

erhaltenen Zahlen wohl um ein Geringes zu tief, kaum aber zu hoch ausgefallen sein.

Zur nochmaligen Bestimmung des Schmelzpunkts wurde eine 98procentige Milchsäure weiter gereinigt, durch Auspressen in einem Eiskeller, dessen Temperatur 2° betrug, der aber trotzdem wegen seiner Feuchtigkeit zum Auspressen grösserer Mengen krystallisirter Milchsäure nicht sonderlich geeignet schien. Ein grösseres Stück der harten, von sehr wenig Syrup durchtränkten Substanz wurde rasch und möglichst scharf in einer abgekühlten Handpresse zwischen Fließpapier ausgepresst und in ein sofort gut verschlossenes Proberohr gebracht. Der Schmelzpunkt lag, wie bei dem Eingangs beschriebenen Präparat, wiederum deutlich zwischen $17.5-18^{\circ}$, welche Zahl, vorbehaltlich nochmaliger Prüfung im Winter, der richtigen jedenfalls mindestens sehr nahe kommt.

Eine käufliche Gährungsmilchsäure vom spec. Gewicht 1.16 verursachte, weil stärker wasserhaltig, beim Trocknen wohl etwas mehr Mühe, war aber dann von Anfang an reicher an Milchsäurehydrat als die Säure 1.21; in Folge dessen stellte das Thermometer hier unter 12 mm sich sofort bei 119° ein und stieg nur auf 121° , nachdem ca. $\frac{2}{3}$ der Säure übergegangen waren. Für Darstellung reinen Milchsäurehydrats in etwas grösserem Maassstabe ist deshalb diese Säure wohl vorzugsweise geeignet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

514. Henry B. Hill und Joseph Torray: Ueber die Bildung von *s*-Trinitrobenzol und *p*-Nitrophenol aus Nitromalonsäurealdehyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October.)

Im Jahre 1882 haben C. R. Sanger und der Eine von uns¹⁾ einige stickstoffhaltige Körper beschrieben, welche durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali bezw. Natron auf die Mucobromsäure erhalten wurden. Da die damals gewonnenen Thatsachen keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Structur dieser nicht uninteressanten Körper ergeben hatten, schien es uns wünschenswerth, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

Die einfachste der früher erhaltenen Verbindungen, welche als Natronsalz, $C_3H_2NO_4Na$, durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die Mucobromsäure gewonnen wurde, schien das End-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1906.

product der Zersetzung vorhergebildeter complicirter Verbindungen zu bilden und deshalb wählten wir dieselbe zur näheren Untersuchung.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, welches wir erst später beschreiben werden, liess alsbald vermuthen, dass wir das Natronsalz des Nitromalonsäurealdehyds, $\text{CHO} \cdot \text{CNaNO}_2 \cdot \text{CHO}$, in den Händen hatten. Diese Ansicht erhielt auch eine unerwartete Bestätigung, als wir die Abscheidung der Verbindung aus dem Natronsalz versuchten. Als wir eine wässrige Lösung des Salzes mit genau einem Molekül Salzsäure versetzen, erhielten wir nach längerem Stehen, oder auch in kurzer Zeit beim Erwärmen, kleine, harte, hellgelbe, in Wasser kaum lösliche Prismen, welche, aus Salpetersäure umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 121° zeigten.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. Procente: C 33.95, H 1.58, N 19.71.
 Gef. » » 33.98, » 1.57, » 19.95.

Nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung war also dieser Körper *s*-Trinitrobenzol und die Identität desselben konnte auch leicht weiter constatirt werden durch die Bildung der von Hepp ¹⁾ beschriebenen Additionsproducte mit Benzol und Anilin.

In der vom Trinitrobenzol abfiltrirten Mutterlauge konnte durch Destillation Ameisensäure leicht nachgewiesen werden. Bei der Reaction ist also die eine Aldehydgruppe als Ameisensäure abgespalten, während die zweite auf bekannte Weise die Bildung der Benzolkette bewirkt.

Um unsere Verbindung auf noch bestimmtere Weise als Nitromalonsäurealdehyd zu charakterisiren, glaubten wir die beiden Aldehydgruppen auf einmal in Reaction bringen zu müssen, und es schien uns nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe auf Aceton unter Bildung von *p*-Nitrophenol einwirken könnte. Eine wässrige Lösung des Natronsalzes wurde also mit einem Molekül Aceton vermischt und Natronlauge in kleinen Mengen allmählich zugegeben. Nach längerem Stehen wurde ein grosser Ueberschuss von Natronhydrat zu der tiefrothen Lösung hinzugesetzt und das sich sogleich ausscheidende gelbe krystallinische Natronsalz abgesaugt. Auf Zusatz von Salzsäure erhielten wir *p*-Nitrophenol, welches bei 114° schmolz und bei der Analyse folgende gut stimmende Zahlen lieferte:

Analyse: Ber. Procente: C 51.79, H 3.59.
 Gef. » » 51.92, » 3.78.

¹⁾ Bull. Soc. Chem. 30, 4.

Schon bei den ersten Versuchen erhielten wir etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an *p*-Nitrophenol.

Die Nebenproducte der Reaction haben wir noch nicht untersucht. Das Studium des Nitromalonsäurealdehyds werden wir in nächster Zeit in anderen Richtungen fortsetzen.

Harvard University, 5. October 1895.

515. Johannes Thiele: Ueber Phenylazo-carbonamid und -carbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eigegangen am 18. October.)

Im letzten Hefte der Berichte¹⁾ theilt O. Widman Beobachtungen über die in der Ueberschrift genannten Körper mit, gleichzeitig beschreiben auch Hantzsch und Schultze²⁾ einige Derivate derselben. Durch später im Zusammenhange zu publicirende Versuche bin ich ebenfalls auf das Studium des Phenylazocarbonamids geführt worden, und kann die Beobachtungen von Widman in einigen Punkten ergänzen.

Phenylazocarbonamid. Die Oxydation des Phenylsemicarbazids geschieht am besten in neutraler Lösung. 20 g Semicarbazid in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, werden auf Eis gegossen. Darauf setzt man 30 g Magnesiumsulfat zu und lässt bei etwa 20° C. so lange gesättigte Permanganatlösung zulaufen, als dieselbe noch verbraucht wird. Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Das ausgeschiedene Superoxyd und die Magnesia werden mit Schwefligsäure in Lösung gebracht. Das ungelöst zurückbleibende Phenylazocarbonamid bildet ein orangegelbes Pulver vom Schmp. 84°, der durch Umkrystallisiren aus organischen Lösungsmitteln, oder Liegen an der Luft auf 114° steigt.

Der bei 84° schmelzende Körper enthält Krystallwasser und zwar scheinen es 2 Mol. zu sein, doch ist eine genaue Bestimmung wegen des ausserordentlich raschen Verwitterns nicht ausführbar;

(gef. 17.1 pCt., ber. 19.9 für $C_6H_5 \cdot N : NCONH_2 + 2 H_2O$).

Selbst beim Krystallisiren aus Wasser geht das Krystallwasser häufig fort und der Körper schmilzt dann sofort bei 114°. Die sonstigen Eigenschaften des Körpers fand ich übereinstimmend mit Widman.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1925. ²⁾ l. c. 2073.