

## 156. Azizur Rahman und M. O. Farooq: Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Carbonsäureaniliden und *N*-substituierten Succinimiden\*)

[Aus den Chemischen Laboratorien der Muslim-Universität in Aligarh, Indien]  
(Eingegangen am 12. Juni 1953)

Es wird eine neue Methode beschrieben, die in einer Stufe die Darstellung von Carbonsäureaniliden aus Carbonsäuren und *symm.* Diphenylharnstoff ermöglicht. Aus Bernsteinsäure sowie aus Bernsteinsäureanhydrid entsteht unter diesen Bedingungen *N*-Phenyl-succinimid. Aus Bernsteinsäureanhydrid und monosubstituierten Harnstoffen wurden *N*-substituierte Succinimide erhalten.

Vor einigen Jahren haben E. Cherbuliez und F. Landolt<sup>1)</sup> eine neue Methode zur Darstellung von Carbonsäureamiden aus Carbonsäuren und Harnstoff beschrieben, über deren Anwendung auf eine Anzahl von Carbonsäuren wir in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> berichtet haben. Wir haben dieses Verfahren jetzt auf die Darstellung von Carbonsäureaniliden aus Carbonsäuren und *symm.* Diphenylharnstoff übertragen.

Man führt die Umsetzung durch Erhitzen einer äquimolaren innigen Mischung von Carbonsäuren und *symm.* Diphenylharnstoff durch, wobei die Reaktion unter Kohlendioxyd-Entwicklung abläuft. Nach dem Abtrennen des gebildeten Anilins werden die Anilide in beinahe allen Fällen in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Mit Bernsteinsäure und der 1- oder 2-molaren Menge Diphenylharnstoff erhielt man nach der beschriebenen Methode nur eine Verbindung vom Schmp. 155°, die sich als *N*-Phenyl-succinimid (Succinil) erwies.

Bei Anwendung der 1-molaren Menge Diphenylharnstoff muß also zuerst das Monoanilid der Bernsteinsäure entstanden sein, das dann unter Wasser-Abspaltung in Succinil übergeht; dies entspricht völlig dem Übergang von Bernsteinsäure-monoamid in Succinil beim Erhitzen auf 200°.

*N*-Phenyl-succinimid bildet sich auch neben Kohlendioxyd und Ammoniak bzw. Anilin aus Bernsteinsäureanhydrid und Phenylharnstoff bzw. Diphenylharnstoff unter den für die Darstellung der Anilide angegebenen Reaktionsbedingungen.

Die Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid mit substituierten Harnstoffen stellt eine neue bequeme Methode dar, die es gestattet, durch einstündiges Erhitzen der Reaktionskomponenten auf 175–200° *N*-substituierte Succinimide zu gewinnen.

Wir haben nach dieser Methode außer *N*-Phenyl-succinimid noch Succinimid, *N*- $\beta$ -Naphthyl-succinimid und *N*-*p*-Tolyl-succinimid dargestellt. Diese Verbindungen sind schon früher von G. Koller<sup>3)</sup> aus Bernsteinsäureanhydrid und den entsprechenden Aminen bzw. von K. Auwers<sup>4)</sup> durch Erhitzen der entsprechenden Bernsteinsäuremonoamide dargestellt worden.

Die Autoren danken ihrem Kollegen, Hrn. Dr. M. A. Aziz, für sein großes Interesse und Hrn. A. N. A. Pillai für seine experimentelle Unterstützung.

\*) Die vorliegende Arbeit wurde teilweise (Darstellung der Carbonsäureanilide) auf dem 22. Jahrestreffen der National Academy of Sciences, India, 1953, in Aligarh vorgelesen.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 29, 1438 [1946].

<sup>2)</sup> Current Sci. 21, 338 [1952].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1598 [1904].

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 292, 190 [1890].

## Beschreibung der Versuche

## Darstellung der Carbonsäureanilide

Eine innige Mischung äquimolekularer Mengen Carbonsäure und *symm.* Diphenylharnstoff wird in einem Giesler-Kolben auf dem Ölbad langsam erhitzt. Bei ungefähr 200–205° Badtemp. beginnt das Gemisch nach etwa 20–30 Min. aufzuschäumen; das Schäumen hört nach einer weiteren halben Stunde bei etwa 210–220° auf; die Umsetzung ist dann beendet. Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen, nimmt in Äther auf, schüttelt den Äther zur Abtrennung gebildeten Anilins zweimal mit einem geringen Überschuß 6-proz. Salzsäure durch und wäscht mit Wasser. Nach Abdampfen des über Calciumchlorid getrockneten Äthers bleibt das rohe Anilid zurück.

Bei der Darstellung des  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure-anilids und des Adipinsäure-dianilids wurde das Anilin mit Äther aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst; die in Äther schwer löslichen Anilide bleiben zurück.

Die Ausbeute an rohem Anilid ist, wie aus der Tafel I hervorgeht, in fast allen mit 1–3 g Säure durchgeführten Versuchen nahezu quantitativ. Durch Umkristallisieren aus Benzol oder verd. Alkohol (A-Kohle) erhält man die Anilide in reiner Form; sie wurden durch den Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit authentischen, aus Carbonsäurechlorid und Anilin dargestellten Präparaten sowie durch ihre Verseifungsprodukte identifiziert.

