essigsäure-anhydrid

a) Nach 10stdg. Erwärmen eines äquimol. Gemisches von **6** und *Ameisensäure-essigsäure-anhydrid* auf 50° trat keine Reaktion ein, auch 7stdg. Erwärmen auf 50° und ständiges Einleiten von Chlorwasserstoff führte zum gleichen Ergebnis.

b) Eine Lösung von 2.649 g (20.51 mMol) *Chinolin* in 10 ccm absol. Äther wurde langsam unter Rühren in eine Suspension von 1.498 g (20.51 mMol) **6** in einer Lösung von 1.806 g (20.51 mMol) *Ameisensäure-essigsäure-anhydrid* in 10 ccm absol. Äther gegeben. Im Verlauf von 360 Stdn. entwickelten sich bei Raumtemp. 450 ccm<sup>12)</sup> = 20.1 mMol CO (IR-Spektrum).

2. *Reaktion von Natriumdiformamid (5)<sup>5)</sup> mit Ameisensäure-essigsäure-anhydrid*: Bei Zugabe von 10 g des *Anhydrids* zu 5 g **5** wurde bei Raumtemp. CO entwickelt (IR-Spektrum). Der feste Reaktionsrückstand wurde nach 5 Stdn. mit 100 ccm absol. Äther extrahiert, der in Äther lösliche Anteil nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. IR-spektroskopisch als **6** und der getrocknete Extraktionsrückstand auf dem gleichen Wege als *Natriumacetat* identifiziert.

3. Die Reaktion von *Natriumdiformamid (5)<sup>5)</sup> mit Formylfluorid<sup>13)</sup>* ergab nach 10 Stdn. Rückflußkochen lediglich CO und *Diformamid (6)*.

4. *Reaktion von Natriumdiformamid (5)<sup>5)</sup> mit Acetylchlorid*: Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurden 102.7 g (1.081 Mol) **5** 20 Stdn. in einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 101.8 g (1.297 Mol) *Acetylchlorid* in 200 ccm absol. Äther gerührt. Danach wurde der Bodenkörper abfiltriert und 12 Stdn. im Soxhlet-Apparat mit 500 ccm absol. Äther extrahiert. Ohne gründliche Extraktion verminderten sich die Ausbb. der in Äther löslichen Reaktionsprodukte erheblich. Die nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Acetylchlorids aus dem vereinigten äther. Filtrat und Extrakt i. Vak. einer Wasserstrahlpumpe bei 10–15° zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit wurde i. Vak. über eine Drehbandkolonne mit 24 theoretischen Böden fraktioniert destilliert und folgende Fraktionen erhalten: 1. Sdp.<sub>10</sub> 32–35°, 12.9 g; 2. Sdp.<sub>10</sub> 66.5°, 57.4 g; 3. Sdp.<sub>10</sub> 114°, Ausb. nicht bestimmt.

Bei den Fraktionen 1 und 2 handelte es sich um farblose Flüssigkeiten, Fraktion 3 bestand bei Raumtemp. aus farblosen Kristallen. Fraktion 1 wurde IR-spektroskopisch als *Acetanhydrid* identifiziert. Analyse und Mol.-Gew. der Fraktion 2 stimmten weitgehend mit den Erwartungen für *N,N-Diformyl-acetamid (3)* überein.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (115.1) Ber. C 41.75 H 4.38 N 12.17

Gef. C 41.67 H 4.71 N 12.14 Mol.-Gew. 117.4 (kryoskop. in Benzol)

Trotzdem schieden sich aus Fraktion 2 beim Aufbewahren bei Raumtemp. im Verlauf von drei Monaten 1.8 g farblose Kristalle ab, die nach Waschen mit wenig absol. Äther und Trocknen i. Vak. als *Triformamid (4)* identifiziert wurden. Schmp. 98–99°.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (101.1) Ber. C 35.65 H 2.99 N 13.86

Gef. C 35.80 H 3.26 N 13.97 Mol.-Gew. 100.5 (kryoskop. in Benzol)

Nach Abtrennung von **4** schieden sich aus dem Filtrat im Verlaufe weiterer drei Monate keine weiteren Kristalle mehr ab. Die danach aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>14)</sup> der unverdünnten Flüssigkeit zeigten zwei Signale bei τ 0.71 und 7.44 im Intensitätsverhältnis 2.6 : 3.0. Da bei einer entsprechenden Aufnahme des in Versuch 8. dargestellten reinen **3**

<sup>12)</sup> Nach Umrechnung auf 0° und 760 Torr.

