

FRANZ EFFENBERGER und ROLF GLEITER

Die Friedel-Crafts-Reaktion von Isocyanaten mit Benzolderivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 24. September 1963)

Aryl- und Alkylisocyanate reagieren mit Benzolderivaten unter Friedel-Crafts-Bedingungen zu *N*-substituierten Benzoesäureamiden. Auch die wenig reaktionsfähigen Halogenbenzole sind der Umsetzung zugänglich.

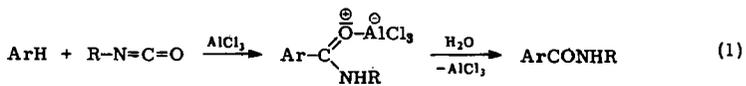
R. LEUCKART¹⁾ berichtete im Jahre 1885 über die Umsetzung von Phenylisocyanat mit Aromaten in Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei er Anilide erhielt. Als Aromaten wurden Benzol, Naphthalin, Thiophen sowie einige Methyl-derivate dieser Verbindungen mit Erfolg eingesetzt, während mit weniger reaktionsfähigen Aromaten, wie z. B. Chlorbenzol, keine Reaktion erfolgte. Erstaunlicherweise wurde diese Synthese von Aniliden in der Folgezeit kaum mehr beachtet, obwohl sie in präparativer Hinsicht gegenüber den bekannten und gebräuchlichen Methoden große Vorteile bietet.

P. KRISHNAMURTI²⁾ konnte durch Verwendung von Zirkontetrachlorid als Katalysator auch Chlorbenzol mit Phenylisocyanat zur Reaktion bringen, auf Grund des stark vom Literaturwert abweichenden Schmelzpunktes des beschriebenen Anilids muß man jedoch annehmen, daß die Reaktion nicht vollständig in der gewünschten Weise abgelaufen war.

In jüngerer Zeit wurden von zwei amerikanischen Arbeitsgruppen Isocyanate unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit Ferrocen umgesetzt^{3,4)}.

Bei eigenen Untersuchungen über die Additionsfähigkeit von Isocyanaten⁵⁾ an Doppelbindungssysteme interessierten uns ganz allgemein die Additionsmöglichkeiten an aromatische Systeme. Da R. LEUCKART keinerlei Angaben über die erzielten Ausbeuten macht, aliphatische Isocyanate nicht eingesetzt worden waren und der von R. LEUCKART vorgeschlagene Mechanismus mit unseren Vorstellungen nicht übereinstimmt, führten wir eine systematische Bearbeitung dieser Reaktion durch.

Die Friedel-Crafts-Reaktion der Isocyanate mit Aromaten läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Als aromatisches System verwendeten wir nur das Benzol und einige seiner Derivate. Entgegen früheren Angaben¹⁾ erhielten wir auch mit Chlorbenzol und Phenylisocyanat sehr gute Ausbeuten an Anilid. Bezüglich der eingesetzten Aromaten ergab sich folgende Reihe mit abnehmender Reaktionsfähigkeit:

Anisol \approx Mesitylen $>$ Toluol $>$ Benzol \approx Fluorbenzol $>$ Chlorbenzol $>$ *m*-Dichlorbenzol.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 873 [1885]; J. prakt. Chem. (2) 41, 306 [1890].

²⁾ J. Madras Univ. 1928, 4 Seiten Sep., zit. nach C. 1929 I, 2156.

³⁾ N. WELIKY und E. S. GOULD, J. Amer. chem. Soc. 79, 2742 [1957].

⁴⁾ M. RAUSCH, P. SHAW, D. MAYO und A. M. LOVELACE, J. org. Chemistry 23, 505 [1958].

⁵⁾ F. EFFENBERGER und R. GLEITER, Angew. Chem. 75, 450 [1963].

Mit Alkylisocyanaten erfolgt die Komplexbildung mit Aluminiumchlorid unter größerer Wärmetönung als mit Arylisocyanaten, die Reaktionsfähigkeit der Alkylisocyanat/ AlCl_3 -Komplexe ist jedoch deutlich geringer als die der aromatischen Isocyanate. Auch Diisocyanate konnten wir mit Benzolderivaten zu Bisaniiden umsetzen.

