

(in KBr) an Stelle der Esterbande bei 1720 cm^{-1} eine OH-Bande bei 3400 cm^{-1} aufwies. Erneute Nachchromatographie dieses Präparates und mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther lieferten 1,5 mg farblose, rechteckige Blättchen vom Smp. $144\text{--}146^\circ$. Die Verbindung erwies sich als identisch mit 17β -Hydroxymethyl-androstan (XV). Das IR.-Spektrum zeigte mit der IR.-Absorption eines durch Reduktion von 5α -Ätiansäure-methylester (XIV) hergestellten Vergleichspräparates (siehe unten) völlige Übereinstimmung (siehe Fig. 8); Misch-Smp. der beiden Präparate ohne Depression.

17 β -Hydroxymethyl-androstan (XV) durch Reduktion von 5 α -Ätiansäure-methylester (XIV) mit LiAlH₄. 30 mg 5α -Ätiansäure-methylester (XIV) wurden in 10 ml abs. Äther gelöst und unter intensivem Rühren mit 20 mg Lithiumaluminiumhydrid in Portionen versetzt. Nach einstündigem Rühren versetzte man tropfenweise mit wassergesättigtem Äther bis nur noch geringe Wasserstoffbildung auftrat und tropfte dann 2 ml 2-n. HCl zu. Die Ätherphase wurde abgetrennt, dreimal mit 2-n. HCl ausgeschüttelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen der Ätherlösung wurden 29 mg 17 -Hydroxymethyl-androstan (XV) erhalten, das aus wenig Äther in feinen Nadelchen kristallisierte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurden flache, rechteckige Plättchen vom Smp. $145\text{--}146^\circ$ ²⁷⁾ gewonnen; $[\alpha]_D^{20} = +6,3^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,478$ in Chloroform). Zur Analyse wurde eine Probe 2 Std. bei 70° im HV. getrocknet.

$C_{20}H_{34}O$ (290,47) Ber. C 82,7 H 11,8% Gef. C 82,8 H 11,9%

Zusammenfassung

Durch Abbau von 3-O-Acetylscillirosidin mit $KMnO_4$ in Aceton wurde ein Ätiansäurederivat erhalten, das sich über mehrere Stufen in den 5α -Ätiansäure-methylester überführen liess. Ein weiteres Abbauprodukt konnte ferner als 17β -Hydroxymethyl-androstan identifiziert werden. Durch die Verknüpfung des Scillirosidins mit diesen bekannten Gallensäurederivaten wird das Vorliegen eines normalen Steroidgerüsts im Scillirosidin bewiesen.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium SANDOZ, Basel

²⁷⁾ R. CASANOVA & T. REICHSTEIN²³⁾ gaben einen Smp. von $144\text{--}146^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = +3,7^\circ \pm 4^\circ$ (in Chloroform) an.

176. Eine Methode zur katalysierten Herstellung von Carbonsäure- und Sulfosäure-chloriden mit Thionylchlorid¹⁾

von H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und Hch. Zollinger

(10. VI. 59)

1. Katalyse der Säurechloridherstellung durch Dimethylformamid

Die Verwendung von $SOCl_2$ zur Herstellung der Chloride von organischen Carbon- und Sulfonsäuren ist allgemein bekannt und eingehend von verschiedenen Autoren schon früh beschrieben worden²⁾. Die Methode hat bis heute für Sulfonsäuren nicht mit Erfolg eingesetzt werden können und versagt auch in zahlreichen Fällen der Carbonsäurechlorid-Herstellung, so zum Beispiel bei den in p-Stellung negativ substituierten Benzoesäuren.

¹⁾ Vorgetragen an der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Tübingen, 25. April 1959.

²⁾ K. HEUMANN & P. KÖCHLIN, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 1625 (1883); H. MEYER, Mh. Chem. **22**, 109, 415 (1901).

Eine Katalyse der Chloridbildung mit SOCl_2 kann durch Pyridin bewirkt werden³⁾. Diese Katalyse ist aber auf Carbonsäuren beschränkt; sie wird von GERRARD & FRENCH⁴⁾ auf die Erleichterung der «broadside-collision» durch Wasserstoffbindung zwischen Carboxyl-H und Pyridin zurückgeführt.

