

313. A. Hantzsch und Norman Picton:

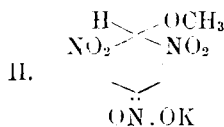
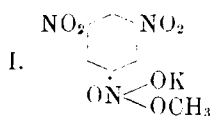
Über den Chromophor der Salze aus Polynitrobenzol-Derivaten.

(Eingegangen am 14. Mai 1909.)

Bekanntlich bilden die fast farblosen Trinitro-benzole durch Addition von Alkalialkoholaten und die ebenfalls praktisch farblosen Di- und Tri-nitrophenyl-malonsäureester anscheinend durch direkte Substitution tief dunkelrote Salze, über deren Konstitution die Anschauungen sehr gewechselt haben.

In dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß alle diese Salze ein und denselben Chromophor besitzen, der unter der Mitwirkung des Alkalimetalls durch Vereinigung von zwei, aber auch nur von zwei am Benzolrest gebundenen Nitrogruppen gebildet wird.

Die ursprüngliche Formulierung der Trinitrobenzol-Alkalialkoholate von Victor Meyer¹⁾ als nitrierte Benzolalkalisalze, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{K}$, hat nach Entdeckung der *aci*-Nitrokörper durch den Nachweis, daß die Salze aus Nitroparaffinen Sauerstoffsalze mit der Gruppe: $\text{NO}.\text{O.Me}$ sind, der Formel von Hantzsch²⁾ (I) weichen müssen, nach der auch hier das Metall am Sauerstoff der Nitrogruppe fixiert wird, und das gesamte Kaliummethylat von dieser Nitrogruppe addiert werden würde. Diese Formel wurde jedoch von Meisenheimer³⁾ mit Recht in die Formel (II) verwandelt, wonach nur das Alkalimetall an die Nitrogruppe, das Methoxyl aber an das Parakohlenstoffatom des Benzolkerns angelagert wird.



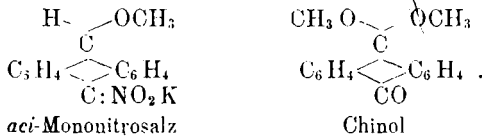
Diese Formel ist zwar durch die Identität des Trinitroanisolkaliummethylats mit dem Trinitrophenetol-Kaliummethylat von Meisenheimer strukturell sicher gestellt, allein sie ist dennoch nach den neuesten Ergebnissen der Arbeiten von Hantzsch noch umzugestalten. Wie die Salze aus aliphatischen Mononitrokörpern farblos und erst Salze aus Dinitrokörpern farbig sind, so sind auch die entsprechenden Salze aus aromatischen Mononitrokörpern, und speziell auch die Additionsprodukte von Kaliummethylat an Mononitroanthracen⁴⁾,

¹⁾ Diese Berichte **29**, 848 [1896]. ²⁾ Diese Berichte **33**, 3141 [1900].

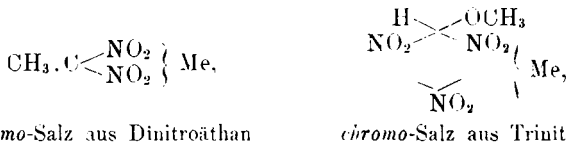
³⁾ Ann. d. Chem. **323**, 211 [1903].

⁴⁾ Meisenheimer, Ann. d. Chem. **328**, 234. Bei diesem Anlaß sei meiner kürzlich mit Korczynski publizierten Arbeit über die drei verschiedenfarbigen Nitro-anthrone (diese Berichte **42**, 1216 [1909]) hinzugefügt, daß der Entdecker dieser Verbindung, C. Liebermann, zufolge seiner freund-

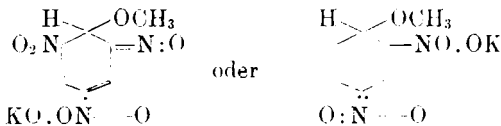
farblos, welche von Meisenheimer mit Recht analog den gleichfalls farblosen Chinolen formuliert werden:



