

4-Jod-2-[dibenzoyl-amino]-pyridin: Aus dem Jod-amino-pyridin nach Schotten-Baumann. Aus siedendem Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 176—177°.

0.1904 g Sbst.: 0.1065 g AgJ.

$C_{16}H_{13}O_4N_2J$ . Ber. J 29.65. Gef. J 30.23.

4-Jod-2-[benzoyl-amino]-pyridin: Aus dem Dibenzoylderivat durch andauerndes Sieden mit Alkohol. Aus verd. Alkohol farblose, irisierende, rhomboedrische Blättchen vom Schmp. 167—168°.

0.2150 g Sbst.: 0.1579 g AgJ.

$C_{12}H_9ON_2J$ . Ber. J 39.17. Gef. J 39.69.

4-Jod-2-[acetyl-amino]-pyridin: Aus dem Jod-amino-pyridin durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden mit Essigsäure-anhydrid. Aus Wasser farblose Nadelchen vom Schmp. 150°.

0.2629 g Sbst.: 0.2367 g AgJ.

$C_7H_7ON_2J$ . Ber. J 48.44. Gef. J 48.67.

#### 4-Jod-2-oxy-pyridin.

Dargestellt wie die analoge Chlorverbindung. Aus heißem Wasser derbe, spitze Prismen vom Schmp. 195°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

0.0995 g Sbst.: 0.1081 g AgJ.

$C_5H_4ONJ$ . Ber. J 57.43. Gef. J 57.39.

## 2. W. H. Warren und R. A. Briggs: Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige Anilsäuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Clark University, Worcester, Mass., U. S. A.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxanilsäure erhielt Aschan<sup>1)</sup> Oxanilsäure-chlorid, das beim Erhitzen leicht Chlorwasserstoffsäure und Kohlenoxyd verliert, wobei sich Phenylisocyanat in annähernd 85-proz. Ausbeute bildet. Aschan sprach die Vermutung aus, daß sich als Zwischenprodukt Oxanil gebildet haben könnte, obwohl er diese Verbindung nicht isolierte. Die Möglichkeit einer Bildung von Oxanil muß jedoch verneint werden, denn seine Eigenschaften sind so charakteristisch, daß es bei seiner Anwesenheit nicht übersehen werden kann; außerdem haben wir festgestellt, daß es von Phosphorpentachlorid nicht verändert wird.

Da uns diese Reaktion eine gute Methode zur Herstellung von Phenylisocyanat zu sein schien, unternahmen wir dessen Darstellung aus Oxanilsäure, ersetzen jedoch das Phosphorpentachlorid durch Thionylchlorid. Anstatt des erwarteten Produktes erhielten wir aber eine weiße, kristallinische Verbindung, die nicht schmolz und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Diese Verbindung schien uns Oxanil zu

<sup>1)</sup> B. 23, 1825 [1890].

sein, über das in der Literatur nur wenige Angaben zu finden sind. Sabanejeff und Prosin<sup>2)</sup> geben an, daß Phenyldicarbonylamin durch atmosphärischen Sauerstoff in Oxanil umgewandelt wird; da diese Autoren jedoch die Eigenschaften ihres Produktes nicht mitteilen, sind wir nicht in der Lage, zu sagen, ob das Oxanil aus Oxanilsäure und Thionylchlorid mit ihrem Produkt identisch ist oder nicht. Außer dieser Angabe haben wir Oxanil nicht mehr erwähnt gefunden.

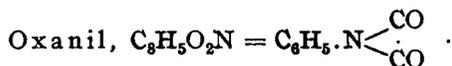
Das unerwartete Ergebnis der Reaktion mit Thionylchlorid veranlaßte uns zu ähnlichen Versuchen mit anderen Anilsäuren. Rügheimer<sup>3)</sup> gibt an, daß Phosphorpentachlorid Malonanilsäure in 2,3,4-Trichlor-chinolin überführt. Andererseits fanden wir, daß Thionylchlorid eine weiße, krystallinische Verbindung liefert, die bei 240° schmilzt. Dies ist Malonanil, das anscheinend bisher noch nicht beschrieben worden ist.