Im Laufe der Bearbeitung der Chloridbildungsreaktion an Sulfon- und Carbonsäuren von Azofarbstoffen haben wir nun im Dimethylformamid einen Katalysator für die in Frage stehenden Reaktionen gefunden, der auf breitester Basis wirksam ist und auch die Darstellung von Sulfochloriden mit Hilfe von SOCl_2 mit Leichtigkeit ermöglicht⁵⁾. Im Prinzip dieselbe Wirkung wie Dimethylformamid zeigen andere Dialkylformamide, wobei die beiden Alkylgruppen auch unter Ringbildung miteinander verbunden sein können, sowie Alkyl-Arylformamide (Diäthylformamid, Di-n-butylformamid, N-Formylmorpholin, N-Formylpiperidin, N-Methyl-N-phenylformamid usw.). Die im folgenden beschriebenen Versuche beschränken sich in der Hauptsache auf die Verwendung des grosstechnisch zugänglichen Dimethylformamides (DMFA). Ausserdem erwies sich die Wirksamkeit anderer Formamidderivate, wie unten gezeigt wird, als geringer im Vergleich zum DMFA.

Bei unseren ersten Versuchen führten wir die Chloridbildung in DMFA als Lösungsmittel durch. An Stelle von freien Sulfonsäuren können ohne weiteres deren im allgemeinen leichter zugängliche Alkalisalze verwendet werden. So geht in DMFA suspendiertes β -naphthalinsulfonsaures Na bei Zugabe von wenig mehr als der theoretisch erforderlichen Menge SOCl_2 unter schwacher Wärmetönung fast momentan und quantitativ in das Sulfochlorid über. Azofarbstoff-Sulfonsäuren und Azoverbindungen, die sowohl Sulfo- wie Carboxylgruppen enthalten, verhalten sich ebenso. Eine zuweilen einsetzende Sekundärreaktion, die sich bei Verwendung eines grossen SOCl_2 -Überschusses durch starkes Erwärmen und Aufschäumen des Reaktionsgemisches äussert, kann auf den Zerfall des unten beschriebenen Additionskomplexes aus SOCl_2 und DMFA unter Freisetzung von SO_2 zurückgeführt werden.

Diese Wirkung des DMFA ist nicht auf eine eventuell zu vermutende spezifische Lösungsmittelwirkung zurückzuführen; die DMFA-Molekel wirkt als eigentlicher Katalysator: Die Säurechloridbildung lässt sich nämlich auch in indifferenten Lösungsmitteln unter Zusatz von kleinen Mengen DMFA (hinunter bis zu $1/20$ Äquivalente, bezogen auf die umzusetzenden Säuregruppen) glatt erreichen. Trichloressigsäure, p-Nitrobenzoesäure, Terephthalsäure usw. werden durch SOCl_2 mit katalytischen Mengen DMFA leicht zu den entsprechenden Chloriden umgesetzt. Selbst Na-Salze von Azo-di- und -trisulfonsäuren sind der Reaktion zugänglich.

Ersetzt man DMFA durch N-Methyl-N-phenylformamid, so sinkt die Ausbeute an Säurechlorid, wie am Beispiel der β -Naphthalinsulfosäure im experimentellen Teil gezeigt, stark. N-Diphenylformamid ist als Katalysator sogar vollkommen unwirksam. Ob dies auf sterische Ursachen, auf die verringerte Basizität des Amidstickstoffes in den Phenylderivaten oder auf andere Gründe zurückzuführen ist, können wir bis jetzt nicht mit Sicherheit entscheiden.

In einem kürzlich veröffentlichten Patent der FARBERWERKE HÖCHST⁶⁾ wird mitgeteilt, dass Säurechloride ausser mit SOCl_2 auch mit Phosgen hergestellt werden können, wenn DMFA als

³⁾ P. CARRÉ & D. LIBERMANN, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **199**, 1422 (1934); J. P. E. HUMAN & J. A. MILLS, Nature **158**, 877 (1946).

⁴⁾ W. GERRARD & K. H. V. FRENCH, Nature **159**, 263 (1947).

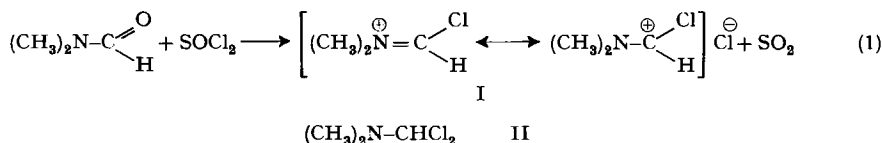
⁵⁾ Die Methode bildet den Inhalt von S. P. 333 502, DBP 1 026 750 und weiteren Patenten

⁶⁾ Belg. P. 553 871 (1956), FARBERWERKE HÖCHST.

