

Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Gerhard Beck¹⁾

Orthoamide, XX²⁾

Umsetzungen von Amidacetalen und Bis-dimethylamino-methoxy-methan (Aminalester) mit Benzaziden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 29. Juli 1971)

Bei der thermischen Umsetzung von Amidacetalen (**1**) mit Benzaziden (**2**) werden lediglich die Folgeprodukte der intermediär aus den Aziden gebildeten Phenylisocyanate erhalten. Hingegen gelingt es bei der photochemischen Reaktion die Folgeprodukte intermediär gebildeter Acylnitrene, die Acylhydrazine **15**, zu isolieren.

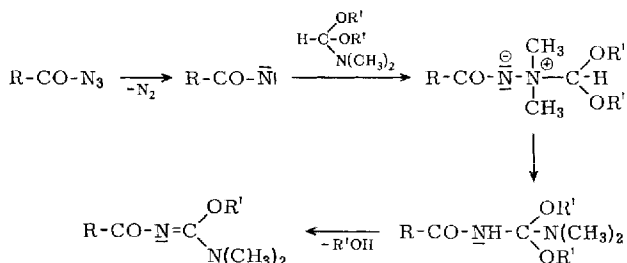
Orthoamides, XX²⁾

Reactions of Amide Acetals and Bis(dimethylamino)-methoxymethane (Aminal Ester) with Benzoic Azides

Upon thermal reaction of amide acetals (**1**) with benzoic azides (**2**) only products are obtained arising from secondary reactions of the phenyl isocyanates formed intermediately from the azides. In the photochemical reaction, acyl hydrazines **15** may be isolated formed *via* acyl nitrene intermediates.

Bei der thermischen Zersetzung von Carbonsäureaziden erhält man über einen Curtius-Abbau Isocyanate. Bis heute konnten noch keine Zwischenprodukte der Umlagerung, z. B. Acylnitrene (Acylimene), abgefangen werden^{3,4)}.

In früheren Untersuchungen⁵⁾ hatten wir bei der Umsetzung von Amidacetalen mit Verbindungen der Struktur R—CO—NHX (*N*-Halogen-carbonsäureamiden, -harnstoffen und *N*-Chlor-urethan) — also Vorstufen von Nitrenen — Primär-Addukte nachweisen können und als Reaktionsprodukte *N*-Acyl-isocyanat-*O*-*N*-acetale erhalten.



¹⁾ G. Beck, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1967.

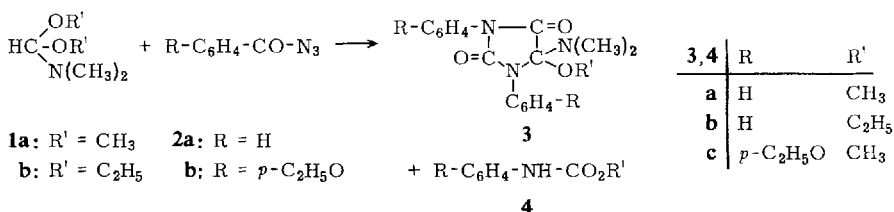
²⁾ XIX. Mittel.: H. Bredereck, W. Kantlehner und D. Schweizer, Chem. Ber. 104, 3475 (1971).

³⁾ L. Horner, G. Bauer und J. Dörge, Chem. Ber. 98, 2631 (1965).

⁴⁾ L. Horner und A. Christmann, Chem. Ber. 96, 388 (1963).

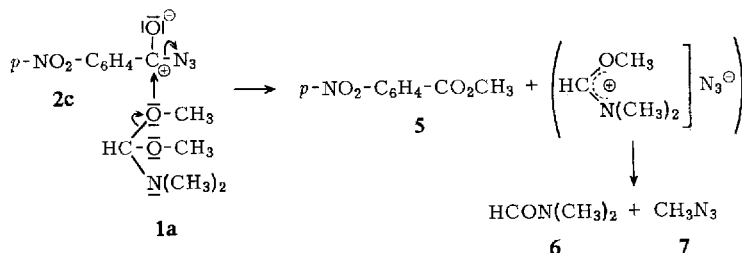
⁵⁾ H. Bredereck, G. Simchen und H. Porkert, Chem. Ber. 103, 245 und 256 (1970).

