

## 188. W. H. Warren und F. E. Wilson: Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige Anilide, Harnstoffe und Urethane.

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

(Eingegangen am 13. April 1935.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir über Reaktionen zwischen Thionylchlorid und Anil-säuren berichtet, bei denen Anile gebildet wurden. Diese Arbeiten sind jetzt unter Verwendung von Aniliden, Harnstoffen und Urethanen fortgesetzt worden. In einigen Punkten haben die neueren Versuche von den früheren abweichende Resultate ergeben.

In einem Überblick über die mit Thionylchlorid erhaltenen Ergebnisse erwähnt Silberrad<sup>2)</sup>, daß dieses Reagens auf sieben verschiedene Weisen wirken kann, nämlich: 1. Es ersetzt verschiedene Gruppen, wie OH, SH, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, auch Wasserstoff oder Sauerstoff durch Chlor; 2. es führt Schwefel, allein oder in Verbindung mit Sauerstoff als Thionylgruppe (SO), ein; 3. es spaltet Wasser ab, 4. es wirkt dehydrierend; 5. es bewirkt im vorigen nicht einbegriffene Kondensationen; 6. es wirkt katalytisch und 7. schließlich veranlaßt es gemischte Reaktionen.

Unter diese gemischten Reaktionen fallen die in dieser Arbeit beschriebenen, nämlich: Abspaltung von Ammoniak aus Harnstoff unter Bildung von Biuret; 2. Abspaltung von Ameisensäure aus Formanilid unter Bildung von *N, N'*-Diphenyl-formamidin und von Benzoesäure aus Benzanilid unter Bildung von *N, N'*-Diphenyl-benzamidin; 3. Abspaltung von Alkohol aus Urethan unter Bildung von Allophansäure-äthylester und aus Phenyl-urethan unter Bildung von Diphenyl-di-isocyanat.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilide.

1) Formanilid: Thionylchlorid (1 Mol.) wirkt heftig auf Formanilid (0.2 Mol.) ein und löst es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt und dann der Überschuß des Thionylchlorids abdestilliert. Aus dem zähen gelben Rückstand konnte nichts Bestimmtes isoliert werden. Blieb jedoch die Lösung 5 Tage bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen und wurde dann der Überschuß an Thionylchlorid im Vakuum (30°) abdestilliert, so krystallisierte das in Wasser lösliche Produkt aus Aceton in farblosen Nadeln und zersetzte sich bei 220°. Diese in ziemlich guter Ausbeute erhaltene Verbindung ist *N, N'*-Diphenyl-formamidin-Hydrochlorid: 2 H.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + SOCl<sub>2</sub> = HC(:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, HCl + HCl + SO<sub>2</sub> + CO. Die freie Base (Schmp. 135°) wurde durch Natronlauge ausgefällt und ergab bei der Analyse:

0.074 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14.28. Gef. N 14.37.

Wallach<sup>3)</sup> hat dasselbe Produkt aus Formanilid mit Phosphorpentachlorid erhalten.

<sup>1)</sup> B. **64**, 26 [1931].

<sup>2)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. **45** (Chem. and Ind. Rev. **4**), 36, 55 [1926].

<sup>3)</sup> A. **214**, 233 [1883].

2) Acetanilid: Thionylchlorid (1 Mol.) wirkt heftig auf Acetanilid (0.2 Mol.) ein, dessen Färbung es unter Schwefelwasserstoff- und Chlorwasserstoff-Entwicklung verändert, ohne es zu lösen; völlige Lösung erfolgte, als das Gemisch unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt wurde, doch konnte der gelbe Rückstand nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids nicht soweit gereinigt werden, daß er entscheidende Analysen-Resultate lieferte. Der Luft ausgesetzt, entwickelte dieses Produkt einen starken Phenyl-isonitril-Geruch, der beim Behandeln der Verbindung mit Wasser oder Natronlauge noch ausgesprochener wurde. Die gelben Krystalle, die Chlor, aber nur Spuren von Schwefel enthielten, begannen bei 135° zu erweichen und zersetzten sich bei 150°. Das Resultat war dasselbe, wenn Acetanilid eine Woche bei Zimmer-Temperatur mit Thionylchlorid sich selbst überlassen blieb.