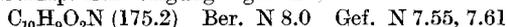
Tafel I. Carbonsäureanilide aus Carbonsäuren und *symm.* Diphenylharnstoff

Eingesetzte Carbonsäure	Ausb. an rohem Anilid, % d.Th.	Schmp. des reinen Anilids
Essigsäure .....	72	115–116°
Phenyllessigsäure .....	95	117–118°
Diphenyllessigsäure .....	85	181–182°
Propionsäure .....	87	103°
$\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure .....	93	176–177°
Buttersäure .....	92	90–91°
Isovaleriansäure .....	84	111–112°
Adipinsäure .....	86	241–242°
Benzoesäure .....	90	162–163°

Umsetzung von Bernsteinsäure mit *symm.* Diphenylharnstoff

Die Mischung von 1.18 g (0.01 Mol) Bernsteinsäure und 4.22 g (0.02 Mol) *symm.* Diphenylharnstoff wurde wie in den vorstehenden Versuchen erhitzt, wobei das Gemisch bei etwa 195° schmolz und die Gas-Entwicklung begann. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und zur Abtrennung des Anilins mit wenig Äther durchgerieben. Der ätherunlösliche Rückstand wog 3.5 g und schmolz unscharf bei 140–145°.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden als 1. Fraktion 2 g unveränderten Diphenylharnstoffs vom Schmp. 240–241° erhalten. Durch Eindampfen der alkohol. Mutterlauge wurden 1.5 g farbloser Nadeln gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol (A-Kohle) bei 155° schmolzen und mit nach K. Auwers<sup>4)</sup> dargestelltem *N*-Phenylsuccinimid keine Schmp.-Erniedrigung ergaben.



Bei Anwendung von nur 0.01 Mol *symm.* Diphenylharnstoff wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen 1.5 g (85% d.Th.) rohes *N*-Phenylsuccinimid erhalten.

## Umsetzungen von Bernsteinsäureanhydrid

a) mit Phenylharnstoff: Die Mischung von 2.0 g (0.02 Mol) Bernsteinsäureanhydrid und 2.72 g (0.02 Mol) Phenylharnstoff wurde, wie oben beschrieben, langsam erhitzt. Nach ungefähr 15 Min. bei etwa 120° schmolz die Masse, und die Gas-Ent-

wicklung setzte ein; sie läßt nach insgesamt  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 180° nach. Der Versuch wurde abgebrochen und das *N*-Phenyl-succinimid (2.7 g entspr. 77% d.Th.) aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 154–155°.

b) mit Harnstoff: Der gleiche Versuch mit 1.2 g (0.02 Mol) Harnstoff lieferte 1.8 g (etwa 95% d.Th.) Succinimid vom Schmp. 125–126° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol.

c) mit  $\beta$ -Naphthyl-harnstoff: 1.0 g Bernsteinsäureanhydrid und 1.86 g  $\beta$ -Naphthyl-harnstoff gaben 1.65 g (73% d.Th.) Rohprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 183° schmolz und keine Schmp.-Erniedrigung mit nach K. Auwers<sup>4)</sup> dargestelltem *N*- $\beta$ -Naphthyl-succinimid zeigte.

$C_{14}H_{11}O_2N$  (225.2) Ber. N 6.22 Gef. N 5.77, 5.89

d) mit *p*-Tolyl-harnstoff: 1.0 g Bernsteinsäureanhydrid und 1.5 g *p*-Tolyl-harnstoff lieferten 1.35 g (71% d.Th.) Rohprodukt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 150–151°; keine Schmp.-Erniedrigung mit authentischem *N*-*p*-Tolyl-succinimid<sup>4)</sup>.

$C_{11}H_{11}O_2N$  (184.2) Ber. N 7.41 Gef. N 7.12, 6.97

## 157. Hermann Richtzenhain und Siv Lidman Safwat: Über die Einwirkung von Ameisensäure auf acetylierte Zucker (vorläufige Mitteil.)

[Aus der holzchemischen Abteilung der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm]  
(Eingegangen am 19. Juni 1953)

Peracetylierte Mono- und Disaccharide reagieren mit Ameisensäure nur dann, wenn sie eine  $\beta$ -glykosidisch gebundene Acetylgruppe enthalten. Aus  $\beta$ -Pentaacetylglucose wurde u.a. eine Formyl-tetraacetylglucose isoliert. Die aus  $\beta$ -Tetraacetylxylose und  $\beta$ -Oktaacetylcellobiose isolierten Verbindungen sind vermutlich ebenfalls Formyl-Verbindungen. Aus  $\beta$ -Oktaacetylmaltose wurde Heptaacetylmaltose erhalten.

Nach K. Freudenberg und Mitarbb. werden methylierte Polysaccharide<sup>1)</sup> wie Methylcellulose und Methylstärke oder auch methyliertes Holz<sup>2)</sup> bei gewöhnlicher Temperatur durch Ameisensäure in Gegenwart von Acetylchlorid abgebaut. Bei eigenen Versuchen, den Kohlenhydratanteil des methylierten Holzes zu lösen, wurde gefunden, daß Ameisensäure auch ohne Zusatz von Säurechloriden ein beträchtliches Abbauvermögen für methylierte Polysaccharide oder methyliertes Holz besitzt. Diese Versuche, über welche an anderer Stelle berichtet werden soll, ließen es wünschenswert erscheinen, die Reaktion der Ameisensäure an einfachen methylierten und acetylierten Zucker-Derivaten zu untersuchen. Über eine hierbei gemachte Beobachtung, deren Bearbeitung noch nicht abgeschlossen ist, soll vorläufig kurz berichtet werden.

Während acetylierte Polysaccharide nach K. Freudenberg und Mitarbb.<sup>1)</sup> mit Ameisensäure in Gegenwart von Acetylchlorid nicht reagieren oder zumindest nicht abgebaut werden, reagieren peracetylierte Mono- und Disaccharide – nur solche wurden bisher untersucht – schon bei Zimmertemperatur zum Teil recht schnell mit Ameisensäure ohne jeglichen Zusatz von Säurechlorid. Eine derartige Reaktion der Ameisensäure ist zwar bei freien Zuckern

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1694 [1942].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 83, 530 [1950].