<sup>13)</sup> *N. Nesmejanow und E. J. Kahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 370 (1934).

<sup>14)</sup> Die Aufnahmen erfolgten mit einem Gerät Varian A 60 bei 60 MHz gegen TMS als inneren Standard.

dieses Signale im plausiblen Intensitätsverhältnis 2.0 : 3.0 beobachtet wurden und das mit einer Dimethylsulfoxid- $d_6$ -Lösung aufgenommene  $^1\text{H-NMR-Spektrum}^{14)}$  von **4** nur eine Absorptionslinie bei  $\tau$  0.74 zeigte, ist anzunehmen, daß das im Filtrat bei niedrigerer Feldstärke beobachtete Resonanzsignal von **3** mit dem Signal der Formylprotonen von gelöstem **4** zusammenfällt. Aus dem Intensitätsverhältnis 2.6 : 3.0 kann unter dieser Voraussetzung auf eine Löslichkeit von 0.2 Mol **4** pro Mol **3** bei Raumtemp. geschlossen werden.

Da die Fraktion **3** im oberen Teil der Kolonne erstarrte, konnte ihre Ausb. nicht bestimmt werden. Die farblose Substanz wurde durch Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung und durch Vergleich ihres IR-Spektrums mit dem der durch Umsetzung von Keten mit Formamid dargestellten Vergleichssubstanz<sup>3)</sup> als *N-Formyl-acetamid* identifiziert.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$  (87.1) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09

Gef. C 41.24 H 5.87 N 15.81 Mol.-Gew. 91.8 (ebullioskop. in Aceton \*)

\*) Messung im Dampfdruckosmometer.

5. *N-Trimethylsilyl-diformamid*: Die gerührte Suspension von 115.0 g (1.210 Mol) **5** in einer Lösung von 132.3 g (1.218 Mol) *Trimethylchlorsilan* in 160 ccm absol. Benzol wurde 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die flüchtigen Anteile unter Ausschluß von Wasser im Wasserstrahlvak. abgezogen und der flüssige Rückstand über eine Drehbandkolonne destilliert. Dabei gingen bei Sdp.<sub>10</sub> 76° 93.6 g *N-Trimethylsilyl-diformamid* über (Ausb. 53.2%).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Si}$  (145.2) Ber. C 41.35 H 7.63 N 9.64 Si 19.34

Gef. C 41.05 H 7.70 N 9.52 Si 19.11

Mol.-Gew. 142.4 (kryoskop. in Benzol)

IR<sup>15)</sup> (Kapillarschicht zwischen CsBr-Scheiben): 2965 s, 2911 ss-s, 1723 st, 1691 sst, 1677 sst, 1650 Sch, 1493 ss, 1417 ss-s, 1405 ss-s, 1353 ss, 1271 Sch, 1259 st, 1226 st, 1174 st, 1104 ss-s, 858 sst, 810 ss-s, 773 ss-s, 733 s, 699 ss, 652 s, 617 ss-s, 578 ss (?), 520 ss, 439 ss-s, 353/cm ss-s.

