

201. H. B. Hill: Notiz über 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-4-nitrophenol.

(Eingegangen am 21. April.)

Vor einigen Monaten erschien eine interessante Abhandlung von Borsche ¹⁾ über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen, die ich zur Zeit ihrer Veröffentlichung leider übersehen habe. Zwei Producte der Reaction wurden näher beschrieben, welche die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines Nitrosooxydiphenyls resp. eines Nitrosooxydiphenylbenzols zeigten. Obwohl der Verfasser nichts Bestimmtes über die Constitution der beiden Nitrosophenole anzugeben vermochte, nahm er mit Recht an, dass die Phenylgruppe in die Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten wäre. Aus den beiden Nitrosophenolen konnten die entsprechenden Amidophenole, Chinone und Hydrochinone leicht erhalten werden, die zugehörigen Nitrophenole liessen sich jedoch nicht durch Oxydation darstellen.

Das 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol wurde vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium von C. A. Soch auf eine Weise dargestellt, welche die Constitution desselben sicher feststellt. Das entsprechende Natriumsalz bildet sich leicht durch die Einwirkung von Nitromalonsäurealdehyd auf Dibenzylketon in schwach alkalischer Lösung; nach 24-stündigem Stehen kann man etwa 95 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitrophenol durch Einleiten von Kohlensäure ausfällen. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper farblose, schiefe Prismen, die bei 135—136° (corr.) schmelzen.

$C_{18}H_{13}NO_3$. Ber. C 74.20, H 4.50.
Gef. » 74.06, » 4.99.

Die Bildung dieses Diphenylnitrophenols ist zwar schon an anderer Stelle ²⁾ erwähnt, die ausführlichere Beschreibung desselben wird jedoch erst in nächster Zeit erscheinen. Von seinem Nitrophenol ausgehend, hat Soch ebenfalls das entsprechende Amidophenol, Chinon und Hydrochinon dargestellt. Die corrigirten Schmelzpunkte dieser Körper fand er zu 149—150°, 135—136° resp. 179—180°, während Borsche für die gleichnamigen, durchaus ähnlichen von ihm dargestellten Körper die Schmelzpunkte 146—147°, 137—138°, resp. 177—178° angiebt. Wenn auch diese Zahlen nicht genau mit einander übereinstimmen, kann man doch an der Identität der fraglichen Verbindungen kaum zweifeln.

In neuerer Zeit hat W. J. Hale durch Condensation des Nitromalonsäurealdehyds mit Benzylmethylketon das 2-Phenyl-4-nitrophenol

¹⁾ Diese Berichte 32, 2935.

²⁾ Am. Chem. Journ. 22, 89.

erhalten. Aus kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, bildet es lange, gelbe, bei 125—126° (corr.) schmelzende Nadeln.

$C_{12}H_9NO_3$. Ber. C 66.94, H 4.22.
Gef. » 67.14, » 4.57.

Das zugehörige Amidophenol schmilzt bei 198—199° (corr.), und das Chinon bei 112—113° (corr.), Zahlen, die annähernd mit den Angaben von Borsche (192 und 107°) übereinstimmen.

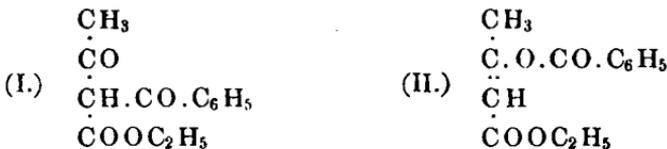
Harvard University, 12. April 1900.

202. L. Claisen und E. Haase: Ueber die Acetylrirung des Acetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns ¹⁾ mit, dass Körper, welche die Gruppierung $.CO.CH_2.CO.$ enthalten, sich leicht und glatt dadurch acylieren lassen, dass man sie mit Säurechloriden bei Gegenwart von Pyridin oder anderen tertiären Basen behandelt. Während aber bei der älteren Acylierungsmethode — Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze — das Acyl gewöhnlich an den Kohlenstoff tritt, sodass ein *C*-Acylderivat entsteht, führt dieses neue Verfahren in allen bis jetzt studirten Fällen zu den isomeren *O*-Acylderivaten. Beide Methoden ergänzen sich also in willkommener Weise. Um das Gesagte mit einem Beispiel zu belegen, so wird aus Natracetessigester und Benzoylchlorid fast nur *C*-Benzoyl-Acetessigester (I.) ²⁾ erzeugt, während freier Acetessigester bei der Behandlung mit Pyridin und Benzoylchlorid ausschliesslich den *O*-Benzoyl-Acetessigester (II) liefert, dessen Gewinnung nach den bisherigen Angaben ³⁾ mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft war.



¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 106 und 110; 297, 2 (Anmerk.).

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 65.

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 276, 201.