Die Isocyanat/ AlCl_3 -Komplexe zeigten folgende Abstufung der Reaktionsfähigkeit:

p-Chlor-phenylisocyanat > Phenylisocyanat > Alkylisocyanat.

p-Tolylsulfonylisocyanat ist noch reaktionsfähiger als das *p*-Chlor-phenylisocyanat, zeigt jedoch nicht immer den in Gleichung (1) angeführten Reaktionsverlauf und wird deshalb gesondert beschrieben.

Der Schmelzpunkt der Rohprodukte weist darauf hin, daß jeweils ausschließlich das *p*-Substitutionsprodukt entstanden sein muß. Lediglich bei der Umsetzung mit Toluol erscheint es nach Lage des Rohschmelzpunktes nicht ausgeschlossen, daß auch Spuren der *o*- bzw. *m*-substituierten Verbindung entstanden sein könnten. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man jedoch ohne merkliche Substanzverluste das reine *p*-Substitutionsprodukt. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von H. C. BROWN⁶⁾ überein, der bei der Friedel-Crafts-Acetylierung von Anisol und Fluorbenzol zu 100% die *p*-Acetyl-Verbindung erhielt, mit Toluol dagegen noch 1.17% *o*- und 1.25% *m*-Acetyl-Verbindung gaschromatographisch nachweisen konnte.

REAKTION MIT ALKYLISOCYANATEN

Wegen der geringeren Reaktionsfähigkeit der Alkylisocyanate sind nur Aromaten, deren Reaktionsfähigkeit gleich oder größer als die des *m*-Chlor-toluols ist, der Umsetzung zugänglich (Tab. 1).

Tab. 1. *N*-Substituierte Säureamide aus Alkylisocyanaten und Benzolderivaten

Nr.	-isocyanat	Benzolderivat	Reakt.-temp. (°C)	Rohausb. an <i>N</i> -substit. Amid (% d.Th.)	Schmp. (°C)		Lit.
					Rohprod.	Reinprod.	
1	Äthyl-	Mesitylen	20	97.5	116–118	118–119	
2		Toluol	50	96	92–93		90 ⁷⁾
3		Benzol	60	64.8	52–57	66–68	69–70 ⁷⁾
4		<i>m</i> -Chlor-toluol	60	57	108–110	118–119	
5		Fluorbenzol	50		keine kristallinen Produkte		
6		Chlorbenzol	50				
7	Cyclohexyl-	Anisol	20	98	157–160	162–163	
8		Toluol	20	96	150–153	155	
9		Fluorbenzol	84	14.8	150–165	170–171	
10	Hexamethylen-diisocyanat	Mesitylen	20	91	170–184	183–185	
11		Toluol	50	98	178–183	191	

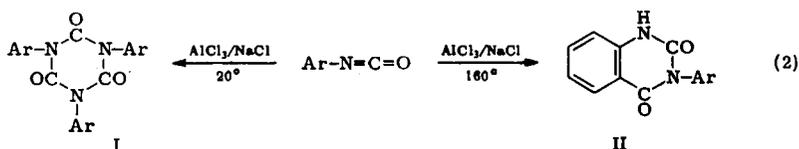
Diisocyanate wurden nur mit quantitativ reagierenden Aromaten umgesetzt, da bei unvollständigem Umsatz hier verstärkt mit störenden Nebenreaktionen zu rechnen war.

⁶⁾ H. C. BROWN und G. MARINO, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1658 [1962].

⁷⁾ L. GATTERMANN und G. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **244**, 47 [1888].

REAKTION MIT ARYLISOCYANATEN

Im Gegensatz zu den Alkylisocyanaten können Arylisocyanate in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren auch noch — bevorzugt bei tiefer Temperatur — durch Trimerisierung zu Cyanursäureverbindungen I reagieren. Bei höherer Temperatur können durch Dimerisierung Chinazolinderivate II entstehen ⁸⁾.



Hauptsächlich bei den weniger reaktionsfähigen Aromaten war mit den angeführten Konkurrenzreaktionen zu rechnen.

N-Substituierte Cyanursäuren haben wir bei unseren Umsetzungen nie erhalten, wohl deshalb nicht, weil wir bei tiefen Temperaturen nur sehr reaktionsfähige Aromaten eingesetzt haben, die viel rascher mit dem durch AlCl_3 aktivierten Isocyanat reagieren als zwei weitere Isocyanatmoleküle.

