

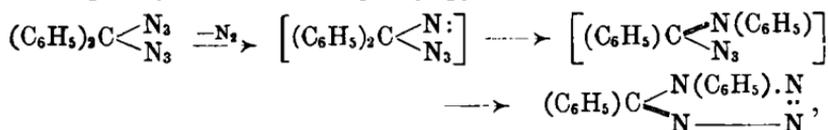
Mitteilungen.

162. G. Schroeter: Über Umlagerungen (III. Abhandlung)¹⁾.

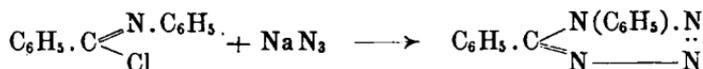
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. April 1911; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In Verfolgung früherer Arbeiten, welche zur Aufklärung der intramolekularen Umlagerungen dienen, bringt diese Untersuchung einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung. Diesbezüglich hatte ich früher (l. c.) gezeigt, daß die Chloride aromatischer Ketone (Benzophenon- und *p*-Nitrobenzophenon-chlorid) durch Umsetzung mit Natriumazid oder Silberazid in Ketondiazide umgewandelt werden; diese letzteren spalten beim Erhitzen in Amyl-ätherlösung 1 Mol. Stickstoff ab unter Hinterlassung von Restmolekülen, deren freie Stickstoffvalenzen durch ihr Valenzausgleichungsbestreben den eigentlichen Anlaß zur intramolekularen Atomgruppenverschiebung geben. Aus Benzophenon-diazid entstand so das *N*, α -Diphenyl-tetrazol (Diphenyl-pyrro-*a, b, b'*-triazol):



dessen Konstitution und Bildungsmechanismus dadurch bewiesen werden konnte, daß es sich auch glatt durch Umsetzung von Benzanilidimidchlorid mit Natriumazid:

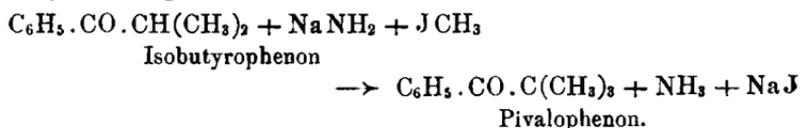


herstellen ließ. Ähnlich wurde das *p*-Nitrobenzophenonchlorid in ein *N, C*-Phenyl-*p*-nitrophenyl-tetrazol umgewandelt, jedoch blieb die Frage offen, ob die Phenyl- oder die *p*-Nitrophenyl-Gruppe hier die wandernde ist; ich habe diese Frage auch jetzt noch nicht aufgeklärt, weil mein damaliger Mitarbeiter das Thema nicht fortsetzen konnte.

Aber in einem anderen ähnlichen Falle hat sich der Beweis dafür, welches die wandernde Gruppe ist, besonders einfach erbringen lassen, nämlich bei einem gemischten, aliphatisch-aromatischen Keton. Die einfachsten dieser Ketone, wie Acetophenon, Propiophenon, *norm.*- oder *iso*-Butyrophenon sind für die Diazid-Reaktion ungeeignet, weil die

¹⁾ B. 42, 2336, 3356 [1909].

aus den Ketonen der allgemeinen Formel $C_6H_5.CO.CHR_2$ ($R = H$ oder Alkylradikale) mit Phosphorchlorid entstehenden Dichloride, $C_6H_5.C(Cl)_2.CHR_2$, allzu leicht Salzsäure abspalten und in olefinische Monochloride übergehen; es war deshalb ein Keton zu wählen, welches eine tertiäre Alkylgruppe an die Carbonylgruppe gebunden enthielt. Solche Ketone sind leicht zugänglich geworden durch die Arbeiten Nefs, Claisens und besonders Hallers¹⁾: läßt man z. B. auf Acetophenon, Propiophenon oder Isobutyrophenon Natriumamid und dann Jodalkyle einwirken, so erhält man als Endprodukte Phenyl-*tert.*-alkylketone; aus Isobutyrophenon läßt sich so leicht Pivalophenon (Trimethyl-acetophenon) herstellen:

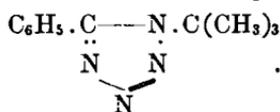


Pivalophenon-chlorid, $C_6H_5.C(Cl)_2.C(CH_3)_3$, entsteht glatt durch Erhitzen von Pivalophenon mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphorchlorid während 2 Stunden auf 140–160°. Durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck vom gleichzeitig entstandenem Phosphoroxychlorid getrennt, siedet das Pivalophenon-chlorid, ein farbloses Öl, bei 118–120° unter 10 mm Druck; Ausbeute gut, bei sorgfältigem Aufarbeiten wohl quantitativ.

