

0.0688 g Sbst.: 0.0354 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2718 g Sbst.: 0.1640 g AgBr (nach Carius). — 0.1762 g Sbst.: 38 ccm N (20°, 718 mm).

Ber. Co 19.54, N 23.18, Br 26.49.

Gef. » 19.58, » 23.25, » 25.68.

Das Bromid ist sehr leicht löslich in Wasser, es zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie das Nitrat und lässt sich nicht ohne Zersetzung bis 80° erhitzen, weshalb keine direkte Wasserbestimmung vorgenommen werden konnte.

Carbonatopentamminkobaltjodid,  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3)\text{J} + 1\text{H}_2\text{O}$ .

Wird in einer Lösung von Carbonatopentamminnitrat festes Jodkalium aufgelöst, so fällt aus derselben auf Zusatz von Alkohol das Jodid als dunkelrothes Krystallpulver aus. Versuchsanordnung: 2 g Nitrat werden auf dem Wasserbade in 20 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung 2.5 g Jodkalium zugesetzt. Das Jodid fällt auf Zusatz von Alkohol fast quantitativ aus. Beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man das Salz in rothen, unregelmässig ausgebildeten Tafeln. Das Jodid ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser.

0.2008 g Sbst.: 0.0892 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1270 g Sbst.: 0.0568 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2056 g Sbst.: 0.1384 g AgJ (nach Carius). — 0.0856 g Sbst.: 0.0586 g AgJ. — 0.1762 g Sbst.: 33 ccm N (21.5°, 722 mm). — 0.0954 g Sbst.: 23.2 ccm N (17.5°, 728 mm).

Ber. Co 16.9, N 20.05, J 36.39.

Gef. » 16.9, 17.02, » 19.92, 20.1, » 36.37, 36.97.

Die Darstellung anderer Salze in analysenreinem Zustande misslang, in der Hauptsache in Folge ihrer zu grossen Löslichkeit und leichten Zersetzlichkeit.

Chemisches Universitätslaboratorium Zürich, Juni 1905

#### 412. F. Ullmann: Ueber eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegang. am 2. Juli 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass bestimmte aromatische Halogenverbindungen sich mittels Kupfer zu Biphenylderivaten condensiren lassen<sup>1)</sup>. Mit Hilfe dieser Reaction versuchte ich *o*-Chlorbenzoesäure in Diphensäure zu verwandeln.

Da beim Verschmelzen derselben mit Kupfer kein günstiges Resultat erhalten wurde, so probirte ich unter anderem auch die Um-

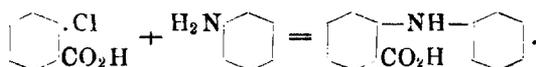
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2174 [1901].

setzung in Anilinlösung. Trägt man in eine siedende Lösung von 1.5 g *o*-Chlorbenzoesäure in 6 g Anilin nach und nach 0.7 g Kupferpulver (Naturkupfer C)<sup>1)</sup> ein, so beobachtet man, dass sich dasselbe zum grössten Theil auflöst. Es entwickelt sich Wasserdampf und die Masse färbt sich erst grün, dann braun, und nach kurzem Aufkochen ist keine weitere Veränderung mehr bemerkbar. Das Anilin wurde dann mit verdünnter Salzsäure aufgelöst, wobei eine dunkel gefärbte, krystallinische Masse zurückblieb (1.7 g). Dieselbe löste sich zum grössten Theil in verdünntem Ammoniak und schied sich auf Zusatz von Salzsäure in schwach gefärbten, kleinen Kryställchen wieder aus (1.4 g). Die so erhaltene Säure schmolz scharf bei 181° (Diphenensäure schmilzt bei 228°) und enthielt Stickstoff, aber kein Chlor. Englische Schwefelsäure löste die Substanz leicht auf, dieselbe färbte sich beim Erwärmen schwach gelb und fluorescirte dann sehr stark blau. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein in Wasser und Alkalien unlöslicher Körper aus, der bei 354° schmolz und seinen Eigenschaften und ganzem Verhalten nach nichts anderes als das von C. Graebe und K. Lagodzinski<sup>2)</sup> sowie von C. Graebe und F. Ullmann<sup>3)</sup> dargestellte Acridon war. Die aus *o*-Chlorbenzoesäure, Anilin und Kupfer gebildete Säure war also Phenylanthranilsäure.

