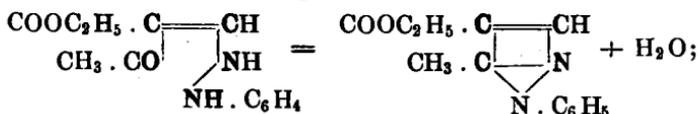
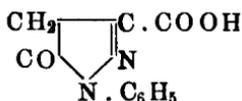


von Ruhemann und Morrell befolgten Grundsatz müsste beispielsweise auch die innere Condensation des Phenylhydrazids des Aethoxymethylen-Acetessigäthers in folgender Weise formulirt werden:



d. h. man müsste annehmen, dass neben den Derivaten des gewöhnlichen (1) Phenylpyrazols auch solche existiren, welche sich von einem isomeren (1) Phenylpyrazol ableiten. Diese Frage ist sowohl von Knorr <sup>1)</sup> wie von dem Einen von uns <sup>2)</sup> experimentell geprüft worden, aber mit entschieden negativem Ergebniss. Auch aus dem obigen Methylphenylpyrazolcarbonsäureäther wird, wie wir uns überzeugt haben, durch Abbau nur das gewöhnliche (1) Phenylpyrazol erhalten.

Nachschrift. Soeben erhalten wir eine Zuschrift des Hrn. Stolz, in welcher derselbe uns auf eine diesbezügliche Anfrage die dankenswerthe Mittheilung macht, dass die Wislicenus'sche Phenylpyrazoloncarbonsäure aus Oxalessigäther, wenn man sie bei 260° im Vacuum destillirt, mit befriedigender Ausbeute das Phenylpyrazolon vom Schmelzpunkt 118° liefert. Da Ruhemann und Morrell selbst, in Uebereinstimmung mit Wislicenus, der Säure die Formel



geben <sup>3)</sup>, dürfte diese Thatsache sie wohl veranlassen, ihren Widerspruch gegen die Stolz'sche Formel fallen zu lassen.

## 10. O. Kühling: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrophenylnitrosaminnatrium.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Vor Kurzem ist von Schraube und Schmidt bzw. Pechmann nachgewiesen worden, dass *p*-Nitrophenylnitrosamin je nach den gewählten Bedingungen durch Jodmethyl in einen Stickstoff- oder einen Sauerstoffäther übergeführt werden kann. Pechmann hat ferner vor einiger Zeit gezeigt, dass Säurechloride auf alkalische Diazolösungen unter Bildung von am Stickstoff substituirtten Derivaten, wie Nitrosobenz-*p*-Toluid,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , einwirken.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1098.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 278, 263 u. 264.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1268.

Unter gewissen Verhältnissen reagiren die Alkalisalze der Iso-diazverbindungen aber auch Säurechloriden gegenüber im tautomeren Sinne. Bringt man nämlich das scharf getrocknete *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium <sup>1)</sup> unter wasserfreien Flüssigkeiten mit Säurechloriden zusammen, so entstehen, zweifellos unter intermediärer Bildung von Acidylverbindungen der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COR}$ , unter Stickstoffabspaltung Körper, in welchen der Diazorest durch den Rest des Lösungsmittels ersetzt ist. So bildet sich beim Zusammenwirken von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, Benzol und Acetyl-, Butyryl- oder Benzoylchlorid stets und in nicht gerade schlechter Ausbeute das schon früher dargestellte *p*-Nitrodiphenyl  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ; mit Toluol wird in ganz analoger Weise Nitrophenyltolyl,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , gebildet.

Die Umsetzung ist bisher erst an wenigen Beispielen der aromatischen Reihe ausgeführt worden, scheint aber ausdehnungsfähig zu sein.

#### Einwirkung von Benzol und Säurechloriden auf Nitrophenylnitrosaminnatrium.

Das scharf getrocknete, fein gepulverte Natriumsalz wurde in überschüssigem trockenem Benzol suspendirt und unter guter Kühlung mit der benzolischen Lösung von Acetylchlorid, Butyrylchlorid oder Benzoylchlorid (andere Chloride sind bisher nicht untersucht worden) versetzt. Es beginnt fast momentan unter Erwärmung eine heftige Reaction, bei der sich das Natriumsalz unter ziemlich heftiger Stickstoffentwicklung und Abscheidung von Chlornatrium auflöst. Nach Beendigung der Umsetzung wird die braungefärbte Reactionslösung wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, von reichlich gebildeten harzigen Producten abgesaugt, und das Filtrat durch Abdestilliren vom überschüssigen Benzol befreit. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu braunen Nadeln. Zur Reinigung kocht man die alkoholische Lösung derselben mit Thierkohle. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet das Reactionsproduct theils direct, theils auf Wasserzusatz ab. Die entstandene Verbindung bildet hellgelbe dünne Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 113—114°. Eigenschaften und Schmelzpunkt stimmen genau mit denen des *p*-Nitrodiphenyls (Schultz, Ann. 174, 210; Hübner, Ann. 209, 340) überein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ .

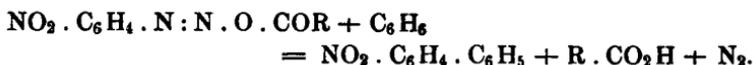
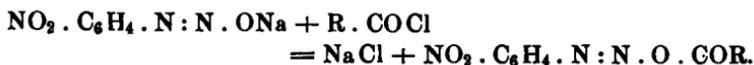
Procente: C 72.36, H 4.52, N 7.03.

Gef. » » 71.71, » 4.77, » 7.29.

<sup>1)</sup> Das werthvolle Material verdanke ich der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

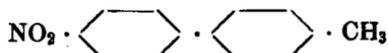
Bei der Reduction bildet die Verbindung das gleichfalls früher beschriebene entsprechende Amidoprodukt vom Schmp. 48—49°.

Die Reaction ist demnach im Sinne der folgenden Formeln verlaufen:



#### Einwirkung von Toluol und Säurechloriden auf Nitrophenylnitrosaminnatrium.

Die Operation wird in derselben Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt. Das vom Toluol befreite Reactionsproduct erstarrte nicht direct. Die mit Thierkohle entfärbte alkoholische Lösung setzt auf Wasserzusatz die entstandene Verbindung nur zum Theil in Krystallen ab, ein Theil bleibt ölig. Die abgesaugten Krystalle werden zur Reinigung aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sie sich in kleinen, gelblich-weissen, beiderseits doppelt abgeschrägten Prismen ab, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether leicht löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 103—104°. Der Analyse nach stellt sie ein nitrirtes Phenyltolyl, also jedenfalls die Verbindung



dar. Mit der von Carnelley (Chem. Soc. 1876, 13) durch Nitriren von Phenyl-*p*-Tolyl erhaltenen Verbindung (Schmp. 141°) stimmt sie augenscheinlich nicht überein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

Procente: C 73.24, H 5.16.

Gef. » » 72.34, » 5.49.

Diphenylbildung aus Diazverbindungen wurde übrigens schon früher von Culmann und Gasiorowski, Gattermann und von Möhlau (diese Berichte 26, 1996) beobachtet.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.