Wir untersuchten jetzt die Umsetzung von Benzaziden mit Amidacetalen und Bisdimethylamino-methoxy-methan (Aminalester), die beim Auftreten eines intermediären Nitrens ebenfalls zu Acyl-isocyanaten hätte führen müssen.



Als Amidacetale setzten wir zunächst Dimethylformamid-dimethyl-(**1a**) und -diäthylacetal (**1b**) ein und als Azide Benz- (**2a**) und *p*-Äthoxy-benzazid (**2b**). Nach mehrstündigem Erwärmen, bei dem wir eine schwache Stickstoff-Entwicklung beobachteten, erhielten wir die Parabansäure-*O,N*-acetale **3** neben den entsprechenden *N*-Phenyl-carbamidsäureestern **4** (s. Tab. 1). Die Parabansäure-*O,N*-acetale **3** können nur aus der Umsetzung über ein Phenylisocyanat entstanden sein, über die wir bereits früher berichtet haben⁶⁾ (s. Reaktionsschema S. 3799).

Dagegen isolierten wir bei der Umsetzung von *p*-Nitro-benzazid (**2c**) mit **1a** *p*-Nitrobenzoesäure-methylester (**5**), Dimethylformamid (**6**) und Methylazid (**7**).



Bei der Umsetzung von Benzazid (**2a**) mit dem cyclischen Amidacetal **1c** erhielten wir neben Triphenylisocyanursäure (**8**) und *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-formamidin (**9**) das 3-Phenyl-oxazolidinon-(2) (**10**) — dessen Struktur wir durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum ermittelten — sowie ein Polymerprodukt. Die Bildung von **8** läßt sich durch Trimerisierung von Phenylisocyanat⁷⁾ deuten. Die Bildung von **9** und **10** erklären wir in Übereinstimmung mit der von uns früher untersuchten Reaktion von Isothiocyanat mit 2-Dimethylamino-1.3-dioxolan^{7a)} durch einen Angriff des Sauerstoffs des cyclischen Amidacetals am Phenylisocyanat.

Von dem außerdem noch isolierten Polymerprodukt nehmen wir an, daß es sich um ein polymeres Äthylencarbonat handelt oder um ein Polymeres des Äthylendioxyds, das durch Decarboxylierung des Äthylencarbonats entstanden sein kann.

⁶⁾ H. Bredereck, G. Simchen und E. Göknel, Chem. Ber. **103**, 236 (1970).

⁷⁾ W. Dieckmann und A. Kron, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1261 (1908), Anm. 2; A. Hantzsch und L. Mai, ebenda **28**, 2472 (1895). ^{7a)} H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Chem. Ber. **101**, 1872 (1968).

Tab. 1. Thermische Umsetzung von Amidacetalen (1) mit Benzaziden (2)

Amidacetal	Azid	Reaktions- zeit -temp. Stdin.	Reaktionsprodukte	Ausb. %	Schmp. (Sdp./Torr)	Lit.
Dimethylformamid-dimethylacetal (1a)	Benzazid (2a)	7	60° 5-Dimethylamino-5-methoxy-2,4-dioxo-1,3-diphenylimidazolidin (3a) +	91	140°	47 ⁸⁾
Dimethylformamid-diäthylacetal (1b)	2a	7	60° 5-Dimethylamino-5-äthoxy-2,4-dioxo-1,3-diphenylimidazolidin (3b) +	88	120°	120 ⁶⁾
1a	p-Äthoxybenzazid (2b)	12 +	63° 80—100° 5-Dimethylamino-5-methoxy-2,4-dioxo-1,3-bis-[p-äthoxyphenyl]-imidazolidin (3c) +	87	112°	112 ⁹⁾
				62	96°	

1a	<i>p</i> -Nitro-benz-azid (2c)	7	65°	Methylazid (7) + <i>N,N</i> -Dimethyl-formamid (6) + <i>p</i> -Nitro-benzoesäure-methylester (5)	54	(20°/760) (153°/760)	21°/760 ¹⁰⁾ 153°/760 ¹¹⁾ 96° ¹²⁾
	2a	10	58°	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-form- amidin (9) +	24	(90—98°/0.01)	69—71°/0.05 ¹³⁾
	amino-1.3-dioxolan (1c)	12	62°	Triphenylisocyanursäure (8) + 3-Phenyl-oxazolidinon-(2) (10)	17	278°	275° ¹⁴⁾
	2a	18	65°	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-harn- stoff (11) + Tetramethyläthylen (12)	24	120°	122—124° ¹⁵⁾
	2-Dimethyl-amino-4.4.5.5-tetramethyl-1.3-dioxolan (1d)				45	133°	133.5° ¹⁶⁾
					36	(70—75°/760)	73°/760 ¹⁷⁾

8) *O. Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2476 (1903).