Katalysator zugesetzt wird. Dass diese Reaktion mechanistisch mit unserer Säurechloridherstellungsmethode in engem Zusammenhang steht, ergibt sich aus den Ausführungen des folgenden Abschnittes.

2. Ursache der katalytischen Wirkung von Dimethylformamid

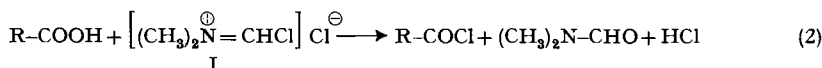
Es war naheliegend zu prüfen, ob Thionylchlorid mit DMFA bei dieser katalysierten Säurechloridbildung ein primäres Reaktionsprodukt bildet. Tatsächlich entsteht beim gelinden Erhitzen einer Mischung von je einem Äquivalent Thionylchlorid und DMFA im Vakuum unter Freisetzung eines Äquivalentes SO₂ eine farblose, kristallisierte, extrem hygroskopische Verbindung vom Smp. 140–145°. Die Substanz hat die Bruttoformel C₃H₇NCl₂ und ergibt bei der Hydrolyse ein Äquivalent DMFA und zwei Äquivalente HCl, woraus folgt, dass das Amidchlorid I des DMFA vorliegt. In der nachfolgenden Arbeit⁷⁾ werden die Gründe diskutiert, die uns veranlassen, diesem Amidchlorid die salzartige (ionisierte) Konstitution I und nicht die Formulierung als Dichlor-dimethylamino-methan (II) zuzuordnen.



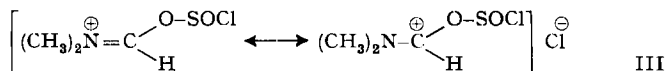
Amidchloride der Ameisensäure, die, wie noch gezeigt wird⁷⁾, in der sogenannten VILSMEIER-Reaktion eine zentrale Stellung einnehmen, sind überraschenderweise bis heute als reine, isolierte Verbindungen in der Literatur nicht beschrieben worden⁸⁾.

DMFA lässt sich nicht nur mit Thionylchlorid, sondern auch mit anderen Chlorierungsreagenzien, z. B. PCl₅, PCl₃, Oxalylchlorid und besonders glateren Phosgen ins Amidchlorid überführen (vgl. experimentellen Teil).

Bringt man dieses Amidchlorid mit Carbon- oder Sulfosäuren in Kontakt, so lassen sich die entsprechenden Säurechloride gewinnen. Wie man aus der Reaktionsgleichung (2) ersieht, wird DMFA bei dieser Reaktion als echter Katalysator wieder regeneriert. Mit Sulfosäuren erfolgt die Chloridbildung analog.



Es erhebt sich die Frage, ob bei der im 1. Abschnitt beschriebenen durch DMFA katalysierten Säurechloridherstellung das Amidchlorid (I) primär gebildet wird und sich dann nach (2) mit der Säure umsetzt. Es ist auch denkbar, dass bereits der Additionskomplex von Thionylchlorid (bzw. Phosgen usw.) mit DMFA, dem man vermutlich die Konstitution III zuordnen darf, direkt mit der Säure reagiert, bevor das Amidchlorid gebildet wird.

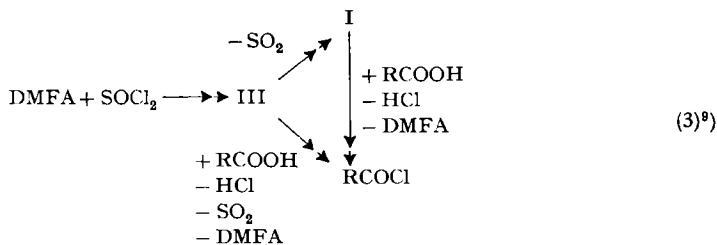


⁷⁾ H. H. BOSSHARD & HCH. ZOLLINGER, Helv. **42**, 1659 (1959).

⁸⁾ Amidchloride und Imidchloride der Alkyl- und Arylamide höherer Säuren wurden hauptsächlich durch WALLACH und VON BRAUN eingehend untersucht. Vgl. Zusammenfassung von J. v. BRAUN, Angew. Chem. **47**, 611 (1934).