6. *Reaktion von N-Trimethylsilyl-diformamid mit Acetylchlorid*: Ein Gemisch aus 62.9 g (0.433 Mol) *N-Trimethylsilyl-diformamid*, 55 g (0.70 Mol) *Acetylchlorid* und 90 ccm absol. Äther wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die bei 35–45° bei Atmosphärendruck übergehenden Anteile anschließend abdestilliert. Bei fraktionierter Destillation eines Teils dieses Destillats über eine Drehbandkolonne ging bei Sdp. 34.5° Äther und bei Sdp. 57° *Trimethylchlorsilan* über, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Die nach Abdestillieren der leicht flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch zurückbleibende rotbraune Flüssigkeit (48.3 g) wurde i. Vak. über eine kurze Füllkörperkolonne destilliert, wobei die folgenden farblosen und flüssigen Fraktionen erhalten wurden: 1. Sdp.<sub>0.55</sub> 36–40°, 25.0 g; 2. Sdp.<sub>0.2</sub> 50–54°, 2.9 g; 3. Sdp.<sub>0.1</sub> 60–62°, 2.7 g. Nach Abschluß der Destillation enthielt die Kolonne farblose Kristalle. Der Destillationsrückstand bestand aus 15 g eines viskosen rotbraunen Öls.

Aus Fraktion 1 schieden sich im Verlauf von 2 Tagen beim Aufbewahren im Kühlschrank 2.5 g farblose Kristalle mit Schmp. 93–96° ab, die analyt. und IR-spektroskopisch als *Triformamid* (**4**) identifiziert wurden. Das IR-Spektrum des flüssigen Anteils der Fraktion 1 stimmte mit dem des in Versuch 4. isolierten verunreinigten **3** überein. Die IR-Spektren der Fraktionen 2 und 3 zeigten neben den Banden von **3** die charakteristischen Absorptionen von **6**, deren Intensität von Fraktion 2 nach Fraktion 3 zunahm. Die aus der Kolonne isolierten farblosen Kristalle konnten IR-spektroskopisch als *N-Formyl-acetamid* identifiziert werden.

7. *Silberdiformamid*: Bei Raumtemp. wurde in eine unmittelbar zuvor bereitete und intensiv gerührte Lösung von 19.62 g (0.2065 Mol) **5** in 1.8 l Wasser schnell eine Lösung von 30.31 g

<sup>15)</sup> Die Aufnahmen erfolgten mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell IR 10.

(0.1784 Mol) *Silbernitrat* in 120 ccm Wasser gegeben. Hierbei fiel sofort ein farbloser und sehr voluminöser Niederschlag aus. Nach langsamer Abkühlung auf 0° wurde kalt filtriert und der Niederschlag zunächst auf der Nutsche nacheinander mit 200 ccm eiskaltem Wasser und 400 ccm Methanol, dann unter Rühren mit einem Gemisch aus je 200 ccm Methanol und Äther und nach erneutem Abfiltrieren wiederum auf der Nutsche dreimal mit je 100 ccm absol. Äther gewaschen. Beim Trocknen i. Vak. einer Quecksilber-Diffusionspumpe färbte sich der bis dahin farblose Niederschlag grau violett. Ausb. 29.3 g (91 %). Die Silberbestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration der salpetersauren Lösung des Salzes mit 0.1 n HCl.

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{NO}_2$  (179.9) Ber. C 13.35 H 1.12 Ag 59.96 Gef. C 13.33 H 1.19 Ag 59.50

IR (AgCl-Preßling)<sup>15)</sup>: 2920 ss—s, 2600 ss, 2345 ss, 2180 ss, 2080 ss, 1671 st, 1553 sst, 1415 Sch, 1390 s—m, 1303 sst, 1222 st, 1158 ss—s, 1043 ss—s, 746 m—st, 572 s, 383 s, 335/cm Sch.

8. *N,N-Diformyl-acetamid* (3): Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurde in eine eisgekühlte und gerührte Suspension von 30.48 g (0.1694 Mol) *Silberdiformamid* in 30 ccm absol. Äther langsam eine Lösung von 44.1 g (0.562 Mol) *Acetylchlorid* in 40 ccm absol. Äther getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 48 Stdn. bei 0° gerührt, wobei sich das grau violett gefärbte Silbersalz in einen farblosen Bodenkörper umwandelte. Nach Abfiltrieren und Waschen des Bodenkörpers mit 100 ccm absol. Äther wurden Filtrat und Waschlösung vereinigt, i. Vak. eingengt und der flüssige Rückstand über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1. Sdp.<sub>10</sub> 30—35°, 0.99 g; 2. Sdp.<sub>10</sub> 66.5°, 9.62 g. Als Rückstand verblieben 4.11 g einer gelbbraunen viskosen Substanz, die nicht näher untersucht wurde.