Die tief farbigen Salze aus aromatischen Di- und Trinitroverbindungen können daher schon wegen dieses enormen Farbunterschieds nicht demselben Typus entsprechen wie die farblosen Mononitrosalze, was der Fall wäre, wenn ersteren nach Meisenheimer die obige Formel (II) zukäme. Tatsächlich wird sich, wie bei den aliphatischen Dinitrosalzen, die zweite zur Erzeugung der Körperfarbe nötige Nitrogruppe auch direkt an der Salzbildung beteiligen und erst durch Zusammenwirken mit der *aci*-Nitrogruppe :NO.OMe den wahren Chromophor bilden. Deshalb sind bereits hiernach die Salze aus Trinitrobenzol und Kaliumalkoholat analog den Chromosalzen aus Dinitroparaffinen zu formulieren:



wobei es natürlich hier, wie in allen analogen Fällen, noch unentschieden ist, ob diese Wirkung der zweiten Nitrogruppe durch deren negative Restaffinität ohne Wechsel der Valenzbindungen oder durch wirkliche strukturelle Änderung, etwa im Sinne einer der zwei folgenden Formeln zustande kommt:



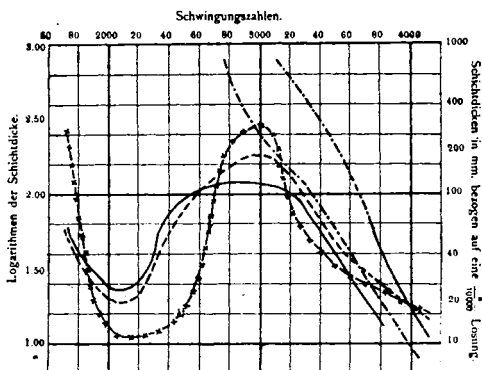
Diese Auffassung von der Natur des Chromophors wird bestätigt durch die optische Untersuchung. Trinitrobenzol zeigt wie Trinitro-

lichen Privatmitteilung »auch nach den Arbeiten von Meisenheimer und Connerade (Ann. d. Chem. **330**, 177) seine ursprüngliche Auffassung dieses Körpers als Nitroso-oxanthranol. $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{OH})(\text{NO}) \end{array} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$, für durchaus nicht widerlegt und für wohl diskutabel hält«. Da sich C. Liebermann hierüber nach Erscheinen der Arbeit von Meisenheimer und Connerade nicht öffentlich geäußert hatte, glaubte ich diese Formel nicht berücksichtigen zu sollen und möchte aus ähnlichem Grunde auch jetzt von ihrer Diskussion absehen.

A. Hantzsch.

methan nur allgemeine Absorption, dagegen das farbige Trinitrobenzol-Kaliumäthylat wie das farbige *aci*-Nitroformkalium ausgesprochen selektive Absorption (s. Figur I). Die beiden Salzreihen sind also echte, durch Umlagerung erzeugte chinoide Formen.

Ganz ähnlich, nur noch viel genauer zu verfolgen, sind die Beziehungen zwischen dem Di- und Tri-nitrophenyl-malonsäure-ester und ihren Salzen; mit Hilfe der hier darstellbaren Alkylderivate wird die obige Auffassung der Salze aus Polynitrobenzolen direkt bewiesen. 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrophenyl-malonsäureester, beide bekanntlich farblos, besitzen wie Trinitrobenzol nur allgemeine Absorption; ihre tief braunvioletten Salze besitzen eine typische selektive Absorption, die der des Trinitrobenzol-Kaliummethylats überaus ähnlich ist (s. Figur I). Die Kurven dieser drei Alkalisalzlösungen



Figur I.

Strich-Punkt-Kurve rechts: Trinitrobenzol in Äthylalkohol.

Strich-Punkt-Kurve links: Trinitrophenylmalonsäureester in Chloroform.

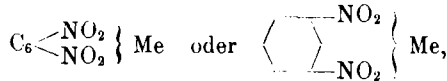
Strich-Kreuz-Kurve: Natriumsalz aus Trinitrobenzol in Alkohol.

Strich-Kurve: Kaliumsalz aus Dinitrophenylmalonester in Alkohol.

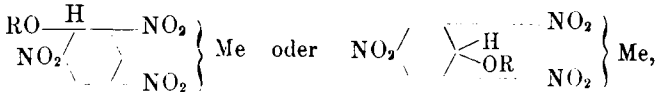
Volle Kurve: Kaliumsalz aus Trinitrophenylmalonester in Wasser.

