

die großen Oktetts von Br und J angelagerten C-Rumpfes schwächer als die entsprechende Wirkung eines H-Kernes.

4. Die Additivität der Molrefraktion aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoffe unter Benutzung je eines Refraktions-Äquivalenten für das C- und H-Atom (bzw., was theoretisch befriedigender ist, je eines Bindungs-Refraktionswertes für die (C = C)- und (C = H)-Bindung) bedeutet im Licht der Elektronentheorie Folgendes: Bei Veränderung eines der vier gleichwertigen Elektronenpaare des an vier gleiche Liganden gebundenen Kohlenstoff-Oktetts infolge einer Substitution an diesem Elektronenpaar erfahren die übrigen Paare keine refraktometrisch nachweisbare Beeinflussung.

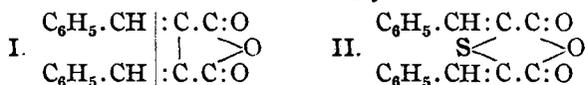
5. Die Tatsache, daß man bei der bisherigen Zerlegung der Molrefraktion von Äthern und Alkoholen bzw. von den 3 Arten aliphatischer Amine mehr als 3 Atomrefraktions-Äquivalente (z. B. C, H und N) braucht, rührt einerseits daher, daß aufeinanderfolgende gleichartige Substitutionen am O- bzw. N-Oktett ungleiche Änderungen der Refraktion bedingen, andererseits daher, daß diese Änderungen von den durch gleiche Substitution bedingten Änderungen im Falle des C-Oktetts verschieden sind.

6. Die ungleiche optische Auswirkung aufeinanderfolgender gleichartiger Substitutionen am O- oder N-Oktett dürfte in erster Linie daher rühren, daß nach dem Verteilungsschema der Elektronen von J. D. Main Smith und E. C. Stoner die 8 Elektronen der Neon-Hülle sich nicht zu vier gleichwertigen Elektronenpaaren gruppieren lassen.

#### 42. Hans Stobbe, Gustav Ljungren und Joachim Freyberg: Eine Parallele zwischen Diphenyl-fulgid und Dibenzal- thiodiglykolsäure-anhydrid.

(Eingegangen am 24. Dezember 1925.)

Während die Diphenyl-fulgensäure (Dibenzal-bernsteinsäure) schon beim Übergießen mit kaltem Acetylchlorid zu dem Diphenyl-fulgid (I)<sup>1)</sup> anhydriert wird, ist die vollständige Überführung der Dibenzal-thiodiglykolsäure<sup>2)</sup> in ihr Anhydrid (II) erst nach 6–8-stdg. Kochen mit Acetylchlorid zu erreichen. Beide Anhydride haben im Gegensatz zu



ihren farblosen Dicarbonsäuren eine leuchtend citronengelbe Farbe. Sie sind im krystallinischen Zustande gegenüber den Atmosphärien gleich beständig, zeigen jedoch in ihren Lösungen ein sehr abweichendes Verhalten. Das Diphenyl-fulgid bleibt in seiner dunkel aufbewahrten benzolischen Lösung nach Verlauf von 4 Wochen unverändert; das Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid wird dagegen unter denselben Bedingungen stetig hydratisiert. So fielen beispielsweise aus einer Lösung von 1,5 g Thioanhydrid in 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol beim Verweilen in einem

<sup>1)</sup> Stobbe und Naoûm, B. 37, 2244 [1904].

<sup>2)</sup> Lovén, B. 18, 3242 [1885]; Hinsberg, J. pr. [2] 84, 192 [1911].

verkokten, dunkel gehaltenen Glasgefäß

nach	24 Stdn.	0.0120 g Säure <sup>3)</sup>
nach weiteren	48 „	0.0201 g „
„	48 „	0.0236 g „
„	48 „	0.0235 g „

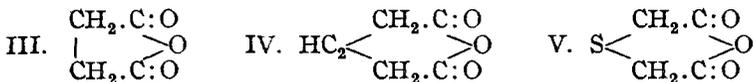
aus, täglich also ca. 0.8%.