Fraktion 1 wurde IR-spektroskopisch als *Acetanhydrid* identifiziert. Die ebenfalls farblose und bei Raumtemp. flüssige Fraktion 2 entsprach analyt. und bei Mol.-Gew.-Bestimmungen den Erwartungen für 3. Aus dem Auftreten von zwei Resonanzsignalen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>14)</sup> der unverdünnten Substanz bei  $\tau$  0.71 und 7.44 im Intensitätsverhältnis 2.0:3.0 wurde geschlossen, daß sie kein gelöstes 4 enthielt. IR- und Raman-Spektren<sup>10, 11)</sup> s. Abbild. 3 und 4 sowie Tab. 2. Ausb. 49.3 %, Schmp. —10°.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$  (115.1) Ber. C 41.75 H 4.38 N 12.17

Gef. C 42.06 H 4.52 N 12.07 Mol.-Gew. 117.5 (kryoskop. in Benzol)

9. *Hydrolyse des N,N-Diformyl-acetamids* (3): Eine unmittelbar zuvor bereitete Lösung von 88.9 mg (0.773 mMol) 3 in 40 ccm Wasser von 20° wurde mit einem Potentiographen unter Verwendung einer Glaselektrode mit 0.1 n NaOH titriert, wobei 7.72 ccm = 0.772 mÄquivv. NaOH verbraucht wurden. Bei dem durch Hydrolyse eines Mols 3 gebildeten Mol Säure handelte es sich um *Ameisensäure* ( $pK_s$  20° 3.75) und nicht um Essigsäure ( $pK_s$  20° 4.76), da nach Verbrauch der Hälfte der zur Neutralisation benötigten NaOH ein pH 3.75 gemessen wurde.

#### 10. Zersetzung des N,N-Diformyl-acetamids (3) unter Kohlenmonoxid-Abspaltung

a) Nach 15stdg. Erhitzen von 1.740 g (15.12 mMol) 3 auf 100° hatten sich in einer Gasbürette 70.5 ccm<sup>12)</sup> = 3.15 mMol CO entwickelt. Nach anschließendem 24stdg. Erhitzen auf 150° vergrößerte sich das Gasvol. auf 338 ccm<sup>12)</sup> = 15.08 mMol.

b) 138.7 mg (1.205 mMol) 3 wurden mit zwei Tropfen *Tri-n-butylamin* versetzt, wonach bereits bei Raumtemp. eine langsame Gasentwicklung einsetzte, die bei 70° in 30 Min. ein Vol. von 26.8 ccm<sup>12)</sup> = 1.20 mMol CO lieferte (IR-Spektrum).

11. *Formylierung von Phenol durch N,N-Diformyl-acetamid* (3): Eine Lösung von 17.69 g (0.1880 Mol) *Phenol* in 19.97 g (0.1735 Mol) 3 wurde 6 Stdn. auf 60° erwärmt. Die bei an-

schließender Vak.-Destillation über eine Drehbandkolonne bei Sdp.<sub>10</sub> 65° übergehende erste Fraktion erwies sich IR-spektroskopisch und analyt. als *Ameisensäure-phenylester*. Ausb. 20.42 g (96.4%).

$C_7H_6O_2$  (122.1) Ber. C 68.85 H 4.95

Gef. C 68.50 H 5.15 Mol.-Gew. 120.9 (kryoskop. in Benzol)

Eine weitere Fraktion mit Sdp.<sub>10</sub> 113–114° ging nur z. T. über. Der Rest kristallisierte im oberen Teil der Kolonne. Die farblosen Kristalle waren analyt. und IR-spektroskopisch mit dem in Versuch 4. isolierten *N-Formyl-acetamid* identisch.