0.1478 g Subst.: 9.4 ccm N (22°, 724 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 6.57. Gef. N 6.55.

Dieselbe entstand nach folgender Gleichung:



Die Eigenschaften der so gewonnenen Phenylanthranilsäure stimmten völlig mit dem von C. Graebe und K. Lagodzinski aus der Nitrophenylanthranilsäure erhaltenen Product überein.

Diese überraschend leichte und einfache Bildung von Phenylanthranilsäure findet aber nur bei Gegenwart von Kupfer statt. Alle anderen bis jetzt geprüften Metalle und sonstigen Condensationsmittel bewirkten die Umwandlung nicht<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1878 [1896].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 276, 45 [1893].    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 291, 15 [1896].

<sup>4)</sup> Die Herstellung von Aryl-Anthranilsäure durch Einwirkung aromatischer Amine auf Salze der *o*-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen bildet den Gegenstand der vor Kurzem ausgelegten Patentanmeldung F. 16785 der Farbwerke Höchst. Ich habe meine Beobachtungen bereits vor Kenntnissnahme genannter Anmeldung gemacht und theile dieselben mit, um mir die weitere wissenschaftliche Bearbeitung zu sichern.

Diese Reaction ist ferner auch auf andere aromatische Amine wie *o*-Toluidin, *m*-Nitroanilin u. s. w. anwendbar. Die *o*-Tolylanthranilsäure, welche mit einer Ausbeute von 90 pCt. sich darstellen liess, schmolz bei 185° und erwies sich als identisch mit dem von Locher<sup>1)</sup> (179°) dargestellten Product. Die Umsetzung von *m*-Nitroanilin, *o*-Chlorbenzoësäure und Kupfer verlief am besten in Nitrobenzollösung. Die in guter Ausbeute sich bildende *m*-Nitrodiphenylamin-*o*-carbon-säure bildet gelbe, bei 215° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln, die in Alkohol leicht löslich sind. Dieselben werden von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen.

0.0944 g Subst.: 9.7 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 10.86. Gef. N 11.13.

Durch kurzes Erwärmen mit Schwefelsäure bildet sich ein gelbes, gegen 340° schmelzendes Nitroacridon.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, 17. Juni 1903. Universitätslaboratorium.

#### 413. Br. Pawlewski: Synthese des Phen- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -oxymiazins.

(Eingegangen am 3. Juli 1903.)

Aus den Untersuchungen von Niementowski<sup>2)</sup> ist es bekannt, dass sich die Amide der aliphatischen Säuren mit der Anthranilsäure und *m*-Homooanthranilsäure leicht condensiren, und dass aromatische Säureamide hingegen, wie z. B. Benzamid, mit diesen Säuren nicht reagiren. Die durch diese Condensation erhaltenen Producte wurden für Chinazolin- und von anderen Chemikern für Miazin-Verbindungen gehalten.

Niementowski ist es nicht geglückt, das  $\beta$ -Phenyl- $\delta$ -oxychinazolin durch Condensation des Benzamids mit den Anthranilsäuren zu erhalten; ebenso wurde ein Körper dieser Zusammensetzung bisher auf keine andere synthetische Weise direct gewonnen. A. Bischler und M. Lang<sup>3)</sup> erhielten Phen- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -oxymiazin durch Oxydation von Phenylmiazin mittels Chromsäure in essigsaurer Lösung:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 277 [1894].

<sup>2)</sup> Krak. Akademie d. Wissenschaft. 27, 188—202 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 289 [1895].