Ähnliche Versuche wurden mit den Anilsäuren der Bernstein-säure, Glutarsäure, Phthalsäure, Camphersäure und Diphen-säure ausgeführt, die sich alle gegen Thionylchlorid in der angegebenen Weise verhalten und Anile liefern. Andere Forscher haben bereits auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß Thionylchlorid primär als wasser-abspaltendes Mittel und nicht als chlorierendes Agens wirkt. Das Verhalten der Anilsäuren in Gegenwart dieses Reagens scheint diese Ansicht zu stützen. Thionylchlorid führt Monocarbonsäuren leicht in Säure-chloride über, wenn keine Möglichkeit zur Wasser-Abspaltung vorhanden ist. Bei einer Anilsäure indessen kann sich aus dem Hydroxyl der Carboxylgruppe und dem Imino-Wasserstoffatom der Anilgruppe Wasser bilden. Dies begünstigt die Bildung eines Anils vor der eines Säure-chlorids. Im allgemeinen sind Anile recht beständig und wenig reaktionsfähig, und Thionylchlorid scheint wenig, wenn nicht gar keinen Einfluß auf sie zu haben.

### Beschreibung der Versuche.

Das in den folgenden Versuchen angewandte Verfahren bestand darin, die Anilsäure in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat mit dem 8-fachen ihres Gewichtes an Thionylchlorid unter Rückfluß zu kochen. Sobald kein Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd mehr entwichen, wurde der Überschuß an Thionylchlorid durch Destillation entfernt. Hierauf wurde der Rückstand mit durch Natrium getrocknetem Petroläther oder Benzol ausgewaschen, wodurch sich noch anhaftende Spuren von Thionylchlorid entfernen ließen; dann wurde getrocknet und schließlich mit Wasser zum Sieden erhitzt, um etwa unveränderte Anilsäure zu entfernen. Das Produkt wurde dann aus einem geeigneten Lösungsmittel umkrystallisiert und endlich, wenn nötig, analysiert.

#### 1. Thionylchlorid und Oxanilsäure.



Vor dem Erwärmen scheint Thionylchlorid auf reine Oxanilsäure (Schmp. 149°) nur wenig einzuwirken. Mit dem 8-fachen Gewicht der Theorie an Reagens scheint die Oxanilsäure im wesentlichen unverändert zu bleiben,

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 404 [1902].

<sup>3)</sup> B. 17, 737 [1884].

denn etwas Gasentwicklung ist das einzige Anzeichen einer Reaktion. In dem 12-fachen Gewicht der Theorie an Reagens jedoch löst sich die Oxanilsäure auf, und allmählich scheidet sich Oxanil aus. Obwohl sie in Wasser und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, kann diese Verbindung durch Umkrystallisieren aus heißem Nitro-benzol gereinigt werden. Bei 320° schmilzt sie noch nicht.

0.1924 g Sbst.: 0.4157 g CO<sub>2</sub>, 0.0583 g H<sub>2</sub>O. — 0.1641 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 740 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 59.02, H 3.07, N 9.53. Gef. C 58.93, H 3.42, N 9.99.

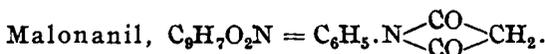
Die Möglichkeit, daß das Reaktionsprodukt ein Polymeres sei, wurde durch das Ergebnis einer Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedepunkts-Methode mit Nitrobenzol (K = 0.501) als Lösungsmittel ausgeschlossen.

0.1967 g Sbst. in 141.82 g frisch destilliertem Nitro-benzol: Δ = 0.45°.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Mol.-Gew. Ber. 147. Gef. Mol.-Gew. 154.4.

Die meisten verd. oder konz. Mineralsäuren sind sowohl in der Kälte, als in der Wärme ohne Einfluß auf Oxanil. Es löst sich indessen in heißer konz. Schwefelsäure unter Aufschäumen und unter Spaltung in Anilin, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Durch heiße Natronlauge wird es zersetzt, wobei ein an Phenylisocyanid erinnernder Geruch auftritt, das aus Oxanil unter Abspaltung von Kohlensäure entstehen kann. Mit gesättigter Bariumhydroxyd-Lösung unter Rückfluß erhitzt, geht die Verbindung in Anilin und Bariumoxalat über. Beim Erwärmen mit einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxchlorid bleibt sie unverändert. Beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohr wird Oxanil in Oxanilid und Oxamid umgewandelt und beim Kochen unter Rückfluß mit einem Überschuß von Anilin in Oxanilid.