Mit *m*-Dichlor-benzol, das nur bei höherer Temperatur reagiert, tritt neben dem Anilid auch die Chinazolinverbindung auf, mit *o*-Dichlor-benzol isoliert man ausschließlich das Chinazolinderivat.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von aromatischen Isocyanaten mit Benzolderivaten zusammengefaßt.

Tab. 2. *N*-Substituierte Säureamide (Benzanilide) aus Benzolderivaten

Nr.	-isocyanat	Benzol-derivat	Reakt.-temp. (°C)	Rohausb. an <i>N</i> -substit. Amid (% d.Th.)	Rohprod.	Schmp. (°C) Reinprod.	Lit.
12	Phenyl-	Anisol	20	quantitat.	155—157	173	169—170 ²⁾
13		Mesitylen	20	quantitat.	165—166	166—167	163—164 ²⁾
14		Toluol	80	quantitat.	141—143	145—146	145—146 ²⁾
15		Benzol	80	quantitat.	154—155	163	163 ⁹⁾
16		Fluorbenzol	84	93	182—185	184—186	182—184 ¹⁰⁾
17		Chlorbenzol	110	86	192—196	200—201	193—194 ¹¹⁾
18	<i>p</i> -Chlor-phenyl-	Benzol	80	quantitat.	184—186	192	192—193 ¹²⁾
19		Fluorbenzol	84	98	168—170	171	171 ¹³⁾
20		Chlorbenzol	90	93	207—209	211—212	207—208 ¹⁴⁾

⁸⁾ N. S. DOKUNIKHIN und L. A. GAEVA, Zhur. Obschei Khim. (J. allg. Chem.) **29**, 297 [1959], C. A. **1959**, 21988a.

⁹⁾ H. HÜBNER, Liebigs Ann. Chem. **208**, 292 [1881].

¹⁰⁾ J. F. BUNNET und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **76**, 5755 [1954].

¹¹⁾ O. EMMERLING, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 882 [1875].

¹²⁾ R. v. WALTHER, J. prakt. Chem. (2) **67**, 453 [1903].

¹³⁾ KENICHI FUKUI und Mitarbb., Nippon Kagaku Zasshi **79**, 1428 [1958], zit. nach C. A. **54**, 5518^f [1960], dort 5519^f.

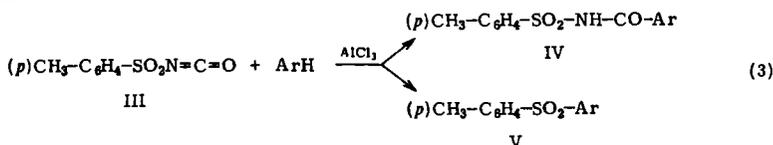
¹⁴⁾ M. DITTRICH, Liebigs Ann. Chem. **264**, 176 [1891].

Tab. 3. Chinazolinderivate II und Benzanilide aus Arylisocyanaten und Dichlorbenzolen

-isocyanat	-benzol	Chinazolinderivate II				substit. Benzanilid		
		Reakt.- temp. (°C)	Rohausb. (% d.Th.)	Schmp. (°C) Roh- Rein- prod.	Schmp. (°C) Roh- Rein- prod.	Rohausb. (% d.Th.)	Roh- Schmp. (°C) Rein- prod.	Roh- Schmp. (°C) Rein- prod.
Phenyl-	<i>m</i> -Dichlor-	92	36.2	280	281	24.4	—	142—145
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	<i>m</i> -Dichlor-	107	32.5	320	322	56.5	150	156—157
<i>p</i> -Chlor-phenyl-	<i>o</i> -Dichlor-	110	39.2	320	322			

Aromaten mit Substituenten 2. Ordnung wie Acetylmesitylen, Dimesitylsulfon und Nitromesitylen reagierten auch mit dem sehr reaktionsfähigen *p*-Nitro-phenylisocyanat nicht zum Anilid. Bei Temperaturen unterhalb von 70° wurden auch nach langen Reaktionszeiten nur die Ausgangsverbindungen isoliert, oberhalb von 70° setzte eine plötzliche Reaktion ein, die jedoch nur zu harzartigen Produkten führte.

Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches der Friedel-Crafts-Reaktion mit Isocyanaten versuchten wir durch Verwendung des sehr reaktionsfähigen *p*-Tolylsulfonylisocyanats¹⁵⁾. Neben dem zu erwartenden substituierten Säureamid IV fanden wir im Reaktionsgemisch wechselnde Mengen von Derivaten des Diphenylsulfons (V, Tab. 4), dessen Bildung durch Sprengung der geschwächten S—N-Bindung im Isocyanat zu erklären ist.



Aromatische Kohlenwasserstoffe reagieren nach R. GRAF mit *N*-Carbonylsulfamidssäurechlorid und Aluminiumchlorid zu *N*-freien Carbonsäureamiden¹⁶⁾.

Tab. 4. *N*-Substituierte Säureamide IV aus *p*-Tolylsulfonylisocyanat (III) und Benzolderivaten

Benzolderivat	Reakt.- temp. (°C)	<i>N</i> -substit. Säureamide IV			Diarylsulfon-Derivate V		
		Rohausb. (%)	Schmp. (°C) Rohprod. Reinprod.	Schmp. (°C) Rohprod. Reinprod.	Rohausb. (%)	Schmp. (°C) Rohprod. Reinprod.	Schmp. (°C) Rohprod. Reinprod.
Benzol	80	33	140—148	148	62.4	126—127	127—128
Fluorbenzol	84	32.4	155	155	64	70—80	94.5
<i>m</i> -Dichlor-benzol	90				56.4	104—106	108—110

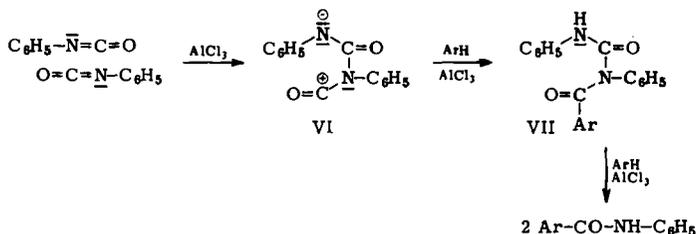
ZUM MECHANISMUS DER FRIEDEL-CRAFTS-REAKTION VON AROMATEN MIT ISOCYANATEN

R. LEUCKART formuliert die Anilidbildung aus Phenylisocyanat und Aromaten in Gegenwart von AlCl₃ über das *N*-Phenyl-carbamidsäurechlorid¹⁾. Wir konnten nicht bestätigen, daß die Verwendung von *N*-Phenyl-carbamidsäurechlorid bei dieser Synthese nur katalytische Mengen AlCl₃ erfordert. Die stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ist auf die Zersetzung des Carbamidsäurechlorids zurückzuführen und nicht, wie LEUCKART annahm, auf eine Reaktion mit dem Aromaten.

15) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. KRZIKALLA), Dtsch. Bundes-Pat. 817602, C. A. 1953, 2206°.

16) FARBERWERKE HOECHST AG (Erf. R. GRAF), Dtsch. Bundes-Pat. 1010958, C. A. 1960, 2269h.

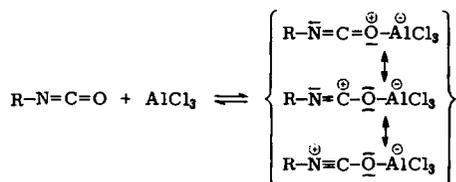
N. S. DOKUNIKHIN und L. A. GAEVA⁸⁾ haben die Reaktionsmöglichkeiten von Isocyanaten in Gegenwart von AlCl_3 und Natriumchlorid untersucht. Die Umsetzung mit Aromaten wird nur kurz erwähnt, jedoch nehmen die Autoren an, daß sie unter Friedel-Crafts-Bedingungen analog der von ihnen gefundenen und diskutierten Synthese von Cyanursäurederivaten bzw. von Chinazolinen über die reaktionsfähige Zwischenverbindung VI erfolgt⁸⁾.



Ein Carbamidsäurechlorid als Intermediärverbindung ist unwahrscheinlich, da z. B. mit Phenylisocyanat eine Umsetzung zum Anilid auch bei Temperaturen erfolgt, die oberhalb des Zersetzungspunktes des *N*-Phenyl-carbamidsäurechlorids liegen.