Für den Umsatz mit dem Carbonyl- (bzw. Sulfonyl-) Sauerstoff als nucleophilem Zentrum der Säure sind an sich sowohl I wie III als elektrophile Reagenzien möglich.

Für die Entscheidung, ob I oder III die Säure angreift, geht es schliesslich darum, zu bestimmen, ob die Umlagerung von III in I unter Freisetzung von SO_2 oder die Reaktion von III mit der Säure (die das Säurechlorid ohne intermediäre Bildung von I ergibt) rascher ist. Diese Verhältnisse sind in (3) schematisch dargestellt.



Obschon diese Frage auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, geben Versuche mit N-Methyl-N-phenyl-formamid gewisse Anhaltspunkte dafür, dass der Additionskomplex III vielleicht etwas reaktionsfähiger ist, und dass die katalysierte Säurechloridbildung deshalb möglicherweise nicht über das Amidchlorid führt. Während sich nämlich Dimethylformamidchlorid in seiner Reaktivität gegenüber Säuren nach unseren Beobachtungen gleich wie die Mischung $\text{DMFA} + \text{SOCl}_2$ verhielt, sind beim Methylphenylformamid Unterschiede vorhanden: Wird diese Verbindung als Katalysator eingesetzt, so lassen sich Sulfosäurechloride in mässiger Ausbeute gewinnen (z. B. β -Naphthalinsulfochlorid: 184,5% d. Th., vgl. experimenteller Teil). Mit dem isolierten Amidchlorid von Methylphenylformamid dagegen ist der Umsatz etwas geringer (β -Naphthalinsulfochlorid: 18%).

Mit den Formamidchloriden verwandt sind die α, α -Dichloralkyläther; z. B. kann man sich den asymmetrischen Dichlormethyläther $\text{CH}_3\text{O}-\text{CHCl}_2$ durch Ersatz von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ durch OCH_3 aus der (nicht ionisierten) Form des Dimethylformamidchlorides entstanden denken. Von verschiedener Seite¹⁰) ist festgestellt worden, dass diese Verbindung sowie α, α, α -Trichlormethyläther und α, α -Dichloräthyläther Carbonsäuren in Säurechloride überführen können. Präparativ haben diese Beobachtungen jedoch keine Bedeutung, da diese chlorierten Äther nicht wie DMFA und Thionylchlorid überall leicht erhältlich sind.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in einer evakuierten Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

A. Katalyse der Säurechloridbildung mit SOCl_2 durch DMFA

1. β -Naphthalinsulfochlorid. — a) 46 g (0,2 Mol) β -naphthalinsulfonsaures Na werden staubtrocken in 75 ml DMFA suspendiert. Die Zugabe von 15,6 ml SOCl_2 (0,22 Mol) bewirkt eine Temperaturerhöhung von 10–12°. 5 Min. nach Zugabe des SOCl_2 kann durch Einrühren der durch NaCl getrübbten Reaktionslösung in Eiswasser und Filtration das β -Naphthalinsulfochlorid praktisch quantitativ erhalten werden. Smp. 75–76,5°.

Der parallel geführte Versuch in Dioxan ergab erwartungsgemäss keine Spur von Sulfochlorid.

⁹) Die Doppelpfeile deuten an, dass diese Reaktionen möglicherweise in zwei (oder mehr) Stufen ablaufen.

¹⁰) J. B. DOUGLASS & G. H. WARNER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6070 (1956); L. HESLINGA, G. J. KATERBERG & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 369 (1957); A. RIECHE & H. GROSS, Chem. Ber. **92**, 83 (1959).

b) Ein Gemisch von 46 g (0,2 Mol) β -naphthalinsulfonsaurem Na, 50 ml SOCl_2 und 1,6 ml (0,02 Mol) DMFA wird am absteigenden Kühler in 15 Min. auf 95° erwärmt und weitere 10 Min. bei 90–95° gehalten. In dieser Zeit destillieren 4 ml SOCl_2 ab. Ein weiterer SOCl_2 -Rest wird unter Durchsaugen von Luft während 5 Min. bei gleicher Temperatur aus dem Kolben entfernt. Das anschliessend wie unter a) isolierte Reaktionsprodukt ist β -Naphthalinsulfochlorid (100% d. Th.; Smp. 75–76°).

