

Journals für praktische Chemie zugestellt wurden, aber selbstverständlich nur nach und nach zur Publication gelangen können, erschienen sind¹⁾.

Ich werde zur Wiederholung dieser Bitte veranlasst durch die Arbeiten des Hrn. Heinrich Wolff über die Einwirkung von Säurehydraziden auf Zucker²⁾, obwohl ich bereits im September vorigen Jahres mittheilte, dass über dieselben Condensationen im hiesigen Institute Untersuchungen im Gange seien³⁾. Ich möchte zu der Arbeit des Hrn. Wolff zwei Bemerkungen machen:

I. Hr. Dr. Radenhausen, welcher auf Veranlassung von Prof. Herzfeld die erste Verbindung eines Säurehydrazids mit einem Zucker, ein Arabinose-Nitrobenzhydrazid, dargestellt hat, ist mein langjähriger Schüler und Privatassistent gewesen. Mit ihm habe ich alle, auch entfernter liegende Fragen als die vorstehenden, betreffend die Reactionen der Säurehydrazide, ausführlich besprochen; namentlich aber die Verwendung der Nitrobenzhydrazide, um empfindliche Aldehyde oder Ketone in unlösliche, gut krystallisirte Condensationsproducte zu verwandeln, z. B. in Fällen, in denen Phenylhydrazin schmierige, Benzhydrazid zu wenig schwerlösliche Producte ergibt⁴⁾.

II. Das Benzhydrazid ist nicht zuerst von G. Struve, sondern von mir gelegentlich der Entdeckung des Stickstoffwasserstoffs 1890 dargestellt und ausführlich beschrieben worden⁵⁾.

115. O. Kühling: Ueber den Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste.

(Eingeg. am 14. März.)

Hrn. Bamberger's Publication im letzten Heft dieser Berichte (S. 403) veranlasst mich, meine weiteren Resultate beim Studium der Einwirkung von cyclischen Verbindungen auf das von Schraube und Schmidt entdeckte *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium zu veröffentlichen.

In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte 28, 41) habe ich die Bildung von Diphenylderivaten aus *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden beschrieben und als Zwischenproducte der Reaction Acylderivate des tautomeren normalen Nitrodiazobenzols angenommen. Hr. Bamberger scheint diese Annahme für überflüssig oder falsch

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 275—310; 51, 165—196; 51, 353—390.

²⁾ Diese Berichte 28, 160. ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 283 Anm.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 283. ⁵⁾ Diese Berichte 23, 3028.

zu halten, weil er beobachtet hat, dass auch freie Isodiazohydrate mit Benzol etc. Diphenylderivate liefern. Nach meiner Ansicht ist die Bildung eines Acylderivates beim Zusammenwirken von staubtrocknem *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, getrocknetem Benzol und einem Säurechlorid in der That zweifellos und der Rückschluss auf die Reaction der Natriumverbindung in der tautomeren Form $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$ ergibt sich einfach aus der weiteren Umsetzung mit den Kohlenwasserstoffen unter Stickstoff-Abscheidung, welche bei intermediärer Bildung der Acylverbindungen $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{R})\text{NO}$ nach O. Fischer's Versuchen schlechterdings unerklärlich wäre. Uebrigens habe auch ich beobachtet, dass die Reaction nicht nur bei Anwendung von Säurechloriden, sondern auch unter anderen Bedingungen, beispielsweise bei Anwendung von wasserfreien organischen Säuren verläuft, glaube jedoch, dass auch in diesem Fall und ebenso bei den Bamberger'schen Versuchen der Umsetzung mit der zweiten Componente stets eine Umlagerung in die tautomere normale Diazoverbindung vorangeht.

Was die experimentellen Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen betrifft, so habe ich bisher nachgewiesen, dass der Diazostickstoff auch durch die Reste des Benzaldehyds, Acetophenons, Benzoësäureesters, Phenetols, Benzylalkohols und des Pyridins ersetzt werden kann. Ich beabsichtige, die Reaction auch weiterhin auf geeignete cyclische Verbindungen auszudehnen.