Verdünnt man eine gesättigte gelbe Eisessig-Lösung des Diphenyl-fulgides mit Wasser auf 70%, so ist zunächst keine Veränderung bemerkbar; erst nach 14 Tagen wird aus der etwas aufgehellten Flüssigkeit ein Krystall der Diphenyl-fulgensäure abgeschieden. Gesättigte, gelbe Eisessig-Lösungen des Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrids zeigen dagegen bei Verdünnung mit Wasser folgende Erscheinungen.

Eisessig-Lösung verdünnt mit	Beginn der Säure-Abscheidung nach	Verschwinden der gelben Lösungsfarbe
1 % Wasser	24 Stdn.	72 Stdn.
2 % „	6 $\frac{1}{2}$ „	48 „
3 % „	4 $\frac{1}{2}$ „	48 „
4 % „	1 $\frac{1}{2}$ „	24 „
6 % „	$\frac{1}{2}$ Stde.	24 „
8 % „	Ausfällung des gelben Anhydrids, das aber entsprechend der späteren Säure-Abschei- dung in Lösung geht	7 „

Ein Überblick über die bisher ermittelten Tatsachen lehrt, daß das Diphenyl-fulgid leichter gebildet und umgekehrt schwerer hydratisiert wird als das Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid.

Das Fulgid enthält einen sauerstoff-haltigen Fünfring mit zwei Benzalresten, das Thioanhydrid einen sauerstoff-schwefel-haltigen Sechsring mit den gleichen Substituenten. Der Fünfring ist also in diesem Falle dem Sechsring an Beständigkeit wesentlich überlegen. Bei den folgenden drei nicht-substituierten Anhydriden, dem Bernsteinsäure-anhydrid (III), dem Glutarsäure-anhydrid (IV) und dem Thiodiglykolsäure-anhydrid (V)



sind die Unterschiede nicht so groß. Alle drei werden durch Erhitzen der zugehörigen Säuren mit Acetylchlorid hergestellt und gehen bei Anwesenheit von Wasser leicht wieder in die Säuren über. Die Geschwindigkeiten der Hydratisierungen sind bei III und IV von Holleman und Voerman<sup>4)</sup> durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt worden. Die unter Benutzung der Gleichung für monomolekulare Reaktionen ermittelten Werte für III  $k = 0.1683$  für IV  $k = 0.1708$  sprechen ebenfalls für eine sehr angenäherte Beständigkeit des Fünf- und Sechsrings. Für V liegen unseres Wissens keine derartigen Messungen vor.

Licht-Absorption und Halochromie der Anhydride: In Fig. 1 sind zunächst die nach der Hartley-Balyschen Methode ermittelten

<sup>3)</sup> 100 ccm siedendes Benzol lösen nur 0.0244 g Dibenzal-thiodiglykolsäure.

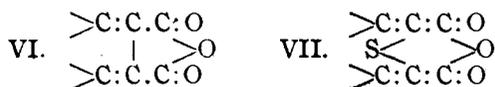
<sup>4)</sup> C. 1904, I 787.

Absorptionskurven für neutrale Lösungen der Anhydride (I und II) eingezeichnet. Sie weisen beide sehr charakteristische, in gleichen Spektralgebieten liegende Doppelbänder auf.

	Absorptionsmaxima	
	Diphenyl-fulgid <sup>5)</sup> in Chloroform: $1/\lambda =$	Dibenzal-thiodiglykolsäure- anhydrid in Cyclohexan <sup>6)</sup> : $1/\lambda$
Farbband . . . . .	2800—3100	2600—3200
Ultraviolettband . . . . .	3450	3500

Wenn auch die Bänder des Diphenyl-fulgides durchweg flacher sind als die des Thioanhydrides, und wenn ferner die Maxima des letzteren mehr nach den Stellen geringerer Konzentration verlegt sind, so können doch die Spektren beider Anhydride, ebenso wie ihre Körperfarben, als sehr ähnlich bezeichnet werden.