Der Parallelversuch ohne DMFA-Zusatz ergibt 37 ml Destillat (SOCl_2) und kein Sulfochlorid.

c) 69 g (0,3 Mol) β -naphthalinsulfonsaures Na werden in 100 ml Chlorbenzol mit 0,03 Mol Katalysator und 22,4 ml (0,315 Mol) SOCl_2 $\frac{1}{2}$ Std. auf 75° erwärmt. Die dabei stattfindende Sulfochlorbildung wird am einfachsten indirekt durch Kondensation mit Anilin im Überschuss und Isolierung des Sulfanilides festgestellt. Es ergeben sich folgende Ausbeuten in Abhängigkeit von der Art des Katalysators:

Katalysator	Ausbeute	% d. Th.	Smp. (Rohprod.)
DMFA	82,7 g	97,4	128–131°
N-Methyl-N-phenyl-formamid . .	20,8 g	24,5	119–126°
N,N-Diphenylformamid	0	0	–
N-Formylmorpholin	73,2 g	86,2	121–124°
N-Formylpiperidin	79,5 g	93,6	126–128°

2. 1-(4'-Chlor-2'-methyl-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin-3,6-disulfochlorid. Ein Gemisch von 27,5 g (83%; salzhaltig; 0,05 Mol) Farbstoff aus diazotiertem 4-Chlor-2-methyl-anilin und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Salz), 100 ml Chlorbenzol, 7,8 ml DMFA (0,1 Mol) und 10 ml (0,14 Mol) SOCl_2 wird in $\frac{1}{2}$ Std. im Bad von 60° auf 90° erwärmt. Es resultiert eine Suspension von Nadelbündelchen. Das isolierte Produkt ist das Dichlorid der Farbstoffsäure. 23 g (93%). Aus Benzol dunkelrote Prismen vom Smp. 245–250° unter Zers.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_3\text{S}_2$ (493,54) Ber. N 5,68 Cl 21,54% Gef. N 5,95 Cl 21,33; 21,27%

3. Trichloroacetylchlorid. Eine Mischung von 65,4 g (0,4 Mol) Trichloressigsäure, 3,1 ml (0,04 Mol) DMFA und 31,2 ml (0,44 Mol) SOCl_2 wird $2\frac{1}{2}$ Std. auf 80–85° erwärmt und anschliessend bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es werden 64,7 g (89%) Trichloroacetylchlorid vom Sdp. 115–119° erhalten.

4. p-Nitrobenzoylchlorid. Halbstündiges Erwärmen eines Gemisches von 50,1 g (0,3 Mol) p-Nitrobenzoesäure, 160 ml Chlorbenzol, 2,4 ml (0,03 Mol) DMFA und 22,4 ml (0,315 Mol) SOCl_2 auf 90–95° bewirkt einen fast vollständigen Umsatz der p-Nitrobenzoesäure zum Chlorid. Bei Bestimmung des letzteren durch Kondensation mit überschüssigem Anilin werden 63,7 g (87,7%) p-Nitrobenzanilid vom Smp. 206–209° erhalten. 2 g p-Nitrobenzoesäure werden zurückgewonnen.

B. Darstellung der Amidchloride

1. Dimethylformamidchlorid. – a) Aus DMFA und Phosgen. In eine Mischung aus 10 g DMFA und 200 ml abs. Äther wird bei 0° ein über konz. H_2SO_4 getrockneter Strom von Phosgen geleitet. Nach kurzer Zeit beginnt das Amidchlorid weiss und kristallin auszufallen. Man führt so lange Phosgen bei 0° zu, bis die Niederschlagsbildung nicht mehr zunimmt. Das extrem hygroskopische Material wird rasch unter Stickstoff abgenutscht, mit Äther gewaschen und unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum getrocknet.

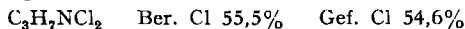
Das Produkt fällt analysenrein an und kann eingeschmolzen monatelang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Smp. 140–145°.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}_2$ Ber. Cl 55,5 N 10,94% Gef. Cl 56,0 N 10,84%

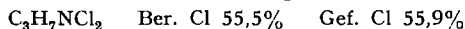
2 g dieses Produktes werden in 10 ml Wasser hydrolysiert. Die wässrige, mit Kochsalz gesättigte Lösung wird erschöpfend mit Äther extrahiert. Das aus dem Ätherextrakt isolierte Produkt ist nach Sdp. und IR.-Spektrum mit DMFA identisch.

b) Aus DMFA und Thionylchlorid. Äquimolare Mengen Thionylchlorid und DMFA werden unter Kühlung zusammengegeben. Das Gemisch wird 30 Min. bei Raumtemperatur stehengelassen

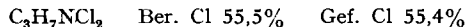
und anschliessend unter Feuchtigkeitsausschluss im Wasserstrahlvakuum bei 30–40° bis zur Gewichtskonstanz eingedampft. Man erhält einen schwach gelb gefärbten Kristallbrei, der mit Äther gewaschen wird. Smp. 138–142°.