besitzen außerordentlich ähnliche Absorptionsbanden. Die für die Kurven charakteristischen Maxima und Minima sind nahezu identisch; für alle drei Salze liegen die Maxima bei den Schwingungszahlen von ca. 2100, die Minima bei ca. 3000. Die überaus große optische Ähnlichkeit der Salze aus 2,4,6-Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$, 2,4-Dinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ und 2,4,6-Trinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, bedeutet natürlich, daß sie sämtlich denselben Chromophor besitzen. Ein allen gemeinsamer Chromophor kann nun aber, wie der Blick auf die obigen Formeln zeigt, nur durch Zusammentritt

zweier Nitrogruppen mit dem Metall gebildet werden; der tief braunrote Chromophor besitzt also die Konstitution:



und die betreffenden Salze erhalten die folgenden Formeln, in denen etwaige Doppelbindungen nicht bezeichnet sind:

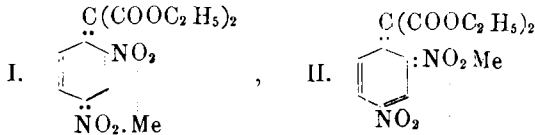


Trinitrobenzol-Alkalialkoholate



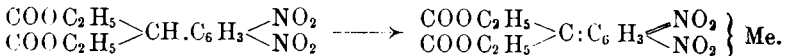
Salze aus Trinitro-phenyl-malonsäureester

Offen bleibt auch die Frage, ob das Metall an die zum Malonesterrest in Orthostellung oder an die in Parastellung befindliche Nitrogruppe fixiert ist, entsprechend den beiden folgenden Formeln:



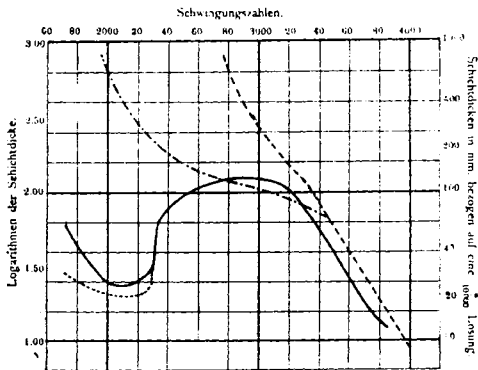
Sicher können danach aber diese Malonsäurederivate nicht den außerdem noch möglichen, aus dem Carboxyl- und einer Nitrogruppe gebildeten Chromophor $NO_2 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ CO-OC_2H_5 \end{array} \right\rangle Me$ enthalten, und zwar wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit den Salzen aus Trinitrobenzolen, weil in letzteren ein carbonylhaltiger Chromophor überhaupt nicht vorkommen kann.

Somit verhalten sich Di- und Trinitrophenylmalonsäureester als Pseudosäuren bei der Salzbildung nicht wie Malonsäureester; sie bilden also nicht Enolsalze mit der Gruppe $:C \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OMe \end{array} \right\rangle$, sondern, ähnlich den roten *aci*-Nitrophenolsalzen, zunächst *aci*-Nitrosalze mit der Gruppe $:NO \cdot OMe$, die dann mit einer zweiten Nitrogruppe (ähnlich wie bei der Salzbildung des Dinitroäthans) den wahren Chromophor erzeugen:



Die obigen chinoiden Formeln der Chromosalze werden auch rein chemisch durch die Erscheinungen bei der Esterifikation bewiesen. Man erhält nämlich aus dem tief braunroten Silbersalz des Trinitrophenyl-

Malonsäureesters durch Jodäthyl zuerst einen ebenfalls tief braunroten, leider öligen und sehr unbeständigen Ester, der sich deshalb nicht analysieren und auch nicht optisch genau untersuchen ließ, aber sich durch seine Farbe als Analogon der Salze und durch seine Unbeständigkeit und äußerst leichte Verseifbarkeit zum ursprünglichen farblosen Trinitrokörper als das völlige Analogon der farbigen, labilen *chromo*-Nitrophenolester erweist. Er ist also zweifellos ebenfalls ein Chromoester vom Typus der gleichfarbigen Salze, enthält also die analoge chromophore Gruppe $C_6 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right\rangle C_2H_5$. Dieser labile dunkelbraunrote ölige Ester verwandelt sich ferner langsam von selbst in ein gut krystallisierendes, orangefarbenes, stabiles Isomere. Dieser Ester kann wegen seiner Farbe und seiner Absorptionskurve (s. Figur II) nicht der wahre Trinitrophenyl-äthylmalonsäureester (s. unten Formel I) sein, da letzterer (dessen Synthese übrigens



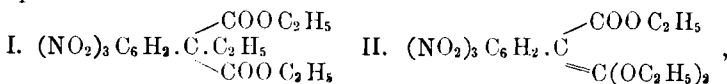
Figur II.