0.1605 g Sbst. (nach Carius): 0.2098 g AgCl.

$C_{11}H_{14}Cl_2$. Ber. Cl 32.72. Gef. Cl 32.34.

C-Phenyl-*N*-tertiärbutyl-tetrazol-(pyrro-*a, b, b'*-triazol):



2.17 g Pivalophenon-chlorid (10 Millimol), in 20 ccm Amyläther gelöst, wurden mit 4 g trockenem Silberazid (20 Millimol + 1 g Überschuß) am Rückflußkühler im Paraffinbade langsam bis zum Siedepunkt des Amyläthers erhitzt; schon bei 120° begann Stickstoff-Entwicklung, nach zweistündigem Erhitzen wurde die Reaktion abgebrochen. Beim Erkalten krystallisierten aus dem Amyläther lange Nadeln, das Gemisch wurde daher nochmals erhitzt und die Flüssigkeit warm vom Chlorsilber-Stickstoffsilber-Gemisch abgesaugt, der Amyläther in vacuo größtenteils abdestilliert. Der Rückstand erstarrte zu

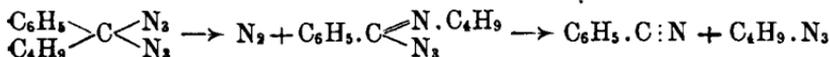
¹⁾ Vergl. A. 310, 316 [1898]; B. 38, 697 [1905]; C. r. 148, 70 [1909]. u. a. O.

einem Brei von Krystallen, deren Menge durch Zusatz von etwas Petroläther noch vermehrt wurde; Ausbeute 1.1 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Amyläther erhält man das Produkt in langen, breiten, weißen Nadeln vom Schmp. 102°.

0.1284 g Sbst.: 30.8 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{11}H_{14}N_4$. Ber. N 27.72. Gef. N 27.63.

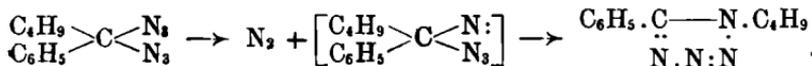
Die Ausbeute an dieser Substanz beträgt bestenfalls 60 % der Theorie; die Umsetzung ist also nicht vollständig, einmal deshalb, weil das Silberazid, wenn es mit Chlorsilber umhüllt ist, nicht mehr auf das Pivalophenon-chlorid einwirkt, wenn die Reaktion bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung des Chlorids vorgeschritten ist. Außerdem aber wurde beim Arbeiten mit größeren Mengen des Chlorids auf einmal und mit verhältnismäßig wenig Amyläther die Bildung einer bei 77—82° siedenden, überaus betäubend nach Estern der Stickstoffwasserstoffsäure riechenden Flüssigkeit beobachtet, die nicht näher untersucht wurde, von der ich aber vermute, daß sie *tert.*-Butylazid, $(CH_3)_3C.N_3$, ist, welches durch Zersetzung eines Teiles des zunächst aus Pivalophenon-chlorid und Silberazid entstehenden Pivalophenon-diazids nach der Gleichung:



Pivalophenondiazid

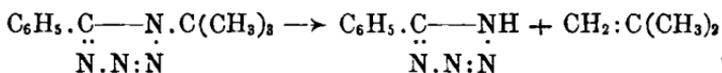
Benzonitril *tert.*-Butylazid

gebildet sein kann. Für diese Deutung jener Nebenreaktion spricht auch die gleich zu erörternde Umwandlung des Pivalophenon-oxims mittels Phosphorchlorid. In der Hauptsache aber vollzieht sich die Umwandlung des Pivalophenon-diazids nach der Gleichung



Die Konstitutionsformel dieses *C*-Phenyl-*N*-tertiärbutyl-tetrazols, einer Substanz, die in Krystallform und Löslichkeit den anderen (l. c.) nach meiner Diazidmethode dargestellten Tetrazolen ähnelt, ließ sich, sozusagen mit einem Handgriff, folgenderart feststellen: In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Tetrazol unter freiwilliger, gelinder Wärmeentwicklung auf, zunächst ohne tiefgreifende Veränderung; erwärmt man aber die Lösung von 0.2 g Phenyl-tertiärbutyl-tetrazol (1 Millimol) in 2 g einer 88—90-prozentigen Schwefelsäure etwa 2 Minuten auf 130°, so tritt Geruch nach Isobutylene auf, und beim Verdünnen der abgekühlten, braun gefärbten Flüssigkeit mit dem etwa 10-fachen Volumen Eiswasser fallen 0.11 g farblose krystallinische Flocken aus. Will man gute Ausbeuten erhalten, so empfiehlt es sich, die Reaktion mit kleinen Portionen auszuführen. Der so gewonnene Körper

ist die bekannte Benzenyl-tetrazotsäure Lossens, das *C*-Phenyl-tetrazol, dessen Bildung aus dem Phenyl-tertiärbutyl-tetrazol folgende Gleichung erläutert:



Die Phenyl-tetrazotsäure wurde durch Schmelzpunkt, Löslichkeit — man kristallisiert sie am bequemsten auch aus Amyläther um —, sowie durch eine Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein identifiziert.

0.2444 g brauchten 16.15 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$. Ber. NaOH 27.39. Gef. NaOH 27.25.

Diese Ablösbarkeit der *tert.*-Butylgruppe von dem sie bindenden Stickstoffatom als Isobutylen ist nichts Absonderliches; sie ist zwar anscheinend beim *tert.*-Butylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NH}_2$, als dessen Abkömmling das *C*-Phenyl-*N*-tertiärbutyl-tetrazol zu betrachten ist, noch nicht beobachtet worden, aber der leichte Zerfall des *tert.*-Butylalkohols in Wasser und Isobutylen ist ja eine wohlbekannte Analogie.

Hiermit ist also erwiesen, daß bei der Umlagerung, welche das Pivalophenon-diazid nach Abspaltung von 1 Mol Stickstoff erleidet, die *tert.*-Butylgruppe die wandernde ist. Dies ist zunächst deshalb unerwartet, weil bei der Beckmannschen Umlagerung des Acetophenon-oxims bekanntlich die Phenylgruppe wandert, unerwartet ferner auch deshalb, weil bei den Spaltungen, welche Pivalophenon und ähnliche Phenyl-*tert.*-alkyl-ketone beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumamid erleiden¹⁾, immer die Phenylgruppe abgespalten wird, die tertiären Alkylgruppen aber an der Carbonylgruppe haften bleiben.

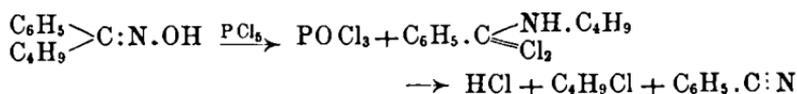
Diese Betrachtungen veranlaßten mich, das Pivalophenon-oxim der Beckmannschen Umlagerung zu unterziehen. Das Ergebnis war, daß Pivalophenon-oxim sich je nach Art des Umlagerungsmittels verschieden verhält.

Umlagerung des Pivalophenon-oxims mit Phosphorchlorid.

Pivalophenon-oxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$, läßt sich nach Hallers Vorschrift (l. c.) aus dem Keton mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung leicht und in guter Ausbeute herstellen. Löst man 5 g des Oxims in 70 ccm Äther und gibt in kleinen Portionen 6.3 g Phosphorchlorid (1 Mol) hinzu, so tritt zwar jedesmal heftige Reaktion unter Aufsieden des Äthers, aber keine Salzsäure-Entwicklung auf; es scheidet sich ein weißer,

¹⁾ Vergl. Haller und Bauer, C. r. 148, 127 [1909] u. a. O.

krystallinischer Niederschlag ab, der aber nach einiger Zeit wieder in Lösung geht, wenn nach Eintragen des Phosphorpentachlorids der Äther im Sieden erhalten wird. Destilliert man nun den Äther ab, zersetzt den Rückstand mit Eis, nimmt wieder mit Äther auf, trocknet und fraktioniert unter vermindertem Druck, so erhält man 2.2 g Benzotrinitril (Sdp. 65° bei 10 mm Druck), welches durch Siedepunkt, Geruch und Verseifung zu Ammoniak und Benzoesäure erkannt wurde; im Kolben verblieb ein öliger Rückstand von 0.4 g, dessen chemische Natur fraglich bleibt. Der Mechanismus der Reaktion in den einzelnen Phasen ist nicht ganz klargestellt, sicherlich spielt aber ein Additionsprodukt des Oxims mit Salzsäure oder Phosphorchloriden eine Rolle bei der Umlagerung, die in der Hauptsache dem Schema:



entspricht. Dafür, daß die *tert.*-Butylgruppe — vor ihrer völligen Ablösung — vom Kohlenstoff an den Stickstoff gewandert sein muß, spricht die oben erwähnte große Haftenergie dieser Gruppe im Pivalophenon, der die ebenfalls oben nachgewiesene leichte Abspaltbarkeit dieser Gruppe vom Stickstoff im *C*-Phenyl-*N*-tertiärbutyl-tetrazol gegenübersteht. Um aber diese Auffassung der Umsetzung noch mehr zu erhärten, wurde