9) *E. Göknel*, Dissertation, Univ. Stuttgart 1967.

10) *O. Dimroth* und *W. Wislicenus*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1573 (1905).

11) Handbook of Chemistry and Physics, C-327, 46. Aufl., The Chemical Rubber Co., 1965.

12) *J. Wilbrand* und *F. Beilstein*, Liebigs Ann. Chem. **28**, 263 (1863).

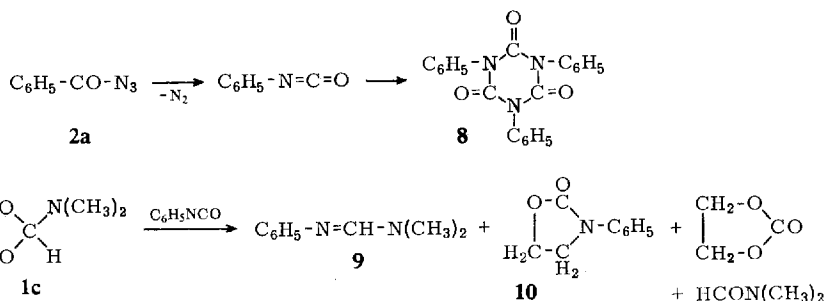
13) *M. L. Weiner*, J. org. Chemistry **25**, 2245 (1960).

14) *A. Michael*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 30 (1905).

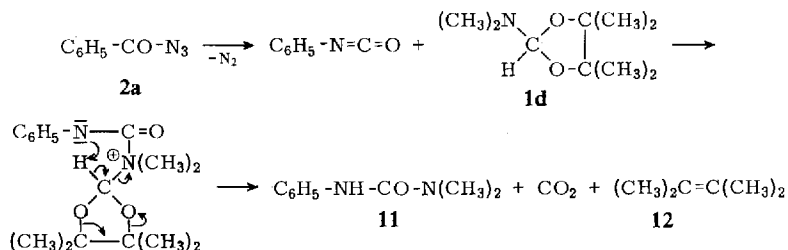
15) *P. Otto*, J. prakt. Chem. **2**, 44, 17 (1891).

16) *W. Miehler* und *C. Escherich*, Ber. dtsh. chem. Ges. **12**, 1163 (1879).

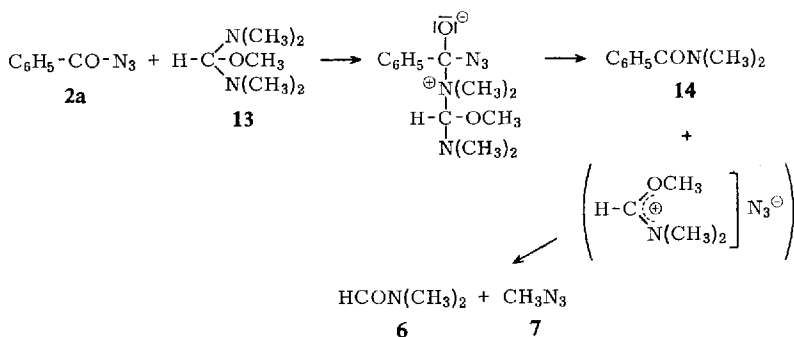
17) *D. Pawlow*, Liebigs Ann. Chem. **196**, 124 (1879).



Bei der Umsetzung des tetramethyl-substituierten cyclischen Dioxolans **1d** mit **2a** beobachteten wir eine stärkere Gasentwicklung und konnten neben Stickstoff auch CO_2 nachweisen. Als Reaktionsprodukte isolierten wir *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff (**11**) und Tetramethyläthylen (**12**). Ihre Bildung läßt sich durch die Umsetzung von **1d** mit Phenylisocyanat erklären; infolge der Abschirmung der O-Atome des Dioxolanringes durch die Methylgruppen erfolgt hierbei ein Angriff des N-Atoms.