Strich-Kurve: Farbloser Trinitrophenylmalonsäureester in Chloroform.
Strich-Punkt-Kurve: Oranger *aci*-Ester aus Trinitrophenylmalonester in Chloroform.

Volle Kurve: Kaliumsalz des ursprünglichen Trinitrokörpers in Wasser mit überschüssigem Alkali (braunrote Lösung).

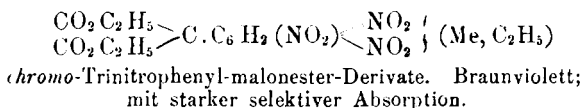
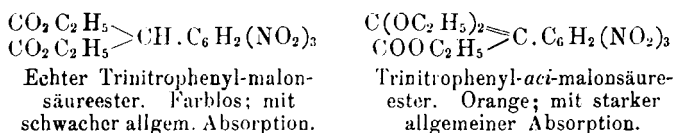
Punkt-Kurve: Dasselbe in Alkohol mit überschüssigem Kaliumäthylat (violette Lösung).

vergeblich versucht wurde) sich optisch vom ursprünglichen, nicht äthylierten Ester kaum wesentlich unterscheiden würde. Da sich der orange Ester ferner, obgleich nur schwierig, wieder zum ursprünglichen Trinitrokörper $(NO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH(COO C_2H_5)_2$ verseifen läßt, so kann er nur der Enolform des Malonsäureesters, also der Formel (II), entsprechen:

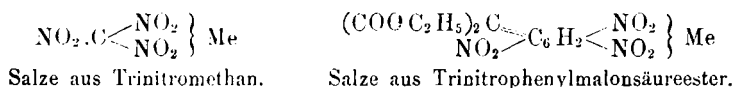


womit auch sein optisches Verhalten übereinstimmt. Denn der orange-gelbe Ester besitzt als nicht chinoide Verbindung, gleich dem farblosen ursprünglichen Trinitrokörper nur allgemeine Absorption, die allerdings durch die neu aufgetretene Doppelbindung stark in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben ist.

Somit existieren drei konstitutiv verschiedene Typen der Derivate des Trinitrophenyl-malonsäureesters:



Endlich ist es von Bedeutung, daß die Salze aus Trinitrophenyl-malonester den Salzen aus dem Dinitroester nach Figur I optisch überein ähnlich sind, ja daß die Trinitrosalze sogar etwas schwächer im Ultraviolett absorbieren, als die Dinitrosalze. Hierdurch wird, wie bei den Salzen aus Trinitromethan durch Vergleich mit denen aus Dinitromethan, wieder bestätigt, daß die dritte, angeblich chromophore Nitrogruppe im Gegensatz zur zweiten, optisch außerordentlich wirksamen Nitrogruppe tatsächlich auf die Farbe keinen wesentlichen Einfluß ausübt, daß also der Chromophor aus zwei, aber auch nur aus zwei ungesättigten Gruppen (hier also aus zwei Nitrogruppen) gebildet wird, entsprechend den folgenden Formeln der beiden Trinitrosalze:



Einfluß von Lösungsmitteln. Der farblose echte Trinitroester löst sich in indifferenten Medien farblos, aber in Alkohol mit schwach rötlicher Farbe, die beim Ansäuern verschwindet; er wird also in dissoziierend wirkenden Medien spurenweise zur *aci*-Form bzw. deren Ionen isomerisiert und durch Säuren wieder zurückisomerisiert.

Die dunkelbraunvioletten Alkalisalze lösen sich in Wasser und das Silbersalz sogar in Benzol mit derselben Farbe auf, während die Alkalisalze von Alkohol und das Silbersalz von Pyridin und Anilin mit dunkelvioletter Permanganat-Farbe aufgenommen werden, sich aber auch aus diesen Lösungen unverändert braunrot wieder abscheiden. Wie Figur II zeigt, absorbieren die violetten Lösungen nur im langwelligen

Teil des Spektrums stärker als die braunroten, während sie sonst mit diesen identisch sind.

Ob den braunroten und den violetten Lösungen zwei chemisch verschiedene, also chromoisomere Salzreihen entsprechen, wie sie in Form der gelben und roten Salze aus Nitrophenolen und Dinitrokörpern auch in festem Zustande bestehen, muß dahingestellt bleiben, weil die festen Salze nur braunrot und nie violett erhalten werden konnten.