12. *Formylierung von Formanilid durch N,N-Diformyl-acetamid (3)*: Nach 30stdg. Erwärmen einer Lösung von 21.40 g (0.1767 Mol) *Formanilid* in 20.16 g (0.1752 Mol) **3** auf 80° erstarrte das gelbe und mit Gasblasen durchsetzte Reaktionsgemisch beim Abkühlen auf Raumtemp. Bei Vak.-Destillation über eine Drehbandkolonne wurden folgende farblose, bei Raumtemp. kristalline Hauptfraktionen erhalten: 1. Sdp.<sub>10</sub> 111–115°, 13.34 g; 2. Sdp.<sub>10</sub> 145°, 14.13 g; 3. Sdp.<sub>10</sub> 158°, 5.96 g.

Fraktion 1 war analyt. und IR-spektroskopisch mit dem in Versuch 4. isolierten *N-Formyl-acetamid* identisch. Ausb. 87.4%. Fraktion 2 erwies sich analyt. als *N-Phenyl-diformamid*. Ausb. 49.4%, Schmp. 64.5° nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff.

$C_8H_7NO_2$  (149.1) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39

Gef. C 64.55 H 4.77 N 9.52 Mol.-Gew. 148.0 (ebullioskop. in Benzol)

$^1H$ -NMR<sup>14)</sup> (Dimethylsulfoxid): Nur ein Resonanzsignal der Formylwasserstoffkerne bei  $\tau$  0.84 und eine Reihe von Signalen der Phenylwasserstoffe von  $\tau$  2.48 bis 2.87 mit dem intensivsten Signal bei  $\tau$  2.58. Das Intensitätsverhältnis von Formyl- zu Phenylwasserstoffen war 1.0 : 2.5. Die sich aus dieser Aufnahme ergebende gleiche chemische Umgebung der Formylwasserstoffatome ist nur möglich, wenn die Formylierung des Formanilids am Stickstoff unter Bildung des *N-Phenyl-diformamids* erfolgt ist, und schließt eine Reaktion unter Formylierung des aromatischen Ringes aus.

IR<sup>15)</sup> (4000–1325/cm Hostaflonpaste zwischen NaCl-, 1325–300/cm Nujolpaste zwischen CsBr-Scheiben): 3407 ss, 3060 ss, 3017 ss, 2920 ss, 1749 ss–s, 1715 Sch, 1682 sst, 1602 s, 1593 Sch, 1498 st, 1457 ss–s, 1387 ss–s, 1347 sst, 1292 ss–s, 1233 Sch, 1188 st–sst, 1161 s, 1129 s–m, 1074 ss–s, 1028 s, 978 ss–s, 925 s, 919 s, 846 ss, 827 s–m, 821 m, 745 st, 736 st, 692 ss–s, 663 Sch, 518 s, 487 m, 473/cm s–m.

Fraktion 3 wurde IR-spektroskopisch als Formanilid identifiziert, das entweder wegen teilweisen Zerfalls von **3** unter CO-Abspaltung nicht an der Reaktion teilgenommen hatte oder durch teilweisen Zerfall des *N-Phenyl-diformamids* unter CO-Abspaltung zurückgebildet worden war.

13. *Triformamid (4)*: Ein Gemisch aus 22.37 g (0.3062 Mol) *Diformamid (6)*<sup>5)</sup> und 33.25 g (0.3063 Mol) **3** wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zunächst 6 Stdn. und anschließend zweimal je weitere 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Beim langsamen Abkühlen des flüssigen Reaktionsgemisches im Ölbad schieden sich nach jeder der drei Heizperioden farblose, mehrere Zentimeter lange hexagonale Prismen ab, die jeweils durch Dekantieren des flüssigen Anteils isoliert, mit wenig absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Die Kristalle waren analyt. und IR-spektroskopisch mit dem in Versuch 4. isolierten **4** identisch. Ausb. 18.22 g (58.9%), Schmp. 98–99°. IR- und Raman-Spektrum s. Abbild. 1 und 2 sowie Tab. 2.

