

ihren Platz verlassen. Da wir die Färbungen sowohl aus den gebromten als auch aus den Anilidverbindungen, aus den substituirten Toluolen sowie aus den Benzoëssäuren und Benzoëssäureestern erhielten, so erscheint es höchst wahrscheinlich, dass die Reactionen von den Nitrogruppen herrühren und vielleicht in der Addition von Natriumäthylat an diese Gruppen bestehen. Wir erwarten mit Interesse die Entscheidung dieser Frage durch die Versuche, welche augenblicklich in dem Laboratorium von Victor Meyer fortgesetzt werden.

Harvard University, Cambridge U. S. Amerika, 14. August 1895.

---

**591. C. Loring Jackson und J. I. Phinney: Notiz über den Trinitrophenylmalonsäureester.**

(Eingegangen am 18. November.)

Bei der Wiederaufnahme des Studiums des Trinitrophenylmalonsäureesters (Pikrylmalonsäureesters) haben wir gefunden, dass derselbe in zwei Formen auftritt; die eine derselben ist die schon beschriebene, welche in langen, ziemlich dünnen, rechtwinkligen Platten krystallisirt und bei  $58^{\circ}$ <sup>1)</sup> schmilzt, die zweite krystallisirt in hexagonalen Platten mit einem sehr stumpfen Winkel an einem Ende und einem spitzen Winkel diesem gegenüber oder in complexeren Krystallformen, welche sich von der beschriebenen ableiten, sie schmilzt bei  $64^{\circ}$ . Diese zweite Form kann aus der ersten durch Impfen einer Lösung der letzteren mit einer bei  $64^{\circ}$  schmelzenden Krystallplatte erhalten werden, doch ist es uns bisher nicht gelungen, die erste Form aus der zweiten zu erhalten oder diese erste Form vom Schmp.  $58^{\circ}$  durch die Einwirkung von Picrylchlorid auf Natriummalonsäureester, welche uns dieselbe bei unserer früheren Arbeit geliefert hatte, von Neuem zu gewinnen. Da möglicherweise einige Zeit vergehen wird, bevor wir die zur Herstellung der Modification vom Schmp.  $58^{\circ}$  nothwendigen Bedingungen auffinden können, was uns dann in den Stand setzen wird, diese Substanzen eingehender zu studiren, so haben wir es für das beste gehalten, die aufgefundenen Thatsachen schon jetzt kurz zu veröffentlichen.

Diese zwei Modificationen stehen ohne Zweifel in einem ähnlichen Verhältniss zu einander wie die verschiedenen Formen des Anilido-

---

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt war in der früheren Abhandlung zu  $59^{\circ}$  angegeben worden; wir fanden nun in diesem Jahre, dass der Nullpunkt des von uns benutzten Thermometers sich verschoben hatte und dass der richtige Schmelzpunkt bei  $58^{\circ}$  liegt.

trinitrotartronsäureesters, welche vor einigen Jahren von W. B. Bentley und dem Einen von uns <sup>1)</sup> erhalten wurden, doch halten wir es nicht für wahrscheinlich, dass sie in Parallelismus stehen zu den isomeren Formen des Formylphenylessigesters, welche von Wilhelm Wislicenus <sup>2)</sup> entdeckt worden sind, und zu den isomeren Oxymethylenverbindungen und 1-3-Triketonen von Claisen <sup>3)</sup>.

Wir haben ferner die folgenden Derivate des Trinitrophenylmalonsäureesters dargestellt und studirt:

Salpetersäure verwandelt denselben in einen Salpetrigsäureester vom Schmp. 109°, welcher in langen, flachen, weissen Prismen krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NO_2)_3C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$ .

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.46.

Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure entsteht der entsprechende Tartronsäureester, welcher bei 117° schmilzt und in scheibenförmig angeordneten Nadeln krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NO_2)_3COH(COOC_2H_5)_2$ .

Procente: N 10.85.

Gef. » » 10.87.

Bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure wurde Trinitrophenylessigsäure vom Schmp. 161° erhalten; sie krystallisirt in kurzen Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(NO_2)_3CH_2COOH$ .

Procente: N 15.50.

Gef. » » 15.59.

Wenn man diese Säure aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, so verwandelt sie sich unter Verlust von Kohlendioxyd in das symmetrische Trinitrotoluol.

Die Einzelheiten dieser Arbeit werden später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Harvard University, Cambridge U. S. Amerika, 14. August 1895.

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. 26, 82.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2933; 28, 767.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1785; 27, 114; Ann. d. Chem. 277, 184.