

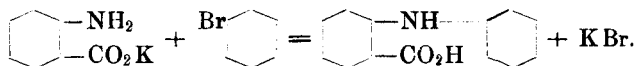
264. Irma Goldberg: Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 21. April 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben die HHrn. F. Ullmann und P. Spornagel gezeigt, dass die Phenole sich mit Leichtigkeit phenylieren lassen, wenn man sie mit Brombenzol in Gegenwart von geringen Mengen Naturkupfer C²⁾ erhitzt.

In Gemeinschaft mit Hrn. L. Fagetti habe ich nun gefunden, dass die Anthranilsäure sich unter denselben Bedingungen vorzüglich phenylieren lässt, und dass man auf diese Weise mit theoretischer Ausbeute zur Phenyl-anthranilsäure gelangt:



Die so gewonnene Säure schmilzt bei 186° (corr.) und besitzt alle Eigenschaften der von Graebe und Lagodzinski³⁾, sowie von F. Ullmann⁴⁾ dargestellten Substanz.

Diese einfache Bildung von Phenylanthranilsäure⁵⁾ findet nun bei Gegenwart von Kupfer statt; versucht man dieselbe Umwandlung ohne Kupfer zu bewirken, so erhält man gar keine Condensation.

Die Darstellung ist kurz folgende:

2 g Anthranilsäure, 3.2 g Brombenzol, 2 g Kaliumcarbonat und ungefähr 0.1 g Naturkupfer C werden in 12 ccm Nitrobenzol gelöst und während 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann zur Entfernung des Nitrobenzols mit Wasserdampf behandelt, nach dem Erkalten filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Die Phenylanthranilsäure scheidet sich in Form einer grünen Krystallmasse aus, welche nach einmaliger Krystallisation aus Benzol vollständig rein erhalten wird. Die Ausbeute betrug 3 g, entsprechend 99 pCt. der Theorie.

0.1826 g Sbst.: 11 ccm N (20°, 720 mm).

C₁₃H₁₁NO₂. Ber. N 6.57. Gef. N 6.37.

Aber nicht nur Brombenzol, sondern auch die Homologen und Substitutionsproducte reagiren mit der Anthranilsäure in Gegenwart von Kupfer. So erhielten wir z. B., unter Verwendung von *p*-Brom-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2211 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1878 [1896].

³⁾ Ann. d. Chem. 276, 45. ⁴⁾ Diese Berichte 36, 2383 [1903].

⁵⁾ Vergl. die Anmeldung G. 20978 I. Goldberg und F. Ullmann: Verfahren zur Darstellung von Arylanthranilsäuren.

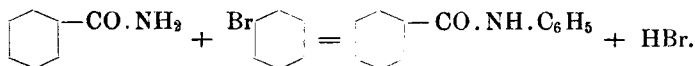
nitrobenzol, die bei 211° schmelzende 4-Nitrophenyl-anthranilsäure mit einer Ausbeute von 85 pCt. der Theorie.

0.1238 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{13}H_{10}N_2O_4$. Ber. N 10.88. Gef. N 10.77.

Diese Phenylirungsmethode kann auch für Säureamide verwendet werden und gestattet, dieselben in die entsprechenden Säureanilide zu verwandeln.

Wie ich es in Gemeinschaft mit Hrn. Scheinberger gefunden habe, lässt sich Benzamid z. B. mit Leichtigkeit in Benzanilid verwandeln, wenn man es mit Brombenzol in Gegenwart von Kupfer erhitzt:



Diese Reaction wurde folgendermaassen ausgeführt: 1.5 g Benzamid, 3.8 g Brombenzol, 0.5 g Kaliumcarbonat und eine Spur Kupfer werden in 12 ccm Nitrobenzol gelöst und während 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die braune Flüssigkeit wird nun zur Entfernung der flüchtigen Bestandtheile mit Dampf behandelt; nach dem Erkalten scheidet sich aus der filtrirten Lösung eine braune, krystallinische Masse aus, welche nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol sich als Benzanilid vom Schmp. 160° erwies. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

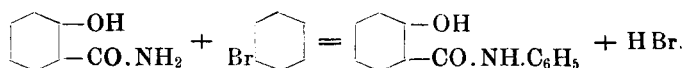
0.1332 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 728 mm).

$C_{13}H_{11}ON$. Ber. N 7.54. Gef. N 7.44.

Wird dieselbe Reaction im Einschlussrohr vorgenommen, so steigt die Ausbeute bis 80 pCt. der Theorie.

Auch diese Reaction ist allgemeiner Anwendung fähig und kann einerseits mit den verschiedenen Säureamiden und andererseits mit den Homologen und Substitutionsproducten des Brombenzols ausgeführt werden.

Nach dreistündigem Erhitzen von 2 g Salicylamid, 4 g Brombenzol, 1 g Natriumacetat und 0.1 g Kupfer erhielten wir z. B. 1.75 g reines, bei 135° schmelzendes Salicylanilid, was einer Ausbeute von 56 pCt. entspricht:



0.1068 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.81.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Genf, Universitätslaboratorium.