Den von N. S. DOKUNIKHIN und L. A. GAEVA angenommenen Harnstoff VII als Intermediärprodukt haben wir aus Diphenylcarbodiimid und *p*-Methyl-benzoessäure hergestellt und bei 30° mit Toluol und Aluminiumchlorid umgesetzt. Es trat jedoch keine Reaktion ein. Den eingesetzten Harnstoff konnten wir wieder unverändert isolieren. Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir aus Toluol und Phenylisocyanat in 93-proz. Ausbeute *p*-Methyl-benzanilid. Auf Grund dieses Versuches kann man den Mechanismus über die Zwischenverbindungen VI und VII ausschließen.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Isocyanate in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist durch Komplexbildung des Aluminiumchlorids am Sauerstoffatom des Isocyanats befriedigend zu erklären:



Die von uns untersuchten IR-Spektren der Lösungen sprechen für diese Formulierung.

Eine Lösung von Cyclohexylisocyanat oder Phenylisocyanat in Chloroform zeigt die für Isocyanate charakteristische Bande bei 2280/cm. Gibt man Aluminiumchlorid hinzu, so verschwindet diese Bande innerhalb von 10 Min. fast vollständig, dafür tritt bei 1650/cm eine neue auf, die der N—C-Doppelbindung im Isocyanat/ AlCl_3 -Komplex zugeordnet werden kann. Die Umsetzung der Isocyanat/ AlCl_3 -Komplexe mit Aromaten kann deshalb als normale elektrophile Reaktion angesehen werden.

Herrn Professor Dr. H. BREDERECK sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Arbeitsweise: Zu 2–3 Mol AlCl_3 und ca. 8 Mol des *Benzolderivates* läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen 1 Mol *Isocyanat* tropfen, wobei das AlCl_3 fast vollständig in Lösung geht. Danach wird bis zur Beendigung der Reaktion bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur weiter gerührt, der AlCl_3 -Komplex des entstandenen Säureamids mit Eis zersetzt, die organische Schicht abgetrennt und die wäßr. Lösung ein- bis zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Aus den mit der organischen Phase vereinigten Benzol-extrakten wird nach Trocknen über Na_2SO_4 das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück bleibt das meist sehr reine Rohprodukt. Schwerer lösliche Amide fallen nach der Zersetzung mit Eis teilweise direkt als kristalline Verbindungen an und werden vor der weiteren Aufarbeitung abgesaugt.

Die bei unvollständiger Reaktion des Isocyanates nach der Zersetzung mit Wasser anfallenden Harnstoffderivate sind durchweg in Wasser löslich.

Umsetzungen der Dichlorbenzole

m-Dichlor-benzol und Phenylisocyanat: 11.9 g Phenylisocyanat, 40 g AlCl_3 und 100 ccm *m*-Dichlor-benzol wurden $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 92° erhitzt. Nach Zersetzen mit Eis blieb 2.4-Dioxo-3-phenyl-tetrahydrochinazolin (II, Ar = C_6H_5) ungelöst zurück. Ausb. 4.3 g (36.2% d. Th.), Schmp. 280° , aus Methanol Schmp. 281° . Mit authent. Verbindung keine Schmp.-Depression (Lit.⁸⁾: Schmp. 281°). Die wäßr. Phase wurde mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt und die organischen Phasen vereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand. Ausb. 6.5 g (24.4% d. Th.) 2.4-Dichlor-benzanilid, Schmp. $142\text{--}145^\circ$ (aus wenig Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$ (266.1) Ber. C 58.70 H 3.41 N 5.27 Gef. C 58.83 H 3.67 N 5.50

m-Dichlor-benzol und *p*-Chlor-phenylisocyanat: 15.3 g *p*-Chlor-phenylisocyanat, 40 g AlCl_3 und 60 ccm *m*-Dichlor-benzol wurden 2 Stdn. auf 107° erhitzt. Anschließend wurde mit Eis zersetzt und der Rückstand nach Abnutschen mit 400 ccm Benzol ausgekocht. Ausb. 5 g (32.5% d. Th.) 6-Chlor-2.4-dioxo-3-[*p*-chlor-phenyl]-tetrahydrochinazolin (entspr. II), Schmp. 322° (aus viel Benzol) (Lit.¹⁷⁾: Schmp. $323.5\text{--}325^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (307.2) Ber. C 54.74 H 2.63 Cl 23.08 N 9.13
Gef. C 55.12 H 2.75 Cl 22.71 N 8.91

