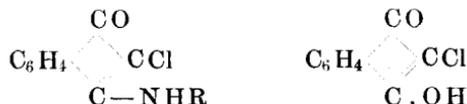


in β -Stellung befindliche Chloratom, sondern das andere Chloratom (α 2) wird ausgetauscht und eine Wanderung des Wasserstoffatoms findet nicht statt; die Formeln für die Aminderivate und das Hydroxylderivat würden sein:



Das Phosphorpentachlorid hat einfach direct Chlor abgegeben, wodurch COH in CO übergeführt worden ist, unter gleichzeitiger Lösung der doppelten Bindung und Anlagerung von 1 Atom Chlor. In der That kann das Hydroxylderivat in essigsaurer Lösung durch Einleiten von Chlor mit Leichtigkeit in $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CCl}_2$ übergeführt werden.

In derselben Weise mit Brom behandelt, liefert jenes Hydroxylderivat das von Gerland und mir¹⁾ aus dem Chloroxy- resp. Bromoxynaphtochinon auf verschiedene Weise dargestellte gemischte Derivat $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CBrCl}$ und kann daher wohl bezüglich der Formulierung des ersteren kein Zweifel aufkommen.

78. C. Graebe: Ueber Phenylsalicylsäure und Diphenylenketonoxyd.

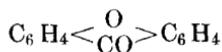
(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Frage nach der Constitution der Körper der Euxanthongruppe noch bestimmter wie bisher beantworten zu können, schien es mir wichtig, nicht nur in Betreff des Verhaltens sondern auch in Bezug der Bildungsweise entscheidende Gründe aufzufinden. Da sich aus meinen Versuchen ergibt, wie ich in einer Arbeit von Bohn und mir über Galloflavin angeführt habe²⁾, dass die Orthophenylbenzoesäure nicht in Diphenylenketonoxyd übergeht und dadurch diese früher zu Gunsten der Lactonformel angeführte Thatsache wegfällt, so lässt sich aus den bekannten Bildungsweisen der Körper der Euxanthongruppe kein Rückschluss auf ihre Constitution herleiten.

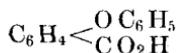
¹⁾ Diese Berichte XX, 3227.

²⁾ Diese Berichte XX, 2331.

Das Diphenylenketonoxyd, in folgender Weise



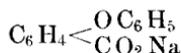
aufgefasst, steht nun zu der Phenylsalicylsäure



in derselben Beziehung wie das Anthrachinon zur Benzoylbenzoësäure. Es war daher zu erwarten, dass die Phenylsalicylsäure durch Verlust von 1 Molekül Wasser leicht und glatt in Diphenylenketonoxyd übergehe. Um die Richtigkeit dieser Ansicht prüfen zu können, war es nun erforderlich, zuerst die bisher unbekannte Phenylsalicylsäure darzustellen. Dieselbe ist bisher offenbar deshalb nicht erhalten worden, weil sie sich nicht durch directe Einführung von Phenyl gewinnen lässt wie die Methyl oder Aethyl enthaltenden Aethersäuren. Eine von mir vor längerer Zeit aufgefundene Umwandlung¹⁾ von Gaultheriaöl in Methylsalicylsäure bot jedoch Aussicht, auch obige Säure darzustellen. Ich hatte beobachtet, dass beim Auflösen von Natrium in bis zum Sieden erhitzten Salicylsäuremethyläther eine ziemlich beträchtliche Menge Methylsalicylsäure gebildet wird. Der Natriumsalicylsäuremethyläther verwandelt sich in methylsalicylsaures Natrium. Dieselbe Reaction erfolgt auch beim Salol. Der Natriumsalicylsäurephenyläther



geht in phenylsalicylsaures Natrium



über. Um diese Umwandlung zu bewirken, trägt man die berechnete Menge Natrium in kleinen Stücken in Salol ein, welches man in einem Oelbad bis auf 280—300° erwärmt hat. Die ersten Stücke Natrium bewirken eine heftige Reaction, dann lässt sie bei weiterem Eintragen des Metalls nach. Er wurde noch so lange auf 280—300° erwärmt, dass die Zeit der Einwirkung eine Stunde dauerte. Nach dem Erkalten wurde zuerst etwas Alkohol zugegeben, da gewöhnlich etwas Natrium unverändert geblieben war und dann mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Product in kohlensaurem Natron gelöst und die filtrirte Lösung von Neuem gefällt. Die sich ausscheidende Phenylsalicylsäure war noch etwas gefärbt und schmolz 3—4° niedriger wie die ganz reine Säure. Doch gab sie bei der Analyse sofort richtige Zahlen. Bei meinen bisherigen Versuchen wurde 25—30 pCt. Ausbeute erhalten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 327.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO_2H \end{matrix}$	Gefunden
C 72.90	72.81 pCt.
H 4.67	4.80 »