Die Umsetzung habe ich im Allgemeinen in der Weise ausgeführt, dass die scharf getrocknete und fein gepulverte Natriumverbindung mit einem grossen Ueberschuss der an Stelle des Diazorestes einzuführenden Verbindung übergossen und in das Gemenge unter gutem Abkühlen Acetylchlorid, oder wo es ohne Erstarren des Gemischs möglich war, Eisessig eingetragen wurde. Nach beendeter Reaction, die übrigens in wenigen Minuten verläuft, wurde der Ueberschuss der zweiten Componente durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben, das zurückbleibende Condensationsproduct durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroïn von der Hauptmenge der entstandenen Harze befreit und der Rückstand der Lösung schliesslich in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Beim Eingiessen der filtrirten Flüssigkeit in Wasser scheidet sich das Reactionsproduct meist in Krystallen ab.

Die Ausbeuten sind bei den nicht substituirten Verbindungen, Benzol und Pyridin, relativ gut, in den meisten anderen Fällen sehr mangelhaft.

Die Constitution der entstandenen Verbindungen ist nicht definitiv festgestellt. Wahrscheinlich wird, nach analogen Reactionen zu schliessen, der Rest des Diazokörpers in die Parastellung zur substituierenden Gruppe des Benzolkerns und zum Stickstoffatom des

Pyridins treten; doch will ich bemerken, dass das weiterhin als *p*-Nitrooxydiphenyl beschriebene Product mit dem von Schmidt und Schultz beschriebenen *p*-Nitro-*p*-oxydiphenyl im Schmelzpunkt nicht übereinstimmt.

p-Nitrophenylbenzaldehyd, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

Entsteht in der oben beschriebenen Weise aus *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, Benzaldehyd und Acetylchlorid. Das Reactionsproduct scheidet sich beim Eingiessen der mit Thierkohle gereinigten alkoholischen Lösung in Wasser in mikrokrystallinischen Blättchen ab.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn, sie schmilzt unscharf zwischen 115—120°. Beim anhaltenden Schütteln der ätherischen Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium scheidet sich eine krystallinische Bisulfitverbindung ab. Zur Darstellung eines Oxims reichte die geringe erhaltene Menge nicht aus.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$.

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.56.

p-Nitrophenylacetophenon, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Entsteht in gleicher Weise aus der Isodiazoverbindung, Acetophenon und Acetylchlorid. Das aus der wässrig-alkoholischen Lösung in etwas besserer Ausbeute als beim Benzaldehyd krystallisierende Product bildet nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol hellgelbe feine Nadeln, welche unscharf bei 90—94° schmelzen. Dieselben sind in Wasser unlöslich, nicht gerade schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroïn. Ein Oxim wurde auch beim mehrstündigen Kochen mit Hydroxylaminlösung nicht erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Procente: N 5.81.

Gef. » » 5.94.

p-Nitrophenylbenzoesäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Der Ester dieser Säure entsteht beim Behandeln eines Gemenges von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium und Benzoesäureäthylester mit Acetylchlorid oder Eisessig. Er konnte nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden und wurde deshalb durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die wässrige Lösung des Verseifungsproductes scheidet beim Ansäuern eine braune amorphe Masse ab. Zur Reinigung wird dieselbe mit stark verdünntem Alkohol ausgekocht, und die aus der Lösung beim Erkalten abgeschiedene Säure aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie in röthlich-gelb gefärbten Nadeln erhalten wird. Dieselben sind in Folge der starken

Neigung der Säure in höheren Temperaturen Kohlensäure abzuspalten, noch nicht rein. Sie werden deshalb durch kohlen-saures Natron von nicht sauren Beimengungen befreit, und in benzolischer Lösung bis zum Verschwinden des braunen Farbentons mit Ligroïn versetzt. Der Rückstand dieser Lösung (der event. nochmals in absolut ätherischer Lösung mit Ligroïn behandelt wird) krystallisirt aus heissem Benzol in Form eines gelblich-weißen mikrokrystallinischen Pulvers, welches, rasch erhitzt, bei 189° schmilzt. Der Analyse nach enthält auch diese Substanz exsiccator-trocken etwas durch Kohlensäure-Abspaltung entstandenes Nitrodiphenyl.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.
Procente: N 5.79.

Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
Procente: N 7.03.
Gef. » » 6.22.

Beim Trocknen bei 100° wird ebenfalls Kohlensäure abgespalten; die Verbindung verliert bei dieser Temperatur fortgesetzt an Gewicht und enthält nach 4stündigem Erhitzen 6.44 pCt. Stickstoff.

Die Säure ist unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Wasser und in kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. In ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe. Die Lösung wird von Silbernitrat, Kupfersulfat, Chlorbaryum und Chlorcalcium nicht gefällt.

p-Nitroxidyphenyl, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

Der Aethyläther dieses Phenols entsteht beim Behandeln eines Gemenges von *p*-Nitrophenylnitrosamin-natrium und Phenetol mit Acetylchlorid. Er krystallisirte nicht direct und wurde deshalb durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° verseift. Das Verseifungsproduct wird in Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Sie trübt sich stark und scheidet im Verlauf einiger Stunden das Phenol in Nadeln ab. Zur Reinigung wird die benzolische Lösung desselben mit Ligroïn behandelt und der Rückstand der filtrirten Lösung nochmals aus verdünntem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt. Man erhält so hellgelbe feine Nadeln vom Schmp. 120° (Schmidt und Schultz geben für *p*-Nitro-*p*-oxydiphenyl den Schmp. 170° an [Ann. d. Chem. 207, 347]).

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.
Procente: N 6.51.
Gef. » » 6.59.

Das Phenol löst sich schwer in Wasser, leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether, von Ligroïn wird es nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

p-Nitrophenylbenzylalkohol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Die Verbindung entsteht beim Behandeln eines Gemenges von *p*-Nitrophenylnitrosamminatrium und Benzylalkohol mit Eisessig oder Acetylchlorid. Zur Verseifung des etwa entstandenen Esters wird das in Benzol-Ligroïnlösung von der Hauptmenge der harzigen Beimengungen befreite Product kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht und die beim Eintragen in viel Wasser abgeschiedene bräunliche Verbindung durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle gereinigt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich bei Wasserzusatz das Diphenylderivat in weissen Krystallen ab, welche man aus siedender Benzol-Ligroïnlösung in feinen, centrisch vereinigten Nadeln erhält. Die Verbindung schmilzt bei 121—122°.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Procente: N 6.11.

Gef. » » 6.26.

p-Nitrophenylbenzylalkohol ist sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn, löst sich leicht in Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aether.

p-Nitrophenylpyridin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

Entsteht beim Behandeln eines Gemenges der Isodiazoverbindung und von Pyridin mit überschüssigem Eisessig und etwas Acetylchlorid. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in viel Wasser scheidet sich eine braune feste Masse ab. Dieselbe löst sich zum Theil in Benzol und die von festen Harzen abfiltrirte benzolische Lösung hinterlässt beim Abdestilliren einen krystallinisch erstarrenden Rückstand. Zur weiteren Reinigung wird derselbe in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, die aus dieser Lösung erhaltenen gelblichen Krystalle in benzolischer Lösung mit Ligroïn behandelt und schliesslich aus wenig siedendem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe compacte Krystallaggregate, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Die Verbindung schmilzt unscharf bei 117°, beginnt aber schon bei 109° zusammenzusintern.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

Procente: N 14.00.

Gef. » » 14.02.

Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren zu Salzen, von denen das Chlorhydrat beim Eindampfen unter Abscheidung der Base Zersetzung erleidet, während das Sulfat beständig ist.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.