Benz-tertiärbutyl-amid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$,

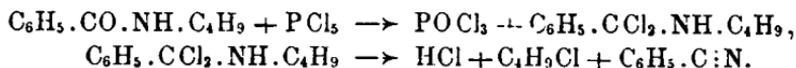
aus Benzoylchlorid (1 Mol) und Tertiärbutylamin (2 Mol) in ätherischer Lösung dargestellt; beim Vereinigen dieser Substanzen fällt nebst dem Butylamin-chlorhydrat ein Teil des in kaltem Äther schwer löslichen Amids aus. Der Brei wird daher unter Zusatz von Benzol, welches das Amid leichter löst, mit Wasser zur Entfernung des Butylamin-chlorhydrats durchgeschüttelt; das in Wasser unlösliche Benz-tertiärbutyl-amid krystallisiert nach dem Einengen der Äther-Benzol-Lösung größtenteils in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 135.5° aus.

0.3624 g Subst.: 25.0 ccm N (13.5°, 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. N 7.93. Gef. N 8.15.

Mischt man 7 g Benz-tertiärbutylamid (40 Millimol) mit 8.5 g Phosphorchlorid (40 Millimol), so tritt beim Anwärmen auf dem Wasserbad Reaktion ein unter Verflüssigung und Entwicklung von Gas, das in der Hauptsache Salzsäure ist, jedoch wohl auch schon Tertiärbutylchlorid enthält, da vorgelegtes Wasser Trübung zeigte und an Gewicht mehr zunahm, als der Theorie für 40 Millimol Salzsäure entsprach. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun mit Eis durchgeschüttelt, das rückständige Öl mit Äther aufgenommen, trocken filtriert und die Lösung destilliert; mit dem Äther ging die Hauptmenge des Butylchlorids

(nicht isoliert) fort; bei 65° unter 10 mm Druck destillierte dann konstant Benzonnitril über, dessen Menge 3.8 g betrug; berechnet waren 4.1 g nach der Gleichung:



Es ist demnach erwiesen, daß das Amidchlorid aus Benz-tertiärbutylamid spielend leicht zerfällt in Salzsäure, Butylchlorid und Benzonnitril, was zu beweisen war.

Demnach wandert bei der Umlagerung des Pivalophenon-oxims mittels Phosphorpentachlorid die *tert.*-Butylgruppe, ebenso wie bei der Umlagerung des Pivalophenon-diazids.

Umlagerung von Pivalophenon-oxim mit Eisessig-Salzsäure.

In eine Lösung von 3 g Pivalophenon-oxim in 20 ccm Eisessig wurde $\frac{1}{2}$ Stunde Salzsäure-Gas geleitet, die Lösung dann 2 Stunden unter Rückfluß gekocht und das Umwandlungsprodukt hernach mit Wasser ausgefällt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, wobei es in farblosen Krystallen vom Schmp. 132° erhalten wird. Ausbeute 2.4 g. Dieses Umlagerungsprodukt ist das mit Benz-tertiärbutylamid isomere Pivalinsäure-anilid, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.2556 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 757 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$. Ber. N 7.93. Gef. N 7.87.

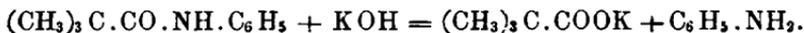
Das Anilid ist ziemlich schwierig verseifbar; die Verseifung zu Anilin und Pivalinsäure, durch welche die Struktur bewiesen wird, wurde folgendermaßen bewirkt: 2 g Substanz, 2 g KOH und 7 ccm Alkohol wurden im Einschmelzrohr 4 Stdn. auf 140° erhitzt; es schieden sich dann beim Verdünnen mit Wasser nur noch geringe Mengen unveränderten Anilids ab. Mit dem Wasser und Alkohol wurde sodann das abgespaltene Anilin aus der alkalischen Flüssigkeit abgetrieben und als Anilinchlorhydrat gewogen: es waren 1.5 g (roh), also soviel wie die Theorie verlangt.