Wir haben keine früheren Angaben über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Acetanilid gefunden, doch ist die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid beschrieben worden. Die Resultate sind indessen widersprechend und wenig befriedigend. Wallach<sup>4)</sup> erhielt zuerst  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , das aber nicht isoliert werden konnte, da die Verbindung Chlorwasserstoff abgab unter Bildung des sehr unbeständigen  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Schmp. unterhalb 50°). Letzteres ging bei vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmp. in das Hydrochlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , HCl über; die zugehörige freie Base schmolz bei 116—117° und zersetzte sich oberhalb 125°. Andererseits hat Michael<sup>5)</sup> citronengelbe Nadeln (Schmp. 227—229°) einer Verbindung von der Formel  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_7$  erhalten, über deren Struktur er aber nichts aussagt. Im Beilstein-Handbuch<sup>6)</sup> ist diese Formel mit einem Fragezeichen versehen. Von den beiden Deutungen der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Acetanilid ist erstere die wahrscheinlichere. Die Analysen des Produktes aus Acetanilid und Thionylchlorid ließen keine bestimmten Schlüsse zu und stimmten keineswegs mit den Resultaten überein, die Verbindungen der von Wallach und Michael vorgeschlagenen Formeln ergeben müßten. Außerdem lag kein Beweis vor, daß Acetanilid, wie nach dem Verhalten von Formanilid zu erwarten gewesen wäre, *N, N'*-Diphenyl-acetamidin (Schmp. 131—132°) ergeben hätte.

3) Benzanilid: Innerhalb 24 Stdn. löste Thionylchlorid (1 Mol.) das Benzanilid (0.2 Mol.) bei Zimmer-Temperatur vollständig auf. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade unter Rückfluß bis zum Aufhören der Schwefeldioxyd- und Chlorwasserstoff-Entwicklung und Abdestillieren des Thionylchlorid-Überschusses wurde eine schwere Flüssigkeit erhalten, die nicht krystallisierte. Durch Petroläther wurde *N, N'*-Diphenyl-benzamidin-Hydrochlorid ausgefällt, das aus Alkohol in farblosen Blättchen erhalten wurde:  $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ . Die freie Base (Schmp. 144°) wurde durch Natronlauge ausgefällt.

0.0894 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 759.7 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. N 10.29. Gef. N 10.20.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzanilid war noch nicht beschrieben, doch gibt Wallach<sup>7)</sup> an, daß Phosphor-pentachlorid Benzanilid

<sup>4)</sup> A. 184, 86 [1877].

<sup>5)</sup> Amer. chem. Journ. 9, 217 [1887].

<sup>6)</sup> 4. Aufl., Bd. XII, S. 240.

<sup>7)</sup> A. 184, 79 [1877].

in  $C_6H_5 \cdot C(Cl)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  überführt, das unter Chlorwasserstoff-Abgabe  $C_6H_5 \cdot C(Cl) : N \cdot C_6H_5$  liefert.

### B. Einwirkung von Thionylchlorid auf Harnstoffe.

Die beiden von uns gewählten Harnstoffe waren Harnstoff selbst und *symm.* Diphenyl-harnstoff. Anstatt der Wasser-Abspaltung aus Harnstoff und seiner Überführung in Cyanamid, wie Moureu<sup>8)</sup> angibt, fanden wir, daß Thionylchlorid in diesem Fall Ammoniak entzieht und Biuret ergibt. Die chemische Natur des aus Diphenyl-harnstoff erhaltenen Produktes ist nicht bestimmt worden.

1) Harnstoff: In der Kälte verläuft die Einwirkung von Thionylchlorid (1 Mol.) auf Harnstoff (0.2 Mol.) nicht heftig. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, bis die Schwefeldioxyd- und Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte. Farblose Krystalle, die in den Kühler übergingen, erwiesen sich als Ammoniumchlorid. Der nach dem Abdestillieren des Thionylchlorid-Überschusses bleibende, farblose Rückstand wurde aus Alkohol umgelöst und schmolz bei 191°. Mit verd. Kupfersulfat-Lösung und Natronlauge gab er eine deutliche Biuret-Reaktion. Da der Prozent-Gehalt an Stickstoff dauernd zu niedrig war, wurde das Produkt über seine Kaliumverbindung gereinigt. Das bei der Zersetzung dieser Verbindung mit Säure erhaltene Biuret schmolz bei 189.5°, gab deutlich die Biuret-Probe und wies einen höheren Stickstoff-Gehalt auf als das Rohprodukt.

0.0417 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 740 mm).

$C_2H_5O_2N_3$ . Ber. N 40.77. Gef. N 40.43.

Möglicherweise hatte sich neben Biuret etwas Cyanursäure gebildet, sie wurde aber nicht gefunden. So weit wir dies nachweisen konnten, war Biuret das einzige Reaktionsprodukt aus Harnstoff und Thionylchlorid. Obwohl Moureu annahm, daß dieses Produkt Cyanamid war, hat er es weder isoliert, noch analysiert. Er begründete seine Annahme lediglich durch Proben mit Schwermetall-Salzen. Wir wiederholten diese Versuche mit unserem Produkt, fanden aber kein Anzeichen für die Gegenwart von Cyanamid. Auch Abänderungen der experimentellen Bedingungen ergaben nichts anderes als Biuret.