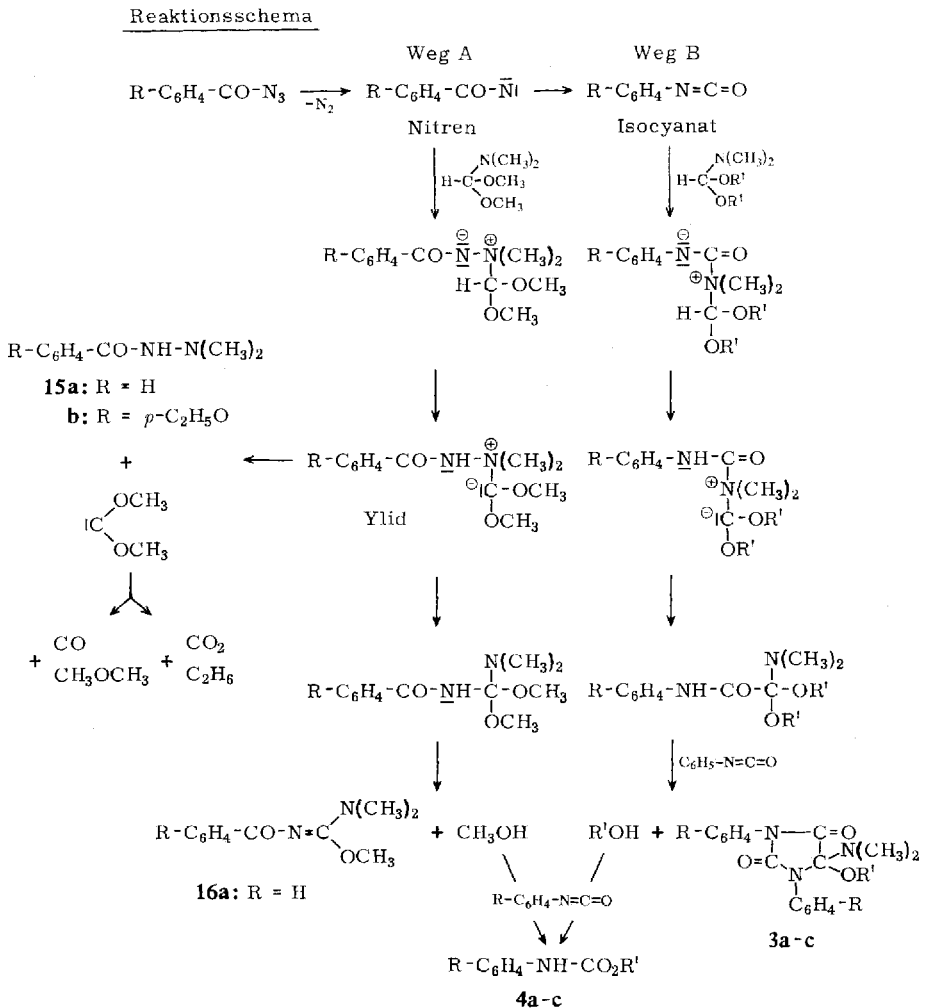
Die Umsetzung von Benzazid (**2a**) mit einem Überschuß an Bis-dimethylamino-methoxy-methan (**13**) ergab bereits bei Raumtemp. als Reaktionsprodukte Dimethylformamid (**6**), Methylazid (**7**) und *N,N*-Dimethylbenzamid (**14**). In diesem Fall reagiert das besonders nucleophile **13** mit **2a** vor dessen Zerfall.



Nachdem es uns nicht gelungen ist, bei der thermischen Zersetzung der Benzazide **2** in Gegenwart von Amidacetalen **1** und Aminalester (**13**) Nitrene abzufangen, führten wir diese Umsetzungen photochemisch in der Kälte durch.

Es ist bekannt, daß bei der Photolyse von Säureaziden acylierte Nitrene (Imene) als Zwischenprodukte entstehen, die durch eine Reihe von Reaktionen abgefangen bzw. nachgewiesen werden können^{4, 18-20}.

Wir bestrahlten die Benzazide **2a--c** in Gegenwart von überschüssigem Dimethylformamid-dimethylacetal (**1a**) bzw. Bis-dimethylamino-methoxy-methan (**13**) bei 0° mit UV-Licht der Wellenlänge 255.3 nm. Bei den Umsetzungen von **2a** bzw. **2b** mit **1a** beobachteten wir die Bildung eines Gases, in dem wir neben Stickstoff Kohlenmonoxid und Kohlendioxid nachweisen konnten. Nach Entfernen des überschüssigen Amidacetales isolierten wir *N,N*-Dimethyl-*N'*-benzoyl- (**15a**) bzw. *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-äthoxy-



¹⁸ L. Horner, E. Spietschka und A. Groß, Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 (1951).