Die Benzolmutterlauge wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 17 g (56.5% d. Th.) *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-2.4-dichlor-benzoessäureamid, Schmp. $156\text{--}157^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (300.6) Ber. Cl 35.40 Gef. Cl 35.10

o-Dichlor-benzol und *p*-Chlor-phenylisocyanat: 15.3 g *p*-Chlor-phenylisocyanat, 40 g AlCl_3 und 45 ccm *o*-Dichlor-benzol wurden 140 Min. auf $105\text{--}110^\circ$ erhitzt. Nach Zersetzen mit Eis hinterblieben 6-Chlor-2.4-dioxo-3-[*p*-chlor-phenyl]-tetrahydrochinazolin als unlöslicher Rückstand. Ausb. 6 g (39% d. Th.), Schmp. 321° , Misch-Schmp. mit authent. Verbindung ohne Depression.

Umsetzungen von p-Tolylsulfonylisocyanat (III)

a) Benzol und III: 19.7 g III, 40 g AlCl_3 und 60 ccm Benzol wurden 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde mit Eis zersetzt, abgesaugt und der ungelöste Teil mit

¹⁷⁾ N. S. DOKUNIKHIN und L. A. GAEVA, Zhur. Obschei Khim. (J. allg. Chem.) 23, 606 [1953], zit. nach C. A. 48, 7019^b [1954].

Tab. 5. *N*-Substituierte Säureamide aus Alkylisocyanaten und Benzolderivaten

Nr.	Iso- cyanat g	AlCl ₃ g	Aromat ccm	Dauer Stdn.	Reakt.-Produkt	Form	Summen- formel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Analyse
1	10.7	40	80	1	<i>N</i> -Äthyl-mesityl- säureamid	farbl. Nadeln (Methanol/Wasser)	C ₁₂ H ₁₇ NO (191.3)	Ber. 75.35 Gef. 75.30	8.96 8.95	7.32 7.05	7.32 7.05
2	7.25	40	70	1	<i>N</i> -Äthyl- <i>p</i> -toluyl- säureamid	farbl. Nadeln (Methanol)					
3	7.5	40	70	1	<i>N</i> -Äthyl-benzoe- säureamid ^{a)}						
4	7.1	40	50	2	<i>N</i> -Äthyl-2-chlor- 4-methyl-benzoesäureamid	farbl. Nadeln (wenig Benzol)	C ₁₀ H ₁₂ ClNO (197.7)	Ber. 60.70 Gef. 60.41	6.13 6.06	7.10 7.32	7.10 7.32
7	12.5	30	50	1/2	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>p</i> -methoxy- benzoesäureamid	Kristalle (Wasser/Methanol)	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂ (233.3)	Ber. 72.07 Gef. 72.03	8.21 8.13	6.00 6.35	6.00 6.35
8	12.5	40	50	1	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>p</i> - toluylsäureamid	Kristalle (Methanol)	C ₁₄ H ₁₉ NO (217.3)	Ber. 77.38 Gef. 77.51	8.81 8.63		8.81 8.63
9	11.5	28.5	40	1 1/2	<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>p</i> - fluor-benzoesäureamid ^{b)}	farbl. Kristalle (Äthanol)	C ₁₃ H ₁₆ FNO (221.3)	Ber. 70.63 Gef. 70.87	7.29 7.88	6.34 6.61	6.34 6.61
10	16.8	40	100	1	<i>N,N'</i> -Hexamethylen- bis-mesitylsäureamid	Kristalle (viel Benzol)					
11	16.8	40	110	1	<i>N,N'</i> -Hexamethylen- bis- <i>p</i> -toluylsäureamid	farbl. Kristalle (Methanol)	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂ (352.5)	Ber. 74.95 Gef. 74.68	8.01 7.61	7.95 8.01	7.95 8.01

a) Das Rohprodukt kristallisiert erst nach Stehenlassen und ist schwach braun gefärbt.

b) Der braune, ölige Rückstand kristallisiert erst nach Zugabe von Äther und längerem Stehenlassen im Kühlschrank.