Der alkalische Rückstand, welcher die Pivalinsäure als Kaliumsalz enthalten mußte, wurde mit Essigsäure neutralisiert und mit Kupferacetat versetzt; nach einigem Stehen schied sich pivalinsäures Kupfer in dunkelgrünen, wohl ausgebildeten Krystallen aus, die analysiert wurden:

0.2374 g Sbst.: 0.0714 g CuO.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cu}$. Ber. Cu 23.92. Gef. Cu 24.03.

Das Resultat der Verseifung entspricht also der Gleichung:



Demnach wandert bei der Umlagerung des Pivalophenon-oxims mit Eisessig-Salzsäure, wie bei dem Acetophenon-oxim die Phenylgruppe, während beim Umlagern mit Phosphorpentachlorid die tertiäre Butylgruppe wandert, wie oben dargetan.

Dieses Resultat mahnt meines Erachtens zur Vorsicht gegenüber Folgerungen auf die Konfiguration der Oxime aus ihren Umlagerungsprodukten, so verlockend auf manchen Reaktionsgebieten solche Schlüsse auch sind. Das Umlagerungsreagens wirkt hier offenbar nicht einfach als Katalysator, wie Beckmann¹⁾ anzunehmen geneigt ist, sondern nimmt seiner Eigenart nach selbst an der Reaktion teil, welche der Stieglitz-Schroeterschen Theorie²⁾ zufolge primär in einer Addition des sauren Reagens an das Oxim besteht.

Hr. Montagne³⁾ hält diese Theorie eben deshalb für unannehmbar, weil sie primär Additionsprodukte annimmt; denn dann läßt sich durch Formeln auf dem Papier nicht so bequem erklären, warum *syn*-(α -)Oxime häufig andere Umlagerungsprodukte geben als die isomeren *anti*-(β -)Oxime. Hr. Montagne gilt also die *syn-anti*-Formulierung isomerer Oxime in ihrer räumlichen Beziehung bei der Beckmannschen Umlagerung als ein unverrückbares Grundgesetz.

Demgegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß es immer noch Chemiker gibt, die der *syn-anti*-Konfiguration weder bei der Fumar- und Maleinsäure, noch bei den Diazo- und Isodiazokörpern, noch auch bei den α - und β -Oximen restlos beistimmen, Chemiker, die darauf hinweisen, daß diese Isomeren besser als stabile und labile oder ähnlich bezeichnet würden, und daß sie sich durch größeren oder geringeren Energieinhalt wesentlich unterscheiden.

Es ist meines Erachtens wohl begreiflich, daß, wie ein und dasselbe Pivalophenon-oxim mit verschieden-energetischen Umlagerungsreagenzien (Phosphorpentachlorid bzw. Eisessig-Salzsäure) verschiedene Umlagerungsprodukte gibt, wie oben gezeigt wurde, so auch verschieden-energetische Formen des Oxims mit ein und demselben Umlagerungsreagens verschiedene Umlagerungsprodukte liefern, wobei man von Konfigurationsformeln ganz absehen kann.

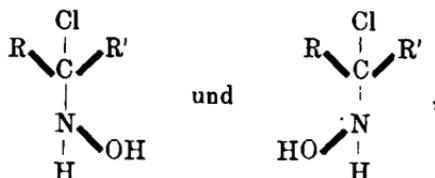
Aber auch wenn man Hr. Montagne auf das *syn-anti*-Konfigurationsgebiet folgt, behält er mit seinen abweisenden Folgerungen für meine Theorie der Beckmannschen Umlagerungen nicht Recht;

¹⁾ B. 27, 301 [1894].

²⁾ Ich habe diese Theorie zunächst zwar unabhängig von Stieglitz erfaßt, es ist aber kein Zweifel, daß Stieglitz die Priorität gebührt; ich darf für mich nur in Anspruch nehmen, der erste gewesen zu sein, der einen positiven experimentellen Beweis für die Theorie erbracht hat.

³⁾ Vergl. J. P. Montagne, B. 43, 2014 [1910].

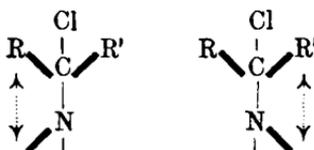
denn die beiden, aus stereomeren Oximen durch Salzsäure-Addition entstehenden (sterisch zu betrachtenden) Systeme:



sind nur dann identisch, wenn sofortige freie Drehbarkeit um die Achse $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ besteht.