¹⁹ J. W. A. Simon und O. E. Edwards, Canad. J. Chem. **40**, 896 (1962).

²⁰ W. L. Meyer und A. S. Levinson, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 15.

benzoyl]-hydrazin (**15b**), deren Struktur wir durch Analyse, NMR-Spektrum und Verseifen zu den entsprechenden Benzoessäuren bewiesen. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um Folgeprodukte von Nitrenen. Wir nehmen an, daß das Amidacetal an dem intermediär gebildeten Nitren angreift und das entstehende Addukt durch innermolekulare Protonenwanderung in ein Ylid⁵⁾ übergeht. Durch Abspaltung eines symmetrischen Alkoxy carbens entsteht dann das *N,N*-Dimethyl-benzoylhydrazin-Derivat **15**. Das instabile Carben kann in Kohlenmonoxid und Dimethyläther, bzw. in Kohlendioxid und Äthan zerfallen. Von diesen Zerfallsprodukten haben wir Kohlenmonoxid und Kohlendioxid nachgewiesen (s. Reaktionsschema, Weg A).

Der bei der Umsetzung von Benzazid (**2a**) außerdem noch isolierte *N*-Phenyl-carbamidsäure-methylester (**4a**) kann einmal -- wie bei den thermischen Reaktionen -- über das Phenylisocyanat entstanden sein, zum anderen aber auch über eine Art Stevensumlagerung des Ylids. Als Folgeprodukte müßten hierbei das Benzoylisocyanat-*O,N*-acetal (**16a**) und Methanol entstehen, letzteres kann mit Phenylisocyanat ebenfalls den Ester **4a** bilden (s. Reaktionsschema). Das *O,N*-Acetal **16a** konnten wir wegen der schwierigen Aufarbeitung allerdings nicht nachweisen.

Im Gegensatz zu diesen Umsetzungen isolierten wir bei der photochemischen Reaktion von *p*-Nitro-benzazid (**2c**) mit Dimethylformamid-dimethylacetal (**1a**) ebenso bei der von Benzazid (**2a**) mit Aminalester (**13**) nur die Produkte der thermischen Umsetzung, nämlich *p*-Nitro-benzoensäure-methylester (**5**) bzw. Dimethylbenzamid (**14**), Dimethylformamid (**6**) und Methylazid (**7**) (s. oben).

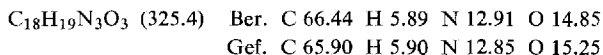
Aus den erhaltenen Ergebnissen folgt, daß bei der thermischen Reaktion von Benz- (**2a**) und *p*-Äthoxy-benzazid (**2b**) mit Amidacetalen (**1**) die intermediär entstehenden Nitrene sich spontan in Phenylisocyanate umlagern. Bei UV-Bestrahlung in der Kälte hingegen werden die intermediär entstehenden Nitrene zumindest teilweise vom Amidacetal abgefangen (s. Reaktionsschema).

Bei den Umsetzungen von Benzazid (**2a**) mit dem nucleophileren Aminalester (**13**) und des *p*-Nitro-benzazids (**2c**) mit Dimethylformamid-dimethylacetal (**1a**) erfolgt sowohl bei der thermischen als auch bei der photochemischen Reaktion eine Umsetzung an dem noch nicht zerfallenen Azid.

Beschreibung der Versuche

a) Thermische Umsetzung

Umsetzung von Dimethylformamid-dimethylacetal (**1a**) mit Benzazid (**2a**): 20.0 g (0.13 Mol) **2a** werden mit 20.0 g (0.17 Mol) **1a** 7 Stdn. auf 60° erhitzt, wobei 3.1 l Stickstoff (= 0.13 Mol bei 25°) entwickelt werden. Anschließend wird überschüssiges **1a** bei 10 Torr abdestilliert, der Rückstand mit 20–30 ccm absol. Methanol versetzt, abgesaugt und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 35° (Badtemp.) eingeengt. Man erhält 13.5 g *5*-Dimethylamino-*5*-methoxy-*2,4*-dioxo-*1,3*-diphenyl-imidazolidin (**3a**), das aus absol. Methanol umkristallisiert wird,



sowie 7.1 g Öl, das nach Animpfen mit *N*-Phenyl-carbamidsäure-methylester (**4a**) und mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank erstarrt. Bei Raumtemp. entsteht ein feuchter Kristallbrei, aus dem sich 6.0 g **4a** auf einer Nutsche abpressen lassen, die aus Hexan umkristallisiert werden.

