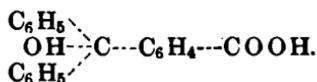


Dieser Triphenylcarbinolparacarbonsäure wäre also folgende Constitution zuzuschreiben:



Weitere Versuche über die Condensationsproducte des Terephtalaldehydes und seiner Derivate mit Kohlenwasserstoffen sind im Gange.

427. S. Kleemann: Ueber eine eigenthümliche Reaction der Malonsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Malonsäure löst sich unschwer schon in der Kälte in Acetanhydrid auf. Beim Erwärmen tritt alsbald lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein; die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann gelbroth und zeigt eine an das Fluoresceïn erinnernde gelbgrüne Fluorescenz, die besonders stark bei Zusatz von Eisessig hervortritt.

Die Reaction ist so auffallend und dabei so empfindlich, dass sie sich zum Nachweis selbst sehr kleiner Mengen Malonsäure sehr gut eignet. 1 Milligramm Malonsäure, in der angegebenen Weise behandelt, zeigt noch starke Fluorescenz.

Die Salze der Malonsäure reagiren gegen Essigsäureanhydrid in geringerem Maasse, der Aethylester dagegen selbst im geschlossenen Rohre gar nicht. Er zerfällt dabei höchstens in Kohlensäure und Essigester.

Um die neue Substanz zu erhalten, setzt man zweckmässig von vornherein entwässertes Natriumacetat zu, und zwar auf 1 Theil Malonsäure 1 Theil essigsäures Natrium und 3 Theile Acetanhydrid. Das Gemenge, welches sich von selbst schwach erwärmt, wird auf dem Wasserbade erhitzt. Während der mitunter stürmischen Gasentwicklung beginnt bereits das Reactionsproduct sich in orangefarbenen, amorphen Flocken auszuschcheiden. Wenn keine Kohlensäure mehr entweicht, lässt man erkalten, verdünnt zur völligen Abscheidung der Verbindung mit Alkohol, filtrirt und wäscht mit Weingeist nach. Man erhält so eine orangerothe Paste, die durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Essigsäure und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt werden kann.

Die Ausbeute ist nur mässig, da ein Theil der Malonsäure, von der sich nach beendeter Reaction nichts mehr vorfindet, dabei in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfällt.

Im Vacuum getrocknet stellt die Substanz ein braungelbes Pulver dar; dasselbe ist eine Natriumverbindung.

Gefunden: 7.24 und 7.56 pCt. Natrium.

In Wasser, in Alkalilaugen und auch in concentrirter Schwefelsäure ist die Natriumverbindung mit Orangefarbe leicht, in Essigsäure mit der erwähnten Fluorescenzerscheinung etwas schwerer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich. In der wässrigen Lösung erzeugen Salzlösungen braungelbe, flockige Fällungen.

Aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure in braungelben, feinen Flocken ab, die zur Analyse zweimal in Alkali gelöst, durch Säure wieder ausgeschieden und im Vacuum getrocknet wurden.

Gefunden: Kohlenstoff 49.62 pCt., Wasserstoff 2.04 pCt.

Die analytischen Daten stimmen am besten mit einer Formel $C_{11}H_3O_8Na$ für das Natriumsalz (8.04 pCt. Natrium berechnet), beziehungsweise $C_{11}H_4O_8$ für die freie Säure (49.99 pCt. Kohlenstoff, 1.52 pCt. Wasserstoff berechnet) überein. Damit liesse sich auch das weiter unten zu beschreibende Phenylhydrazinderivat in Einklang bringen.

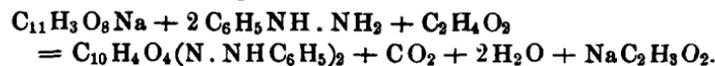
Beim Erhitzen der verdünnt essigsäuren Lösung entwickelt die Substanz auffallender Weise Kohlensäure, die Lösung verliert allmählich die Fluorescenz und wird dunkler, hinterlässt aber beim Verdunsten oder beim Fälln mit Alkohol nur schmierige Producte.

Phenylhydrazinverbindung. Kocht man die essigsäure Lösung der Natriumverbindung kurze Zeit mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin auf, so entweicht Kohlensäure. Die Flüssigkeit nimmt eine hellere Farbe an und liefert nach dem Erkalten bei Wasserzusatz eine gleichmässige, wenn auch nicht krystalinische, gelbe bis orangefarbene Fällung. Gereinigt wird die Substanz, indem man sie in Eisessig löst, zur Lösung verdünnte Essigsäure setzt und dann mit Wasser fällt.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}N_4O_4$
C	66.26	66.00 pCt.
H	4.65	4.00 »
N	13.79	14.00 »

Die Bildung dieser Phenylhydrazinverbindung erfolgt dem gemäss wohl nach der Gleichung:



In Wasser und Aether ist die Verbindung unlöslich, dagegen löst sie sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht, ausserdem in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, in Barytwasser und auch in starker Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit eine grüne (beim Erhitzen gelbbraune) Lösung, aus welcher, wie aus der salzsauren Lösung, durch Wasser Fällung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°, dabei tritt Zersetzung ein. Schon gegen 170° wird die Substanz dunkler.

Ob bei dieser Reaction ein Uebergang der Malonsäure in aromatische Verbindungen stattfindet, hoffe ich bei der Weiterführung der Untersuchung zu entscheiden.

Mit der jüngst durch v. Baeyer¹⁾ bekannt gewordenen interessanten Condensation des Malonsäureäthers zu Phloroglucintricarbonsäureäther, von deren andersartigem Verlauf ich mich durch Wiederholung des Versuches überzeuge, scheint das Verhalten der Malonsäure gegen Essigsäureanhydrid in keinem directen Zusammenhang zu stehen.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

428. Otto N. Witt: Ueber Dinitronaphtylamin.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Anschluss an die interessanten Mittheilungen von V. Merz und O. Ris im letzten Hefte der Berichte sei mir gestattet, einige Beobachtungen anzuführen, welche, schon vor längerer Zeit gemacht, bestimmt waren, später im Anschluss an andere Versuche veröffentlicht zu werden.

Der Wunsch, grössere Mengen des von Liebermann und Hammerschlag²⁾ beschriebenen Dinitronaphtylamins in bequemer Weise zu erhalten, veranlasste mich, das gewöhnliche Dinitronaphtol der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks zu unterwerfen.

Das Dinitronaphtol erhält man leicht in völlig reinem Zustande, wenn man die siedende wässerige Lösung des käuflichen Martiusgelb mit Salzsäure fällt, die entstandenen Krystalle absaugt und mit Wasser auswäscht. Das so erhaltene Product wurde in noch feuchtem Zustande

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3457.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 274.