Tab. 6. *N*-Substituierte Säureamide (Benzanilide) aus Arylisocyanaten und Benzolderivaten

Nr.	Iso- cyanat g	AlCl ₃ g	Aromat ccm	Dauer Stdn.	Reakt.-Produkt	Form
12	11.9	40	100	1	<i>p</i> -Methoxy-benzanilid	Kristalle (Äthanol)
13	11.9	35	50	1	Mesitylsäureanilid	Kristalle (Methanol)
14	11.9	40	70	20 Min.	<i>p</i> -Toluylsäureanilid	
15	11.9	40	100	1 1/4	Benzanilid	
16	11.9	40	50	2	<i>p</i> -Fluor-benzanilid	Kristalle (Äthanol)
17	11.9	40	50	2	<i>p</i> -Chlor-benzanilid	farbl. Kristalle (Äthanol)
18	15.3	40	100	1	<i>N</i> -[<i>p</i> -Chlor-phenyl]- benzoesäureamid	Kristalle (Methanol/Wasser)
19	15.3	40	70	1 3/4	<i>N</i> -[<i>p</i> -Chlor-phenyl]- <i>p</i> -fluor-benzoesäureamid	farbl. Nadeln (Benzol)
20	15.3	40	70	2	<i>N</i> -[<i>p</i> -Chlor-phenyl]- <i>p</i> -chlor-benzoesäureamid	Kristalle (Benzol)

50 ccm Benzol extrahiert. Rückstand 3 g (33% d. Th.) *N-p-Tosyl-benzoesäureamid* (IV, Ar = C₆H₅), Schmp. 140–148°, aus Methanol/Wasser Schmp. 148°.

C₁₄H₁₃NO₃S (275.3) Ber. C 61.10 H 4.77 N 5.09 Gef. C 61.56 H 5.20 N 4.91

Aus der Benzollösung wurden 17.7 g (62.4% d. Th.) *Phenyl-p-tolyl-sulfon* (V, Ar = C₆H₅) isoliert. Schmp. 126–127° (Lit.¹⁸): 127–128°.

b) *Fluorbenzol und III*: 19.7 g III, 35 g AlCl₃ und 50 ccm *Fluorbenzol* wurden 45 Min. unter Rückfluß erhitzt (84°) und wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 4.5 g (32.4% d. Th.) *N-p-Tosyl-p-fluor-benzoesäureamid*, Schmp. 155° (aus Benzol) (Lit.¹⁹): Schmp. 153°. Aus der organischen Phase erhielt man 16 g (64% d. Th.) *p-Fluorphenyl-p-tolyl-sulfon*, Schmp. 70–80°, aus Methanol Schmp. 94.5°.

C₁₃H₁₁FO₂S (250.3) Ber. C 62.45 H 4.44 S 12.83 Gef. C 62.80 H 4.45 S 12.18

c) *m-Dichlor-benzol und III*: 19.7 g III, 40 g AlCl₃ und 50 g *m-Dichlor-benzol* wurden 2 Stdn. auf 90° erhitzt und wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 17 g (56.4% d. Th.) *2,4-Dichlorphenyl-p-tolyl-sulfon*, Schmp. 104–106°, aus Methanol/Wasser Schmp. 108–110°.

C₁₃H₁₀Cl₂O₂S (301.2) Ber. C 51.87 H 3.35 Gef. C 52.11 H 3.37

N-p-ToluyI-N,N'-diphenyl-harnstoff (VII, Ar = C₆H₄·CH₃(*p*)): Zu 10 g *Diphenylcarbodiimid* in 200 ccm absol. Äther wurde eine äther. Lösung von 7 g *p-Methyl-benzoesäure* gegeben und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man 16 g (94% d. Th.) des *Harnstoffs*, Schmp. 120°, aus Methanol Schmp. 124°.

C₂₁H₁₈N₂O₂ (330.3) Ber. C 76.40 H 5.50 N 8.48 Gef. C 76.39 H 5.81 N 8.74

¹⁸) W. R. GAYTHWAITE und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1928, 2283.

¹⁹) H. MEYER und A. HUB, Mh. Chem. 31, 936 [1910].