Umsetzung von Dimethylformamid-diäthylacetal (**1b**) mit **2a**: 14.7 g (0.1 Mol) **2a** und 29.4 g (0.2 Mol) **1b** werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt (N_2 -Entwicklung: 2.4 l = 0.1 Mol bei 25°) und aufgearbeitet. Nach Abdestillieren von **1b** erhält man 14.7 g 5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-diphenyl-imidazolidin (**3b**) sowie 4.9 g *N*-Phenyl-carbaminsäure-äthylester (**4b**).

Umsetzung von **1a** mit *p*-Äthoxy-benzazid (**2b**): 9.6 g (0.05 Mol) **2b** und 23.8 g (0.2 Mol) **1a** werden 12 Stdn. auf 63° erhitzt, anschließend 1 Stde. auf 80–100°, wobei 1.2 l Stickstoff (= 0.05 Mol bei 25°) entwickelt werden. Über eine verspiegelte 12 cm lange Einstichkolonne wird bei Sdp.₁₂ 20° überschüssiges **1a** abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit 40 ccm einer Mischung aus Methanol/Hexan (1 : 7) versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus absol. Methanol umkristallisiert. Ausb. 6.0 g 5-Dimethylamino-5-methoxy-2.4-dioxo-1.3-bis-[*p*-äthoxy-phenyl]-imidazolidin (**3c**). Aus dem Filtrat erhält man nach Einengen 2.0 g *N*-[*p*-Äthoxy-phenyl]-carbaminsäure-methylester (**4c**), Schmp. und Misch-Schmp. mit authentischem **4c** aus *p*-Äthoxy-phenylisocyanat und Methanol 96°.

Umsetzung von **1a** mit *p*-Nitro-benzazid (**2c**): 9.6 g (0.05 Mol) **2c** und 23.8 g (0.2 Mol) **1a** werden 7 Stdn. auf 65° erhitzt. Als Kühler verwendet man einen Intensivkühler, als Kühlflüssigkeit auf –15° gekühltes Äthanol. Es entwickeln sich 300 ccm Stickstoff (= 0.0125 Mol bei 25° = 25% der theoret. zu erwartenden Menge), die Reaktionslösung färbt sich rot. Nach dem Abkühlen wird der Rückflußkühler gegen einen Claisenkühler ausgetauscht. Bei der Destillation erhält man bei Sdp.₇₆₀ 20° 1.5 g Methylazid (**7**) und bei 0.01 Torr 21.0 g Flüssigkeit in der Kühlfalle, die bei der anschließenden Fraktionierung über eine 12 cm lange Einstichkolonne bei Sdp.₇₆₀ 153° 3.0 g Dimethylformamid (**6**) ergibt, n_D^{25} 1.4295, Lit.¹¹): 1.4269, sowie 17.0 g überschüssiges **1a**, Sdp.₇₆₀ 103°. Der kristalline rote Rückstand im Reaktionsgefäß (8.5 g) wird aus 80 ccm absol. Methanol umkristallisiert, Ausb. 7.5 g *p*-Nitrobenzoesäure-methylester (**5**).

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1.3-dioxolan (**1c**) mit **2a**: 14.7 g (0.1 Mol) **2a** werden mit 11.7 g (0.1 Mol) **1c** 10 Stdn. auf 58°, anschließend 12 Stdn. auf 62° erhitzt (die Badtemp. muß exakt eingehalten werden, da bei 65° bereits stürmische Zersetzung erfolgt), wobei sich 2.4 l Stickstoff (= 0.1 Mol bei 25°) entwickeln. Nach Abdestillieren von nicht umgesetztem **1c** bei Sdp.₁₀ 42° (6.5 g) erhält man bei Sdp._{0.01} 90–98° 3.5 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidin (**9**) sowie bei Sdp._{0.01} 105–137° 5.2 g einer Substanz, die fest wird und nach Umkristallisieren aus 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff 3.9 g 3-Phenyl-oxazolidinon-(2) (**10**) ergibt, das bei 100°/0.01 Torr sublimiert wird. Der Rückstand (2.9 g) wird aus 50 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g Triphenylisocyanursäure (**8**).