Nach Stobbe<sup>7)</sup> bestehen die farbgebenden Faktoren des Diphenyl-fulgides aus einem doppelt orthochinoiden Tetrahydro-furfuran-Kern (VI) und aus den Phenylgruppen an den beiden streptostatischen Doppelbindungen.



Überträgt man diese Vorstellung auf das Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid, so wäre seine Farbe bedingt durch den doppelt orthochinoiden Thioxan-Kern (VII) und die außerhalb dieses Kernes stehenden Phenylreste. Da nun die beiden Kerne sich nur unterscheiden durch ein im Ringe VII eingelagertes Schwefelatom, und da sonst die Absorptionen der beiden Verbindungen wenig verschieden sind, wird dem Schwefelatom keine wesentliche Bedeutung in optischer Hinsicht zuzuschreiben sein. Es fungiert nicht als Chromophor, ist in stark gesättigtem Zustande, entfaltet also nur ein geringes Maß von Restaffinitäten.

Diese Folgerung wird gestützt durch einen Vergleich der Halochromie-Erscheinungen der beiden Anhydride. Diese lösen sich in starken Säuren, z. B. Trichlor-essigsäure mit weit tieferer Farbe als in Chloroform oder in anderen neutralen Flüssigkeiten. Zusatz von Wasser scheidet aus den sauren Lösungen immer die gelben Anhydride ab, niemals die Trichlor-acetate, die also leicht dissozierbar sind. Die Absorptionskurve der Diphenylfulgid-Trichloracetat-Lösung (Fig. 1, Ia) ist in ihrem Gesamtverlauf gegenüber der Kurve der Chloroform-Lösung (I) stark nach dem Sichtbaren verschoben und zeigt ein schmales, scharfes Band bei  $1/\lambda = 2600$ . Die Kurve der Trichlor-essigsäure-Lösung des Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrids (Fig. 1, IIa) zeigt dagegen nur eine Andeutung eines Bandes im Bereich des entsprechenden, stärkeren Farbbandes der Cyclohexan-Lösung, ist auch sonst in ihrem Gesamtverlauf gegenüber der Diphenyl-fulgid-Kurve weniger stark nach dem

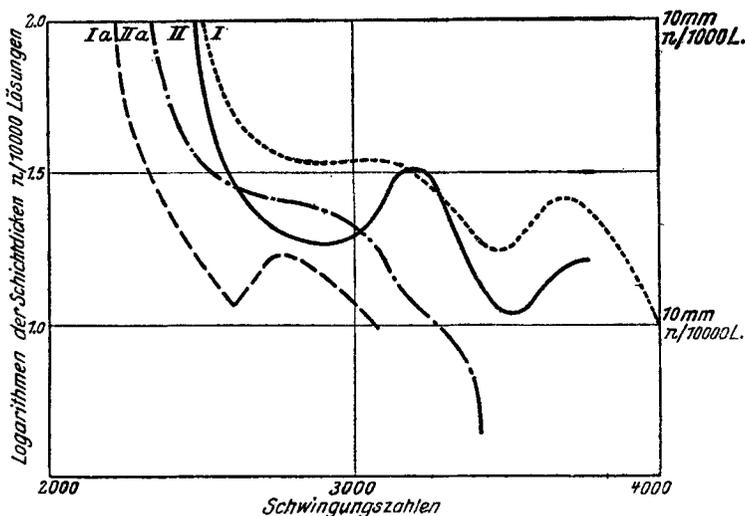
<sup>5)</sup> Nach Stobbe und Dietzel, B. 55, 3567 [1922].

<sup>6)</sup> Diese Absorptionsmessung ist, abweichend vom Diphenyl-fulgid, in optisch reinem und getrocknetem Cyclohexan ausgeführt, weil bei Verwendung von Chloroform eine partielle Hydratisierung des Anhydrides zu erwarten war.

<sup>7)</sup> A. 349, 362 [1906].

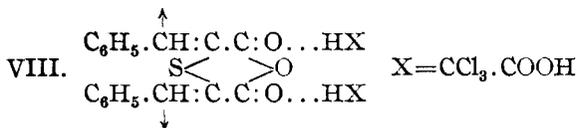
Sichtbaren verschoben. Die Halochromie ist also beim Fulgid weit ausgeprägter als bei dem Thioanhydrid.

