

färbenden Substanz mit Alkohol ausgezogen, oder durch Thierkohle, wiederholte Krystallisation und Waschen mit Wasser gereinigt. Die Säure selbst gewinnt man durch Fällung mit Salzsäure. Sie krystallisirt in sehr kleinen, weissen Nadeln, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich sind. Das wasserhaltige Natriumsalz krystallisirt in grossen Tafeln, oder langen, platten Prismen.

Durch Wasser wird sie bei 150 — 160° in Schwefelsäure und Naphtylamin wieder aufgelöst.

Die Diazonaphtylsulfosäure erhält man als ein hellgelbes Pulver, wenn man salpetrige Säure in fein gepulverte Amidosäure, die in Wasser suspendirt ist, einleitet. Da sie in Wasser fast unlöslich ist, so ist die Ausbeute eine theoretische. Die Naphtolsulfosäure kann nicht gut durch Erhitzen der Diazoverbindung mit reinem Wasser erhalten werden, da hierbei zugleich eine schöne, dunkelrothe Farbe entsteht. Die Bildung der Farbe wird aber grossentheils durch Erhitzen mit starker Salzsäure, oder wenig verdünnter Schwefelsäure vermieden. Die rothe Lösung, die man beim Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhält, liefert beim Erhitzen auf 150 — 160°  $\alpha$ -Naphtol. Wird die Diazoverbindung mit einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so bildet sich leicht  $\alpha$ -Naphtol, Schmelzpunkt 94°, welches mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Bei Anwendung einer grossen Menge dieser Mischung und zeitweisem Zusatz des destillirten Wassers, so dass die Temperatur stets zwischen 110 und 120° erhalten wird, kann das  $\alpha$ -Naphtol in grösserer Menge und sofort rein erhalten werden.

Wird die Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, so bildet sich leicht und in grosser Menge Dinitronaphtol (Schmp. 137 bis 138°). Zur Darstellung kann eine Säure verwendet werden, die aus 1 Volumen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.360 und 4—9 Volumina Wasser besteht.

#### 467. Edvard Hjelt: Einwirkung von Wasser auf Malonsäureester bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 22. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Destillation von nicht vollständig entwässertem Malonsäureester bemerkte ich in dem zwischen 150 — 190° Uebergehenden den Geruch von Essigäther. Da unter 100° kein Essigäther übergang, war zu vermuthen, dass Wasser bei höherer Temperatur auf Malonsäureester zersetzend einwirkt unter Bildung von Essigäther. Diese Reaktion hatte nichts Befremdendes, da ja die Malonsäure leicht Kohlensäure abgibt, doch ist eine solche direkte Spaltung des Esters meines Wissens noch nicht beobachtet worden.

Auf dem Wasserbade am Rückflusskühler trat keine Zersetzung des Esters ein, aber wenn die Mischung von Wasser und Malonsäureester auf  $150^{\circ}$  in einem zugeschmolzenen Rohre während einiger Stunden erhitzt wurde, erhielt ich eine klare Lösung und das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Die Lösung roch stark nach Essigäther.

Um die Reaktion genauer zu studiren, wurden 5 g Malonsäureester mit 25 g Wasser auf ungefähr  $150^{\circ}$  erhitzt. Es entstand eine klare Lösung und beim Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure. Die Lösung, welche sauer reagirte, wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und destillirt. Das Destillat roch stark nach Essigäther. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, und das saure Destillat neutralisirt. Mit Silbernitrat schieden sich farblose, biegsame Nadeln ab. Eine Analyse gab für essigsäures Silber stimmende Zahlen.

0.1591 g von dem bei  $100^{\circ}$  getrocknetem Salze gab 0.1023 g Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.30 pCt.	64.67 pCt.

Aus dem Rückstand zog Aether etwas Malonsäure aus. Die Krystalle schmolzen bei  $132^{\circ}$ .

Das erste, nach Essigäther riechende Destillat wurde mit Kaliumhydrat verseift, der Alkohol abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Das saure Destillat gab nach Neutralisation beim Versetzen mit Silbernitrat die charakteristischen Krystalle von essigsäurem Silber. (Silbergehalt wurde zu 64.10 pCt. gefunden.)

Dass der Essigäther sich direkt aus dem Malonsäureester bildet und die Essigsäure ein secundäres Produkt ist, ist selbstverständlich, denn Essigäther könnte sich schwerlich in dem grossen Ueberschusse von Wasser aus Essigsäure bilden. Essigäther, mit Wasser auf  $150^{\circ}$  erhitzt, giebt eine reichliche Menge Essigsäure.

Es ist zu erwarten, dass die substituirtten Malonsäureester sich ähnlich verhalten, da die Säuren eben so leicht wie Malonsäure Kohlensäure abspalten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

#### 468. Hugo Schiff: Ueber Acetylderivate des Aesculins und Aesculetins.

(Eingegangen am 23. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (X, 2218) haben Tiemann und Lewy über die Synthese des Umbelliferons Mittheilung gemacht und Reimer und Tiemann (ebend. XII, 993) haben dann nachgewiesen, dass das synthetisch erhaltene Umbelliferon mit dem aus Galbanumharz dar-