Der flüssige Anteil wurde anschließend in einem Kolben mit senkrecht aufgesetztem wassergekühltem Liebig-Kühler i. Wasserstrahlvak. auf 100° erhitzt, wobei weitere Kristalle von etwas verunreinigtem **4** in den Kühler sublimierten. Sie zeigten nach Waschen mit absol.

Äther und Trocknen i. Vak. den Schmp. 95–97°, jedoch gleiche analyt. Zusammensetzung wie die zuvor beschriebene Kristallfraktion. Ausb. 4.90 g (15.8%). Der gelbe Rückstand kristallisierte beim Abkühlen und zeigte, bis auf einige durch Verunreinigungen verursachte schwache Absorptionen, das IR-Spektrum des *N-Formyl-acetamids*.

14. *Hydrolyse des Triformamids (4)*: Unter intensivem Rühren lösten sich 82.0 mg (0.811 mMol) **4** im Verlauf von 5 Min. in 50 ccm Wasser von Raumtemp. Bei unmittelbar anschließender potentiometrischer Titration wurden 8.03 ccm = 0.803 mÄquiv. 0.1 *n* NaOH zur Neutralisation der durch Hydrolyse gebildeten *Ameisensäure* verbraucht.

15. *Ammonolyse des Triformamids (4)*: Beim Überleiten trockenen *Ammoniaks* über 358.0 mg (3.542 mMol) **4** zerflossen die Kristalle sehr schnell. Nach Abziehen des gelösten *Ammoniaks* i. Vak. wurden 472.1 mg (10.48 bzw. 3·3.49 mMol) *Formamid* erhalten, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

#### 16. *Triformamid-Zersetzung unter Kohlenmonoxid-Abspaltung*

a) in einem Kolben, der über einen wassergekühlten Rückflußkühler mit einer Gasbürette verbunden war, wurden 684.6 mg (6.774 mMol) **4** zunächst längere Zeit auf 100° und anschließend 24 Stdn. auf 130° erhitzt. Während sich bei 100° kein Gas entwickelte, bildeten sich bei 130° 149.3 ccm<sup>12)</sup> = 6.661 mMol CO. Der gefärbte, nur teilweise kristallisierende Rückstand und **6**<sup>5)</sup> besaßen übereinstimmende IR-Spektren.

b) 655.1 mg (6.482 mMol) **4** wurden mit einigen Tropfen *Tri-n-butylamin* versetzt. Die darauf bereits bei Raumtemp. einsetzende Gasentwicklung wurde bei 70° lebhafter und war nach 30 Min. beendet. Es hatten sich 146.4 ccm<sup>12)</sup> = 6.531 mMol CO entwickelt.

17. *Formylierung von Formamid durch Triformamid (4)*: In einem mit einer Gasbürette verbundenen Kolben wurden 0.994 g (9.84 mMol) **4** und 0.443 g (9.84 mMol) *Formamid* 98 Stdn. auf 60° erwärmt, wobei sich 35.0 ccm<sup>12)</sup> = 1.56 mMol CO bildeten. Das IR-Spektrum des flüssigen Reaktionsprodukts entsprach dem von *Diformamid* (**6**)<sup>5)</sup>. Zusätzlich waren die im IR-Spektrum reinen Formamids intensiven Absorptionen als schwache Banden zu erkennen. Aus dem Vol. des gebildeten Kohlenmonoxids ergab sich, daß 16 Mol-% des eingesetzten **4** ohne Formylierung von Formamid nach Gl. (7) zerfallen waren.

18. *Formylierung von Phenol durch Triformamid (4)*: Ein Gemisch aus 9.668 g (95.67 mMol) **4** und 9.003 g (95.66 mMol) *Phenol* wurde 6 Stdn. auf 60° erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit je 120 ccm absol. Petroläther gründlich extrahiert, aus dem Extrakt der Petroläther i. Vak. abgezogen und die zurückbleibende Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Die bei Sdp.<sub>10</sub> 65° übergehende Fraktion war analyt. und IR-spektroskopisch mit dem in Versuch 11. dargestellten *Ameisensäure-phenylester* identisch. Ausb. 8.39 g (72%).

[234/69]