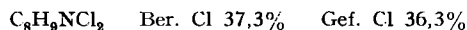
c) *Aus DMFA und Phosphorpentachlorid*. 2,0 g PCl_5 werden in 20 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff bei 20° tropfenweise mit 0,8 g DMFA versetzt. Das Amidchlorid fällt sofort kristallin und weiss aus. Nach dem Filtrieren wird es mit CCl_4 gewaschen. Smp. 139–144°



d) *Aus DMFA und Oxalylchlorid*¹¹⁾. 3,6 g DMFA werden in 50 ml absolutem Äther bei 0° tropfenweise mit Oxalylchlorid versetzt. Unter Freisetzung von CO und CO_2 fällt ein weisses, kristallines Produkt aus, das abfiltriert und mit Äther gewaschen einen Smp. von 138–140° aufweist.



2. *N-Methyl-N-phenyl-formamidchlorid*. 5 g N-Methyl-N-phenyl-formamid werden in 50 ml absolutem Äther bei 0° während 30 Min. mit einem lebhaften, trockenen Phosgenstrom behandelt. Das Reaktionsgemisch wird unter Feuchtigkeitsausschluss im Vakuum bei 20° eingedampft. Das Amidchlorid fällt ölig an.



G. Umsatz der Amidchloride mit Sulfosäuren

a) *Dimethylformamidchlorid mit Benzolsulfosäure*. 6,2 g Dimethylformamidchlorid und 5 g Benzolsulfosäure werden in 120 ml DMFA während 24 Std. bei 20° zur Reaktion gebracht. Das Gemisch wird mit Eis zersetzt, mit Benzol extrahiert und der Rückstand nach Verdampfen des Benzols bei 115°/11 Torr destilliert. Das ölige Destillat wird anschliessend mit Anilin in Pyridin umgesetzt. Das beim Abkühlen auskristallisierte Produkt wird zweimal aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert und erweist sich nach Smp. und Misch-Smp. (108°) als Benzolsulfanilid. Ausbeute an Benzolsulfchlorid: 75%.

b) *N-Methyl-N-phenyl-formamidchlorid mit Benzolsulfosäure*. Ein nach C a) ausgeführter Versuch ergab kein Benzolsulfanilid. Auch die katalytische Methode führt mit Methylphenylformamid bei Benzolsulfosäure nicht zum Ziel (wohl aber mit DMFA).

c) *N-Methyl-N-phenyl-formamidchlorid mit β -naphthalinsulfosaurem Na*. 2,8 g Methylphenylformamidchlorid und 4,5 g β -naphthalinsulfosaures Natrium werden in 20 ml Chlorbenzol 30 Min. auf 75° erwärmt. Nach dem Erkalten tropft man 2 g Anilin zu. Das aus der üblichen Aufarbeitung resultierende Rohprodukt wird an Alox II (neutral) chromatographiert. Mit Äther wird 1,0 g einer kristallinen Fraktion cluiert, die, einmal aus Alkohol umkristallisiert, bei 129° schmilzt und mit β -Naphthalinsulfanilid identisch ist. Ausbeute: 18% Sulfanilid.

Die Analysen wurden im analytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Dr. H. GYSEL) ausgeführt.

SUMMARY

1. Sulphonic acids and carboxylic acids which do not react with thionyl chloride under normal conditions give the corresponding acid chlorides with this reagent in excellent yields when dimethylformamide is present as a catalyst.

2. The reaction of thionylchloride with dimethylformamide yields the corresponding amide chloride which has not been isolated before in pure state. This amide chloride reacts with acids under formation of acid chlorides. The mechanism of these reactions is discussed.

Wissenschaftliche Abteilung des Farbendepartementes
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

¹¹⁾ Herr Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS, Universität Freiburg i. Br., machte uns auf diese Möglichkeit aufmerksam, wofür wir ihm danken möchten.