Fig. 1.



- I ----- Diphenyl-fulgid in Chloroform.  
 Ia ----- Diphenyl-fulgid in Trichlor-essigsäure.  
 II ----- Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid in Cyclohexan.  
 IIa ----- Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid in Trichlor-essigsäure.

In Anlehnung an die Pfeiffersche Theorie der Keton-Halochromen  $>C:O \dots HX$  wird man das Trichlor-acetat des Thioanhydrides, wie früher das Diphenyl-fulgid-Trichloracetat<sup>8)</sup>, folgendermaßen zu formulieren haben (VIII):



Durch die locker an die Carbonyle gebundene Säure werden Energiebeträge frei, welche ungesättigte, chromophore, durch Pfeile bezeichnete Einzelatome entstehen lassen. Die Verlegung der Pfeile von den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen (Pfeiffer) an die End-Kohlenstoffatome der Ketten  $C:C:C:O$  ist durch das chemische Verhalten solcher Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen gerechtfertigt. Das Schwefelatom bekommt keinen Pfeil, weil es kein chromophores Einzelatom ist.

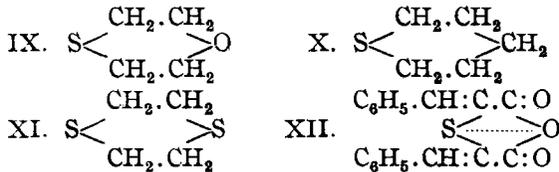
Daß das Schwefelatom auch in dem nicht substituierten Thioxan (IX) nur wenig Restaffinitäten besitzt, haben Clarke<sup>9)</sup> und Macbeth<sup>10)</sup> ermittelt.

<sup>8)</sup> B. 55, 3576 [1922].

<sup>9)</sup> Soc. 101, 1788 [1912].

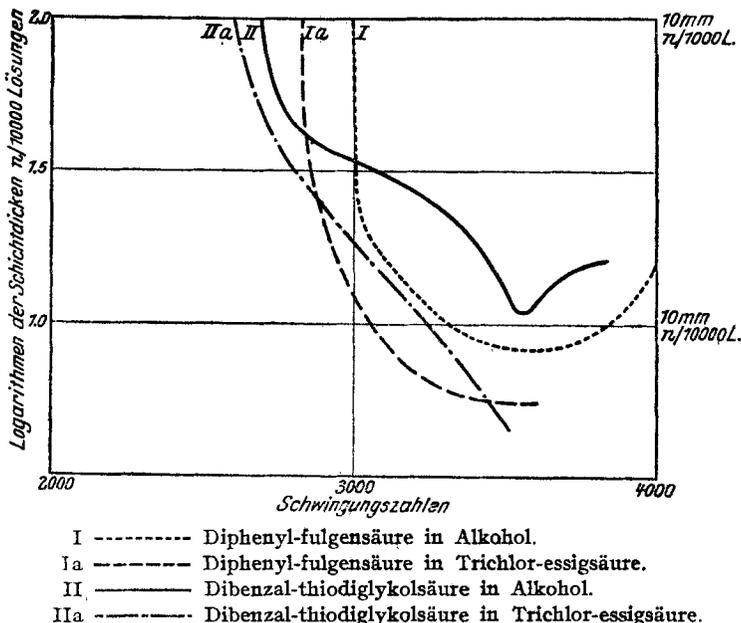
<sup>10)</sup> Soc. 107, 1824 [1915].

Sie vergleichen IX mit dem Pentamethylen-sulfid (X) und dem Dithian (XI) in bezug auf ihre Additionsfähigkeit an Brom-acetophenon (Bildung von Sulfoniumsalzen). Die Anfangsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen verhalten sich wie  $1/20:1:3$ , so daß also das S-Atom im Thioxan viel träger reagiert als in den beiden anderen Verbindungen. Macbeth stellt ferner fest, daß von den farbigen Additionsverbindungen aus Tetranitro-methan und IX, X



oder XI die aus Thioxan entstehende wesentlich heller ist als die vom Pentamethylen-sulfid und vom Dithian. Hieraus wird geschlossen, daß die freien Valenzen des Schwefelatoms im Thioxan durch das in *para*-Stellung befindliche Sauerstoffatom zum größten Teile abgesättigt seien, und daß also dem Schwefelatom nur eine geringe Restaffinität verblieben wäre. Man darf demnach auch das Verhalten des Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrids sinngemäß nach XII formulieren.

