

Lösung mit Petroläther, wobei es in Nadeln erhalten wird, die bei 158—159° schmelzen.

0.1167 g Sbst.: 0.2509 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 19.9 ccm N (21°, 725.4 mm).

C₉H₁₇N₃O. Ber. C 59.02, H 9.28, N 22.95.

Gef. » 58.64, » 9.55, » 22.84.

Aus 24 g Bromid habe ich 4.6 g aus der Bisulfitverbindung ausgeschiedenen Aldehyds erhalten, was etwa 25 pCt. der Theorie entspricht.

Neben dem Acetal bilden sich bei der Reaction noch grosse Mengen kohlenwasserstoffartiger Körper. Die niedrig siedende Fraction gab nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure (um Orthoameisensäureester zu verseifen) und Auswaschen mit Wasser ein Product, welches bei 100—103° siedete. Da dieser Kohlenwasserstoff viel Brom addirt, scheint er grösstentheils aus Methylcyclohexen zu bestehen.

Die nach dem Abtrennen des Aldehyds hinterbleibende hochsiedende Fraction siedete zum grössten Theil bei 264—266°. Wahrscheinlich stellt sie das Product der Reaction von Würtz, d. h., Dimethyldicyclohexyl dar.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, ^{2.}/_{15.} Februar. Landwirtschaftliches Institut.

132. F. Ullmann:

Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenyläthersalicylsäure ¹).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Vor einiger Zeit²) habe ich die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen von *o*-Chlorbenzoësäure, Anilin und Kupfer die Diphenylamin-*o*-carbonsäure mit vorzüglicher Ausbeute erhalten wird.

In Gemeinschaft mit den HHrn. W. Bader, H. Kipper und E. Tedesko habe ich diese Reaction eingehend studirt und unter Verwendung von Homologen des Anilins, der Nitroaniline, Aminophenoläther, der verschiedenen Chloraniline etc. bereits eine grosse Zahl von substituirten Diphenylaminderivaten erhalten, die sowohl in Folge ihrer glatten Ueberführbarkeit in die betreffenden Acridone, als auch durch die Leichtigkeit, mit der sie sich in die bis jetzt nur sehr

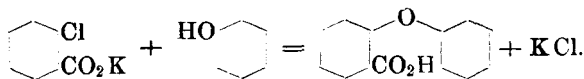
¹) Siehe auch D. R.-P. No. 150323. ²) Diese Berichte 36, 2383 [1903].

schwierig darstellbaren, unsymmetrischen Diphenylaminderivate verwandeln lassen, ein besonderes Interesse verdienen.

Der leichte Ersatz des Halogenatoms der *o*-Chlorbenzoësäure gegen aromatische Amine ist aber nicht nur auf diese Körperklasse beschränkt.

Mit derselben Leichtigkeit lässt sich das Halogen auch gegen den Phenolrest austauschen, unter Verwendung von Kupfer als Katalysator.

Beim Erhitzen einer Phenollösung von *o*-chlorbenzoësaurem Kalium bleibt die Flüssigkeit klar; giebt man aber eine geringe Menge Naturkupfer ¹⁾ hinzu, so scheiden sich alsbald grosse Mengen von Chlorkalium aus, und aus dem schwach grün gefärbten Reactionsgemisch lässt sich die Phenyläthersalicylsäure leicht isoliren.



Die so gewonnene Säure schmilzt bei 113° und besitzt alle Eigenschaften der von Graebe²⁾ aus Salol dargestellten Substanz.

0.1158 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.9, H 4.6.

Gef. » 73.1, » 5.0.

Da die Phenyläthersalicylsäure sich bekanntlich leicht in Xanthon verwandeln lässt, so wird diese Methode voraussichtlich für den Aufbau von Xanthonderivaten eine hervorragende Rolle spielen.

Hiermit sind aber die Condensationen, die sich mittels der *o*-Chlorbenzoësäure ausführen lassen, noch nicht erschöpft.

Wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Lehner gefunden habe und in Bälde zusammen mit anderen Beobachtungen zu veröffentlichen gedenke, kann man durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure und *o*-Chlorbenzoësäure in vorzüglicher Ausbeute die Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure erhalten. Auch diese Reaction ist allgemeiner Anwendung fähig. Die auf diese Weise dargestellten Säuren bilden ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung der noch so wenig untersuchten Derivate des Benzophenonsulfons.

Genf, Februar 1904. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1878 [1896].

²⁾ Diese Berichte 21, 502 [1888].