2) *symm.* Diphenyl-harnstoff: Nach mehrtägiger Einwirkung von Thionylchlorid (1 Mol.) bei Zimmer-Temperatur löste sich der Diphenyl-harnstoff (0.2 Mol.) langsam unter Entweichen von sehr wenig Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Scheinbar entsteht dasselbe Reaktionsprodukt, wenn das Gemisch erhitzt wird. Nach Entfernung des Thionylchlorid-Überschusses fällt Zusatz von Petroläther eine farblose, amorphe Masse, die vollkommen unlöslich in organischen Lösungsmitteln war. In etwas Wasser enthaltendem Aceton löste sie sich zwar, doch hinterblieb beim Einengen nur ein bräunliches Harz. Bei etwa 220° schmolz die Substanz unter Zersetzung; die Analysen waren nicht entscheidend. Daß Anilin unter Bildung von Triphenyl-biuret (Schmp. 147°) oder Triphenyl-isocyanurat (Schmp. 274—275°) abgespalten worden war, ließ sich weder durch den Schmp., noch durch die Analyse bestätigen.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 11, 1068 [1894].

## C. Einwirkung von Thionylchlorid auf Urethane.

Wir wählten 2 Urethane: das Urethan selbst und das Phenyl-urethan. Aus 2 Mol. dieser Verbindungen spaltete Thionylchlorid beim Urethan 1 Mol. Alkohol unter Bildung von Allophansäure-äthylester und beim Phenyl-urethan 2 Mol. Alkohol ab unter Bildung von Diphenyl-di-isocyanat.

1) Urethan: Innerhalb von 20 Min. hatte Thionylchlorid (1 Mol.) Urethan (0.2 Mol.) unter Absorption von Wärme vollständig gelöst. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß setzte diese Lösung beim Erkalten Krystalle ab. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolz die Verbindung bei 188° und war in jeder Hinsicht mit Allophansäure-äthylester identisch:  $2\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ . Diese Verbindung ist bei dem gleichen Versuch schon von Schroeter und Lewinski<sup>9)</sup> gewonnen worden.

2) Phenyl-urethan: Schroeter und Lewinski haben auch Phenyl-urethan mit Thionylchlorid behandelt; beim Erhitzen des Gemisches erhielten sie eine schwarze, teerige Masse, aus der sie nichts Definierbares isolieren konnten. Unter diesen Bedingungen erhielten wir dasselbe Resultat, in der Kälte aber konnten wir ein definierbares, krystallines Produkt fassen, das frei von Teer war. Thionylchlorid (1 Mol.) löst Phenyl-urethan (0.2 Mol.) unter merklicher Wärme-Absorption. Bei 3-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur erfolgte eine langsame Gas-Entwicklung und allmähliche Abscheidung von Krystallen. Nach einer Woche war die Krystallisation beendet. Das Produkt erwies sich als Diphenyl-di-isocyanat:  $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{SOCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : (\text{CO})_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl} + 2\text{SO}_2 + 2\text{HCl}$ . Der Thionylchlorid-Überschuß wurde durch Filtrieren entfernt; der aus Alkohol umgelöste, krystalline Rückstand schmolz bei 175° und ergab bei der Analyse:

0.1038 g Subst.: 10.8 ccm N (17°, 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 11.76. Gef. N 11.95.

Nach dieser Methode wird das Diphenyl-di-isocyanat mit ungefähr 70% Ausbeute erhalten.

### 189. Gilm Kamai: Zur Frage nach der Stereochemie des dreiwertigen Arsens (I. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts zu Kasan.]

(Eingegangen am 20. März 1935.)

Trotz zahlreicher Versuche verschiedener Forscher ist es bisher noch nicht gelungen, optisch-aktive Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs vom Typus Nabc darzustellen. Dies läßt sich entweder dadurch erklären, daß die 3 Substituenten in einer Ebene liegen, oder daß deren eventuelle 3-dimensionale räumliche Anordnung instabil ist und nicht auf eine für die Isolierung optischer Verbindungen genügende Dauer erhalten werden kann.

J. Meisenheimer<sup>1)</sup> erklärt diese Unmöglichkeit der Isolierung der optischen Antipoden durch die Instabilität der Gleichgewichtslage. Seine Spaltungs-Versuche mit verschiedenartigen Verbindungen, wie *N*-Phenyl-*N*-*p*-tolyl-anthranilsäure oder *N*-Phenyl-*N*- $\alpha$ -naphthyl-anthranilsäure, und aktiven Basen sind resultatlos geblieben.

<sup>9)</sup> B. 26, 2171 [1893].

<sup>1)</sup> J. Meisenheimer, B. 57, 1747 [1924].