Fig. 2.



Das gelbe Diphényl-fulgid zeigt ein recht mannigfaltiges photochemisches Verhalten (Phototropie<sup>11</sup>), Bildung farbloser Photoanhydride<sup>12</sup>). Auch aus dem gelben Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid haben wir ein farbloses Photoprodukt erhalten, über das später berichtet werden soll.

<sup>11</sup>) A. 359, 25 [1908]; Ber. d. math.-phys. Klasse der Sächs. Akademie d. Wiss. 74, 165 [1922].

<sup>12</sup>) Ch. Z. 1907, 976; Verh. d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte 1907, 83.

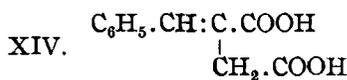
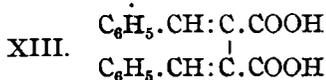
### Lichtabsorption der Diphenyl-fulgensäure und der Dibenzal-thiodiglykolsäure.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, daß die alkoholische Lösung der Diphenyl-fulgensäure ein einziges, flaches und breites Band (I) im äußersten Ultraviolett zwischen  $1/\lambda = 3000-4000$  besitzt; die alkoholische Lösung der Dibenzal-thiodiglykolsäure dagegen ein kleines Ultraviolettband (II) bei  $1/\lambda = 3550$  und eine Andeutung zu selektiver Absorption bei  $1/\lambda = 2800$  bis  $3000$ . Die Absorptionskurven der Trichlor-essigsäure-Lösungen beider Säuren (I a und II a) sind gegenüber den Kurven der alkoholischen Lösungen (I und II) nur um geringe Beträge und fast gleichlaufend nach dem Rot verschoben. Hieraus folgt, daß die bei dem Diphenyl-fulgid stark ausgeprägte, bei dem Thioanhydrid (s. Fig. 1) eben noch erkennbare Halochromie, an den zugehörigen Säuren, d. h. nach erfolgter Sprengung des Anhydrid-Ringes (Verlust des chinoiden Kernes) kaum mehr in die Erscheinung tritt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Diphenyl-fulgensäure (Dibenzal-bernsteinsäure) (XIII) und der $\gamma$ -Phenyl-itaconsäure (XIV).

Um die geeignetsten Bedingungen für die Bildung dieser beiden Dicarbonsäuren zu ermitteln, sind außer den bisher beschriebenen Synthesen<sup>13)</sup> noch einige weitere unter mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen von Hrn. Otto Horn ausgeführt worden.



1. Gemisch von Bernsteinsäure-ester (1 Mol) und Benzaldehyd (1 Mol) zu in Äther suspendiertem alkohol-freiem Natriumäthylat (2 Mol) getropft. Dreitägige Kühlung, am ersten Tage auf  $-10^\circ$ , an den beiden folgenden auf  $0^\circ$ .

2. Je 1 Mol Ester und Benzaldehyd zu mit Äther bedecktem Natriumdraht ( $1/2$  Mol) hinzugegeben. 3 Tage Eis-Kochsalz-Kühlung, 14 Tage Kellertemperatur.

3. Gemisch von je 1 Mol Ester und Benzaldehyd zu in Äther suspendiertem, alkoholfreiem Natriumäthylat (1 Mol) unter Eis-Kochsalz-Kühlung zugefügt und darauf 7 Tage bei der tiefen Temperatur belassen.

4—6. Nach der Vorschrift von Hecht<sup>14)</sup>: Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat (2.5 Mol) auf das Gemisch des Esters (1 Mol) mit dem Aldehyd (1 Mol). Die bei der Reaktion zuerst auftretende Wärme durch Kühlung abgeschwächt, später längere Zeit erwärmt.