## 2. Thionylchlorid und Malonanilsäure.



Malonanilsäure (Schmp. 132°) wird am besten nach Chattaway und Olmsted<sup>4)</sup> durch Erhitzen von Malonsäure-diäthylester mit Anilin hergestellt. Thionylchlorid wirkt schon in der Kälte ziemlich heftig auf diese Säure ein, mehr noch beim Erhitzen. Die Malonanilsäure löst sich dabei völlig. Das Reaktionsprodukt besteht aus hellgelben Krystallen, die in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bildet Malonanil kleine weiße Krystalle, die bei 249° (unkorr.) schmelzen.

0.1186 g Sbst.: 0.2912 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O. — 0.1057 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 742.6 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.70. Gef. C 66.96, H 4.54, N 8.71.

Konz. Salpetersäure oder Salzsäure scheinen keinen Einfluß auf Malonanil zu haben. Heiße konz. Schwefelsäure dagegen löst die Verbindung unter Aufschäumen und Zersetzung in Anilin, Kohlendioxyd und Essigsäure. Beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im geschlossenen Rohr wird Malonanil in Malonanilid und Malonamid übergeführt. Durch Kochen mit Natronlauge zersetzt sich die Verbindung in Anilin und Natriummalonat.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 97, 939.

### 3. Thionylchlorid und Succinanilsäure.

Die beste Methode zur Darstellung von Succinanilsäure ist die von Anschütz<sup>6)</sup>. Das hierzu nötige Bernsteinsäure-anhydrid wurde in praktisch quantitativer Ausbeute durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Thionylchlorid unter Rückfluß gewonnen. Beim Zusatz von Thionylchlorid zur Succinanilsäure tritt schon in der Kälte eine äußerst heftige Reaktion ein, doch löst sich die Säure erst vollständig, wenn das Gemisch erwärmt wird. Es scheint etwas Zersetzung stattzufinden, denn das Produkt ist immer mit einem bräunlichgrünen Harz bedeckt. Succinanil kann leicht von letzterem getrennt und mittels kochenden Wassers gereinigt werden. Das auf diese Weise hergestellte Produkt schmilzt bei 156°; dies ist der für Succinanil angegebene Schmp. Erhitzen mit alkohol. Ammoniak führt die Verbindung in Succinphenylamid, Schmp. 181°, über.

### 4. Thionylchlorid und Glutaranilsäure.

Thionylchlorid wirkt bereits in der Kälte sehr heftig auf reine Glutaranilsäure (Schmp. 126—127°) ein. Die Säure löst sich sofort, und die Lösung nimmt eine orangegelbe Färbung an. Das gelbe Reaktionsprodukt kann in Gestalt kleiner, weißer Krystalle mittels Acetons oder Äthylacetats erhalten werden. Diese für das Anil gehaltene Verbindung ist unlöslich in Wasser und den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln.

0.3069 g Subst.: 20.2 ccm N (19°, 738.7 mm).

$[C_{11}H_{11}O_3N]_n$ . Ber. N 7.40. Gef. N 7.47.

Böttker<sup>6)</sup> erhielt Glutaranil (Schmp. 144—145°) durch direkte Einwirkung von Anilin auf Glutarsäure. Das Anil jedoch, das durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Glutaranilsäure erhalten wird, schmilzt auch bei 320° noch nicht. Wir wiederholten die Versuche Böttkers und gewannen dabei die von ihm beschriebene Verbindung. Unser Produkt indessen, das zwar dieselbe Zusammensetzung hat wie Glutaranil, ist ein ganz anderer Körper. Vielleicht ist es ein Polymeres des Böttkerschen Glutaranils, da Anile von substituierten Glutarsäuren, wie Auwers<sup>7)</sup> festgestellt hat, in polymeren Formen vorkommen können.