Aus der Kühlfalle vor der Vak.-Pumpe erhält man 1.6 g einer Substanz, die bei 220–226° schmilzt und die bei der Sublimation i. Hochvak. bei 180°/0.01 Torr teilweise monomerisiert, teilweise in der Kühlfalle polymer abgeschieden wird. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um ein polymeres Äthylencarbonat handelt.

Umsetzung von 2-Dimethylamino-4.4.5.5-tetramethyl-1.3-dioxolan (**1d**) mit **2a**: 14.7 g (0.1 Mol) **2a** werden mit 34.6 g (0.2 Mol) **1d** 18 Stdn. auf 65° erhitzt. Das entweichende Gas wird durch eine konz. Bariumhydroxid-Lösung geleitet, wobei Bariumcarbonat ausfällt. Außerdem werden 2.4 l Stickstoff (= 0.1 Mol bei 25°) aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wird über eine 12 cm lange versilberte Einstichkolonne destilliert. Man erhält bei Sdp.₇₆₀ 70–75° 3.1 g Tetramethyläthylen (**12**) und bei Sdp.₁₀ 69–70° überschüssiges **1d**. Der Rückstand wird aus 40 ccm Essigsäure-äthylester umkristallisiert, Ausb. 7.5 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-harnstoff (**11**).

12 wurde mit einer Lösung von Brom in Eisessig in das 2.3-Dibrom-2.3-dimethyl-butan übergeführt. Schmp. 169°, Lit.¹⁷): 169–170°.

Umsetzung von **2a** mit *Bis-dimethylamino-methoxy-methan* (**13**): 3.0 g (0.02 Mol) **2a** werden mit 5.26 g (0.04 Mol) **13** — bei molaren Ansätzen tritt nach kurzer Zeit Verpuffung ein — rasch in einem 50-ccm-Kolben vereinigt und sofort mit einem Intensivkühler (Kühlflüssigkeit: auf -15° gekühltes Äthanol) versehen. Nach kurzer Zeit erfolgt intensive Selbsterwärmung, die zunächst klare Lösung wird trübe. Es bilden sich zwei Schichten, die nach 1 stdg. Erwärmen auf 60° wieder verschwinden, hierbei tritt eine schwache Stickstoffentwicklung auf. Nach Beendigung der Reaktion wird der Rückflußkühler durch einen Claisenkühler ausgetauscht. Bei der Destillation erhält man bei Sdp.₇₆₀ 20° 1.0 g (87%) *Methylazid* (**7**), bei Sdp.₁₀ 30° überschüssiges **13**, Lit.²¹⁾: Sdp.₇₄₀ 128° , bei Sdp._{0.001} 28° 1.25 g (80%) *Dimethylformamid* (**6**) und bei Sdp._{0.005} 71° 2.6 g (86%) *N,N-Dimethyl-benzamid* (**14**), Lit.²²⁾: Sdp.₁₅ 132° .

14 wurde mit wäbr. Salzsäure quantitativ zu *Benzoessäure* verseift, Schmp. und Misch-Schmp. 121° , Lit.²³⁾: 122.4° . Nach Einengen der wäbr. Lösung wurde *Dimethylamin-hydrochlorid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 171° isoliert, Lit.²⁴⁾: 171° .

b) Photochemische Umsetzung

Die Umsetzungen wurden bei 0° mit UV-Licht der Wellenlänge 255.3 nm durchgeführt. Das Reaktionsgefäß (Standkolben aus Quarzglas mit eingeschliffenem Kühlfinger) war von 14 konzentrisch angeordneten stabförmigen Quarzlampen umgeben. Der Kühlfinger tauchte in die Reaktionslösung und war an einem Kryostaten angeschlossen. Die Reaktionslösung wurde mit einem kleinen Magnetrührer kräftig durchgemischt. Das während der Reaktion entwickelte Gas wurde über einen seitlichen Ansatz am Reaktionsgefäß in einem Meßzylinder aufgefangen und mit einem Beckman-Gaschromatographen (Modell Nr. GC 2) mit Wasserstoff als Trägergas analysiert. Außerdem wurde CO_2 als Bariumcarbonat und CO durch Füllen von metallischem Palladium aus einer verd. Lösung von Palladium(II)-chlorid nachgewiesen.