7. Ätherische Lösung eines Gemisches von Ester (1 Mol) und Benzaldehyd (1 Mol) mit alkohol-freiem Natriumäthylat (2.5 Mol) 3 Stdn. gekocht.

Die Aufarbeitung dieser häufig stark verharzten Reaktionsgemische erfolgte auf die früher angegebene Weise. Die Ausbeuten an den Säuren XIII und XIV sind hierunter in Prozenten der theoretischen Werte tabellarisch zusammengestellt.

<sup>13)</sup> B. 27, 2405 [1894], 37, 2241 [1904], 41, 4350 [1908].

<sup>14)</sup> M. 24, 367 [1903]; Hecht erhielt eine Ausbeute von 29.3% Phenyl-itaconsäure.

Versuch Nr.	Lösungsmittel und Temperatur	Ausbeute an	
		Diphenyl- fulgensäure	Phenyl-itaconsäure
1	Äther, —10° bis 0°	35 %	wenig
2	Äther, —10° bis +8°	18 %	6.4 %
3	Äther, —10°	15 %	7.5 %
4	Alkohol, +10° bis 79°	wenig	21.5 %
5	Alkohol, +10° bis 79°	wenig	25.3 %
6	Alkohol, +10° bis 79°	wenig	26.0 %
7	Äther, +35°	wenig	35.0 %

Die Ausbeuten an den beiden Dicarbonsäuren sind hiernach also weniger abhängig von der Reaktionsdauer und dem Mengenverhältnis zwischen Ester und Aldehyd<sup>16)</sup>, als vielmehr von dem Lösungsmittel, der Temperatur und dem Zustande, des Kondensationsmittels. In ätherischer Lösung überwiegt bei starker Kühlung die Diphenyl-fulgensäure, bei Temperaturen bis zu 35° die Phenyl-itaconsäure. In alkoholischer Lösung tritt fast nur Phenyl-itaconsäure auf.

8. Nahezu theoretische Ausbeuten an Diphenyl-fulgensäure erzielt man bei Einwirkung von alkohol. Natriumäthylat (2 Mol) auf ein Gemisch von Benzaldehyd (1 Mol) und Phenyl-itaconsäure-ester<sup>18)</sup>.

Dieser große Unterschied in der Reaktionsweise des Bernsteinsäure- und des Phenyl-itaconsäure-esters beruht darauf, daß bei ersterem die Wasserstoffatome seiner beiden Methylene in ihrer Reaktivität nur beeinflußt werden durch je ein benachbartes Carboxäthyl, während bei dem Phenyl-itaconsäure-ester die Wasserstoffatome des einzig vorhandenen Methylens gelockert werden durch zwei benachbarte ungesättigte Gruppen, das Carboxäthyl und das Äthylradikal.

#### Darstellung der Dibenzal-thiodiglykolsäure.

a) In Anlehnung an das Hinsbergsche Verfahren durch Einwirkung von Natriumäthylat (2 Mol) auf eine äthylalkoholische Lösung von Benzaldehyd (2 Mol) und Thiodiglykolsäure-ester  $H_5C_2OOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  (1 Mol) bei 2-stdg. Kühlung im Eis-Kochsalz-Gemisch und darauf folgendem kurzen Aufkochen der Reaktionsmasse. Hierbei scheidet sich gleich zu Beginn ein gelblichweißer Salzbrei ab, der nach dem Absaugen der alkoholischen Mutterlauge in Wasser gelöst wird. Aus dieser trüben, mit Äther extrahierten Lösung fällt beim Ansäuern die Dibenzal-thiodiglykolsäure in pulveriger Form aus. Schmp. 228° (unter Zersetzung) (aus verdünntem Alkohol). Nach Versuchen von Walter Meyer, in einer Ausbeute von 74%.

b) In Anlehnung an die Darstellung der Diphenyl-fulgensäure, durch Einwirkung von festem Natriumäthylat (2 Mol) auf eine ätherische Lösung von Benzaldehyd (2 Mol) und Thiodiglykolsäure-ester (1 Mol). Auch hier Bildung eines Salzbreies, der ebenso wie bei a) behandelt wird und der beim

<sup>16)</sup> Aus 1 Mol Ester + 2 Mol Aldehyd + 2 Mol Äthylat, analog dem obigen Versuch 1, durchschnittlich 35—40% Diphenyl-fulgensäure.