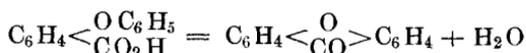
Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie farblos. Die Phenylsalicylsäure krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 113° . In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in kochendem Wasser löst sie sich, aber in sehr geringer Menge. Unter heissem Wasser schmilzt sie. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Eisenchlorid färbt sie in der Kälte gar nicht. Die Säure destillirt bei 355° , doch wird dabei ein geringer Theil zersetzt und die übergegangene Säure enthält etwas Diphenylenketonoxyd beigemischt. Sie wird so schön farblos erhalten. Das in Wasser schwer lösliche weisse Silbersalz entspricht der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \\ C_6H_5 \\ \diagdown \\ CO_2Ag \end{matrix}$

Berechnet	Gefunden
Ag 33.3	33.4 pCt.

Mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff wurde ein flüssiger Methyläther erhalten, welcher in Alkalien unlöslich ist. Die Phenylsalicylsäure kann daher keine Hydroxylgruppe enthalten. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt wird ein Destillat erhalten, welches aus fast vollkommen reinem Phenyläther besteht. Derselbe erstarrte leicht, zeigte ohne Reinigung den Schmelzpunkt 25° und lieferte das bei 58.5° schmelzende Bromderivat. Die Ausbeute an Phenyläther war nicht sehr reichlich, da ein Theil der Substanz bei der Destillation verkohlte.

Der Uebergang der Phenylsalicylsäure in Diphenylenketonoxyd erfolgt durch concentrirte Schwefelsäure äusserst leicht und man erhält fast quantitative Ausbeuten. Diese Reaction vollzieht sich langsam in der Kälte. Phenylsalicylsäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei sich diese gelbbraun färbt, war nach 2 Stunden zu etwa ein Drittel umgewandelt. Bei einer anderen Probe, welche 6 Stunden bei ungefähr 15° gestanden hatte, war der grössere Theil verwandelt, und eine dritte Probe enthielt nach 24 Stunden keine unveränderte Säure mehr. Bei Wasserbadtemperatur war nach 10 Minuten nur sehr wenig Phenylsalicylsäure dem gebildeten Diphenylenketonoxyd beigemischt und bei halbstündigem Erhitzen auf 100° oder während 4—5 Minuten auf 150° war von ersterer nichts mehr vorhanden. Der so erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit Diphenylenketonoxyd überein.

Diese Bildungsweise, welche der Gleichung



entspricht, darf wohl als weiterer entscheidender Beweis zu Gunsten der Ketonformel des Diphenylketons denjenigen angereicht werden, die Feer und ich aus dem Verhalten dieses Körpers hergeleitet hatten.

Genf. Universitätslaboratorium.

79. B. Kühn und Ed. Henschel: Ueber substituirte Biurete.

(Eingegangen am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mono- und disubstituirte aromatische Harnstoffe addiren sich zu aromatischen Cyansäureäthern (Phenyl- und *p*-Tolyl-Isocyanat) unter Bildung substituirtter Biurete:

1. $\text{CONR} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR} = \text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}$;
2. $\text{CONR} + \text{CO} \cdot (\text{NHR})_2 = \text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}$.

Triphenylbiuret

entsteht durch Auflösen von Diphenylharnstoff in einer überschüssigen Menge heissen Phenylcyanates und $\frac{1}{2}$ —1stündiges Digeriren der klaren Lösung bei 150°. Beim Erkalten scheidet sich der erwartete Körper krystallinisch ab und zeigt aus Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 147—148°. Bei höherem Erhitzen tritt regressive Zersetzung in Phenylcyanat und Diphenylharnstoff ein.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$		Gefunden				
C	72.50	72.51	72.71	—	—	pCt.
H	5.13	5.4	5.5	—	—	»
N	12.6	—	—	12.8	12.63	»

Der Körper ist von Hofmann ¹⁾ aus Diphenyldicyanat und Anilin bereits früher vom Schmelzpunkt 147° gewonnen worden.

α -Diphenylbiuret

bildet sich auf analoge Weise beim Digeriren von Monophenylharnstoff mit Phenylcyanat bei 120°. Nebenbei entsteht in geringer Menge ein hochschmelzender Körper. Der Schmelzpunkt des Biuretes liegt bei 208—210°.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IV, 246.