### 5. Thionylchlorid und Phthalanilsäure.

Reine Phthalanilsäure (Schmp. 158°), die nach der Methode von Tingle und Cram<sup>8)</sup> hergestellt wurde, wird von Thionylchlorid schon in der Kälte ziemlich heftig angegriffen und löst sich vollständig beim Sieden unter Rückfluß. Das weiße Reaktionsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, weiße Nadeln (Schmp. 203°) und ist in jeder Hinsicht identisch mit Phthalanil.

### 6. Thionylchlorid und Campheranilsäure.

Auch Campheranilsäure wird von Thionylchlorid bereits in der Kälte heftig angegriffen. Der hellgelbe Niederschlag wird nach dem Umlösen aus Petroläther in Form weißer Krystalle vom Schmp. 116° erhalten und ist in jeder Beziehung identisch mit Campheranil.

<sup>6)</sup> B. 20, 3214 [1887].

<sup>6)</sup> E. Böttker, Inaug.-Dissertat., Leipzig 1891, S. 15.

<sup>7)</sup> A. 292, 194.

<sup>8)</sup> Amer. chem. Journ. 37, 596.

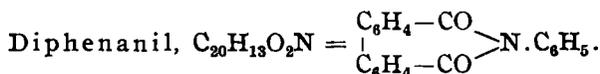
7. Thionylchlorid und Diphenanilsäure,  
HOOC.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Säure wurde durch gesondertes Auflösen von äquivalenten Mengen Diphenensäure-anhydrid und Anilin in Benzol und darauffolgendes Vermischen der beiden Lösungen hergestellt; sie fiel dann als Niederschlag aus und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 176°.

0.3514 g Sbst.: 0.9790 g CO<sub>2</sub>, 0.1616 g H<sub>2</sub>O. — 0.7156 g Sbst.: 28 ccm N (18.5°, 751.5 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.71, H 4.73, N 4.41. Gef. C 75.63, H 5.14, N 4.44.

Bei langsamem Verdunsten ihrer alkohol. Lösung wird Diphenanilsäure in Form von derben, weißen, rechtwinkligen Krystallen erhalten. Sie ist löslich in Essigester, Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser oder Benzol.



Reine Diphenanilsäure (Schmp. 176°) löst sich in der Kälte in Thionylchlorid, aber offenbar findet vor dem Erwärmen des Gemisches keine Reaktion statt, die auch dann noch sehr gelinde verläuft. Der farblose Rückstand wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmp. 199° erhalten.

0.2486 g Sbst.: 0.7257 g CO<sub>2</sub>, 0.1057 g H<sub>2</sub>O. — 0.4479 g Sbst.: 18.5 ccm N (17°, 742.6 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 80.27, H 4.35, N 4.68. Gef. C 79.63, H 4.75, N 4.66.

Diphenanil wird von heißer konz. Salpetersäure oder Salzsäure nicht angegriffen, von heißer konz. Schwefelsäure jedoch wird es in Anilin und Diphenensäure gespalten. Es ist löslich in Aceton, unlöslich in Äthylacetat oder Wasser.

3. **F. G. Fischer, L. Ertel und K. Löwenberg:**  
**Über 2-Methyl-buten-(2)-al-(4).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 14. November 1930.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Phytol<sup>1)</sup> beschäftigen wir uns mit Aufbau-Reaktionen terpen-artiger Substanzen mit offener und geschlossener Kette. Kennzeichnend für alle Naturstoffe dieser Gruppe ist bekanntlich die strenge Gesetzmäßigkeit in der Lage der verzweigten Methyle und der Doppelbindungen (oder des Ringschlusses), die formal durch Aufbau aus ihrem hypothetischen Baustein Isopren (I) erklärlich wird. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß der Kohlenwasserstoff tatsächlicher Baustein bei ihrer Synthese in der Zelle ist; verständlicher erschiene ihre Bildung aus entsprechend konstituierten, reaktionsfähigen Hydroxyl- oder Carbonyl-Verbindungen<sup>2)</sup>. Jedenfalls lassen die Kondensations-Reaktionen solcher Substanzen auch in vitro mannigfaltigere Ergeb-

1) F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 464, 69 [1928], 475, 184 [1929].

2) vgl. z. B.: O. Aschan, Chem.-Ztg. 49, 689 [1925].