<sup>18)</sup> B. 37, 2241 [1904].

Ansäuern die Dibenzal-thioglykolsäure in einer Ausbeute von 62% lieferte. (Walter Meyer.)

Bei diesen beiden Kondensationen treten im Gegensatz zu den Diphenylfulgensäure-Synthesen sehr wenig Harze auf. Der Thiodiglykolsäure-ester reagiert also mit dem Benzaldehyd, sowohl in ätherischer als ganz besonders in alkoholischer Lösung viel glatter als der Bernsteinsäure-ester. Die Wasserstoffatome seiner beiden Methylene werden eben durch je ein Carboxäthyl und durch das Schwefelatom sehr gelockert. Das Schwefelatom ist hiernach also dem Äthylenradikal des ebenfalls leicht kondensierbaren Phenyl-itaconsäure-esters in seiner Wirkung auf das benachbarte Methylen gleichzustellen.

Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid (II) entsteht bei 6—8-stdg. Kochen der Dibenzal-thiodiglykolsäure mit der 3-fachen Menge Acetylchlorid. Krystallisiert beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit in citronengelben, glänzenden Nadeln aus. Schmp. 110° (aus Schwefelkohlenstoff oder Benzin).

0.1947, 0.1682 g Sbst.: 0.5012, 0.4318 g CO<sub>2</sub>, 0.0699, 0.0629 g H<sub>2</sub>O. — 0.1861, 0.2459 g Sbst.: 0.1449, 0.1938 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.6754, 0.9163 g Sbst. erniedrigen in 21.97 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.483°, 0.649°.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S. Ber. C 70.10, H 3.93, S 10.40, M.-G. 308.  
Gef. „ 70.23, 70.04, „ 4.02, 4.19, „ 10.69, 11.07, „ 318, 321.

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Alkohol, Benzol, sehr schwer in Benzin oder Petroläther.

Leipzig und Lund, im Dezember 1925.

#### 43. W. Borsche und A. Fritzsche:

##### Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen, VII.<sup>1)</sup> Zur Kenntnis der Isonitroso-acetanilide.

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Januar 1926.)

Die Anilide der Isonitroso-essigsäure, Ar.NH.CO.CH:N.OH, die durch das Verfahren von Sandmeyer so außerordentlich bequem zugänglich geworden sind, laden durch ihre große Reaktionsfähigkeit zu mannigfachen Versuchen ein. Wir sind mit solchen schon seit längerer Zeit beschäftigt und möchten heute einiges davon berichten.

Die Übertragung der Sandmeyerschen Reaktion auf die nitrierten Aniline<sup>2)</sup> hatte uns nur Isonitroso-acet-mononitro-anilide geliefert, aber schon beim 2.4-Dinitro-anilin versagt. Wir haben nun gefunden, daß Isonitroso-acet-2.4-dinitro-anilid, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2.4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH.CO.CH:N.OH)<sup>1</sup>, durch weiteres Nitrieren von Isonitroso-acet-4-nitro-anilid oder auch aus Isonitroso-acetanilid selbst ohne Schwierigkeit erhalten werden kann. Die Konstitution des Nitrierungsproduktes, aus Analogiegründen von vornherein kaum zweifelhaft, läßt sich experimentell leicht beweisen. Es verwandelt sich nämlich beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das bekannte Acet-2.4-dinitro-anilid, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2.4</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH.CO.CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>. Auch in anderen Isonitroso-acetaniliden, die wir der gleichen Behandlung unterwarfen, wurde Isonitrosoacetyl dabei durch Acetyl verdrängt. Es glückte uns auf diesem

<sup>1)</sup> VI. Mitteilung: B. 57, 1770 [1924].

<sup>2)</sup> B. 57, 1149 [1924].