In der Tat wird das Zustandekommen einer solchen Drehung angenommen werden können, wenn man aus einem einheitlichen Oxim — also der *syn*- oder der *anti*-Form nach sterischer Auffassung — die beiden möglichen Umlagerungsprodukte entstehen sieht — bekanntlich ein recht häufiger Fall, in welchem also gerade die Annahme der Anlagerungsprodukte eine Erleichterung des Verständnisses der Vorgänge vom stereochemischen Standpunkte aus bietet. In den extremen Fällen aber, d. h. in solchen Fällen, in denen die beiden isomeren Oximformen verhältnismäßig beständig, daher isoliert und untersucht worden sind, wird auch die freie Drehbarkeit der Additionsprodukte um die $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ -Achse infolge von gegenseitiger Anziehung

der einander nahestehenden Gruppen eine beschränkte sein; die von mir beispielsweise angenommene Wasser-Abspaltung wird dann schneller vor sich gehen als die Achsendrehung, und auch nach der Abspaltung der H.OH-Gruppen werden die freien Stickstoffvalenzen im *syn*-Falle nach der einen, im *anti*-Falle nach der anderen Seite gravitierend:



die Wanderung bald der einen, bald der anderen Alkylgruppe bewirken; es bleibt nach der Wanderung an dem C- und an dem N-Atome je eine freie Valenz, durch deren gegenseitiges Absättigungsbestreben nunmehr eine Drehung der Systeme besonders leicht vor sich gehen wird.

Auf Grund dieser Betrachtungen ist vom Standpunkte der *syn-anti*-Konfiguration der Oxime aus auch nach der Stieglitz-Schroeterschen Theorie die Bildung isomerer Umlagerungsprodukte zu erwarten; also fällt die Montagnesche Kritik in sich zusammen.

Darin hat Montagne freilich nicht ganz Unrecht, daß der experimentelle Beweis, den ich für die Stieglitz-Schroetersche Theorie der Beckmannschen Umlagerung erbracht habe, ein Analogiebeweis ist; ich halte eben, wie schon früher (l. c.) gesagt, a priori für unwahrscheinlich, daß es gelingen wird, die Substanzen mit einwertigem Stickstoffatom, die ich einerseits bei der Beckmannschen Umlagerung aus den Oximen der Ketone, andererseits bei der von mir beobachteten Umlagerung der Ketondiazide als Zwischenprodukte annehme, zu isolieren und eventl. zu identifizieren. Aber es scheint mir doch keine schlechte Beweisführung zu sein, aus ähnlichem Reaktionsverlauf auf ähnliche Zwischenprodukte zu schließen; da nun über meine Interpretation des Umlagerungsverlaufs bei den Ketondiaziden kein Zweifel laut geworden ist, zudem die Analogie der Umlagerung der Säureazide einerseits, der Säurehydroxamide (Hydroxamsäuren) andererseits derjenigen der Ketonazide und Ketonoxime als Parallele zur Seite steht, wird man meinem Analogieschluß auf die Umlagerung der Ketoxime Beweiskraft nicht absprechen können. Im übrigen bleibe ich bemüht, das Bild der Beckmannschen und der ähnlichen intramolekularen Atomverschiebungen experimentell noch weiter auszugestalten.

Bei den Experimenten dieser Arbeit hat mich mein früherer Privatassistent, Hr. Dr. phil. L. Galatty, in dankenswerter Weise unterstützt.

168. A. Kliegl und Karl Haas: Über *o, o'*-Dinitro-tolan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. April 1911.)

Bei Versuchen, welche eine möglichst glatte Rückverwandlung von *o*-Nitrobenzalchlorid in *o*-Nitrobenzaldehyd bezwecken, haben wir die Beobachtung gemacht, daß *o*-Nitrobenzalchlorid mit äthylalkoholischem Alkali in eigentümlicher Weise unter Bildung eines chlorfreien, in gelben Nadeln krystallisierenden Körpers von der empirischen Formel $C_{14}H_8O_4N_2$ reagiert. Seine Zusammensetzung wie seine Bildungsweise veranlaßten uns, ihn für *o, o'*-Dinitro-tolan anzusprechen, was durch die weiteren Ergebnisse unserer Untersuchung durchaus bestätigt wurde.

Alkoholisches Alkali bewirkt demnach beim *o*-Nitrobenzalchlorid nicht nur eine Chlorwasserstoff-Entziehung wie beim *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid, die dabei in Dinitrostilbene übergehen¹⁾, sondern weiter-

¹⁾ Bischoff, B. 21, 2072 [1888]; Strakosch, B. 6, 328 [1873].