Umsetzung von **2a** mit **1a**: 14.7 g (0.1 Mol) **2a** und 47.6 g (0.4 Mol) **1a** werden 48 Stdn. bei 0° bestrahlt. In dem hierbei entwickelten Gas werden N_2 , CO und CO_2 nachgewiesen.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird überschüssiges **1a** bei 10 Torr abdestilliert und das zurückbleibende braunrote Öl i. Hochvak. bei 0.001 Torr destilliert. Hierbei zersetzt sich ein großer Teil. Durch Anreiben mit absol. Cyclohexan kann die Fraktion vom Sdp._{0.001} 108 bis 118° zur Kristallisation gebracht werden und nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff als *N,N-Dimethyl-N'-benzoyl-hydrazin* (**15a**) (s. unten) identifiziert werden.

Zur Ausb.-Bestimmung wird das bei der Reaktion entstehende Öl in Äther aufgenommen und 10 mal mit je 40 ccm 1*n* NaOH ausgeschüttelt. Die wäbr. Phase wird durch Einleiten von CO_2 neutralisiert, am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und vom ausgeschiedenen Carbonat bzw. Hydrogencarbonat abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt, das zurückbleibende Öl (6.5 g) kristallisiert aus 500 ccm absol. Cyclohexan, Ausb. 4.5 g (27%) **15a**, Schmp. 106° , Lit.²⁵⁾: $106-107^{\circ}$.

Die ätherische Phase wird eingeeengt, in dem zurückbleibenden Öl kann durch vergleichende Dünnschichtchromatographie *N-Phenyl-carbamidsäure-methylester* (**4a**) nachgewiesen werden.

21) H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, *Angew. Chem.* **74**, 353 (1962).

22) F. Hallmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **9**, 846 (1876).

23) *Handbook of Chemistry and Physics*, C-175, 51. Aufl., The Chemical Rubber Co., 1970/71.

24) l. c.²³⁾, C-101.

25) R. L. Hinmann, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1647 (1956).

Beim Verseifen des Öles (10.7 g) wurden 5.0 g *Anilin-hydrochlorid* erhalten, das entspricht einem Gehalt von 53% **4a**.

Umsetzung von 2b mit 1a: 9.6 g (0.05 Mol) **2b** werden mit 47.6 g (0.4 Mol) **1a** wie vorstehend beschrieben 40 Stdn. bei 0° bestrahlt, hierbei werden 1.45 l (= 0.06 Mol bei 25°) Gas aufzufangen, in dem N₂, CO und CO₂ nachgewiesen werden können. Nach Abdestillieren von überschüssigem **1a** bei 0.01 Torr werden die zurückbleibenden öligen Kristalle mit 30 ccm absol. Äther versetzt und nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt. Ausb. 3.8 g (40%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-äthoxy-benzoyl]-hydrazin (**15b**), Schmp. 112°.

Die Verbindung wurde mit konz. Salzsäure zur *p*-Äthoxy-benzoessäure verseift, Schmp. nach Sublimieren 198°, Lit.²⁶⁾: 195—196°.

Umsetzung von 2c mit 1a: 9.6 g (0.05 Mol) **2c** werden mit 47.6 g (0.4 Mol) **1a** 20 Stdn. wie vorstehend beschrieben bei 0° bestrahlt. Es erfolgt hierbei keine Gasentwicklung, die Reaktionslösung färbt sich tief braunrot. Bei der Destillation erhält man dieselben Reaktionsprodukte wie bei der thermischen Reaktion (s. S. 3801). Als Rückstand bleiben 6.0 g (67%) *p*-Nitro-benzoessäure-methylester (**5**), Schmp. und Misch-Schmp. 94°.

Umsetzung von 2a mit 13: 10.0 g (0.066 Mol) **2a** werden mit 34.8 g (0.264 Mol) **13** wie vorstehend beschrieben 20 Stdn. bei 0° bestrahlt. Eine Gasentwicklung wird nicht beobachtet, es bilden sich zwei Schichten, die wie bei der thermischen Umsetzung (s. S. 3802) aufgearbeitet werden und dieselben Reaktionsprodukte ergeben.

²⁶⁾ A. Ladenburg und A. Fritz, Liebigs Ann. Chem. **141**, 255 (1867).