Experimentelles.

A. Polynitrobenzole und ihr Verhalten zu Alkalien.

Trinitro-benzol kann man aus viel heißem Wasser in schnee-weißen Blättchen erhalten. Die kaum farbige wäßrige Lösung leitet, was noch nicht bekannt war, den Strom nicht, enthält also nur unverändertes Trinitrobenzol.

Die tiefrote, grünschimmernde Verbindung mit Kaliummethylat geht in reinem Zustande nicht, wie Lobry de Bruyn angibt, durch Wasser in Tetranitroazoxybenzol über, sondern regeneriert quantitativ Trinitrobenzol. Eigenartig verhält sich das Salz gegen Aceton; es löst sich darin leicht mit tief blutroter Farbe, bleibt beim Verdunsten fast schwarz zurück und wird durch Äther als eine Acetonverbindung, $C_6H_3(NO_2)_3(NaOCH_3)$, $\frac{1}{2}CH_3.CO.CH_3$, in dunkelgrünen Nadelchen gefällt. Letztere ist viel beständiger als das ursprüngliche Salz, löst sich nicht nur in Alkohol und Aceton, sondern auch in Wasser unverändert mit tieferer Farbe, wird aber durch Salzsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Trinitrobenzol zurückverwandelt. Beim Erhitzen bleibt sie bis 100° unverändert und explodiert bei höherer Temperatur.

Ber. K 12.5. Gef. K 12.8.

Das Aceton wurde qualitativ im Destillat der angesäuerten Lösung durch die Jodoform-Reaktion nachgewiesen.

Trinitro-toluol soll sich nach den Versuchen von H. Kissel¹⁾ insofern abweichend von allen übrigen Polynitrobenzolen verhalten, als aus dem Kaliummethylat-Salz beim Ansäuern nicht der ursprüngliche farblose Nitrokörper, sondern die dem Salz entsprechende rote Säure isoliert werden könne. Diese auffallende und abweichende Angabe veranlaßte uns zur Nachprüfung dieser Versuche; mit dem Ergebnis, daß die angebliche freie *aci*-Nitrosäure aus Trinitrotoluol, trotz ihrer den betreffenden Salzen ähnlichen Farbe, tatsächlich ein kompliziertes Umwandlungsprodukt ist, welches wohl analog der Bildung von Stilbenderivaten aus *p*-Nitrotoluol und Alkalien, also infolge intramolekularer

¹⁾ A. Hantzsch und H. Kissel, diese Berichte 32, 3141 [1899].

Oxydation der Methylgruppe durch den Nitrosauerstoff entstanden ist und somit den Stillben- oder Dibenzylderivaten zugehören dürfte.

Von unseren, sehr vielfach variierten Versuchen seien nur die wichtigsten Resultate kurz angeführt.

Die frisch bereitete braunrote Lösung von Trinitrotoluol in Kaliummethylat regeneriert nur bei sofortigem Ansäuern den unveränderten Nitrokörper, gibt aber nach längerem Stehen komplizierte Zersetzungsprodukte. Das aus der alkoholischen Lösung durch Äther gefällte dunkelviolette Salz ist äußerst zerfließlich und zersetzlich; auch die aus der angesäuerten wäßrigen Lösung erhaltenen Fällungen sind nicht einheitlich und sehr schwer zu reinigen. Das nach Kissels Angabe dargestellte angebliche Trinitrotoluol-methylat erwies sich auch als nicht einheitlich. Daß die betreffende Substanz nicht Trinitrotoluolmethylat war, ging schon daraus hervor, daß sie, entgegen Kissels Angaben, durch konzentrierte Schwefelsäure nicht in Trinitrotoluol und Methylalkohol gespalten werden konnte. Auch unter den für die Bildung des freien Trinitrotoluol-alkoholats günstigsten Bedingungen wurde diese Verbindung niemals erhalten, sondern günstigsten Falls, z. B. beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die frisch bereitete, gut gekühlte Methylalkohol-Lösung des Kaliumsalzes neben komplizierteren Zersetzungsprodukten das ursprüngliche, durch Ligroin extrahierbare Trinitrotoluol. Somit wird letzteres in alkalischer Lösung sehr rasch zerstört, ohne freies Trinitrotoluol-methylat zu liefern. Diese Verbindung ist also aus der Literatur zu streichen.

B. Derivate des Di- und Trinitrophenyl-malonsäureesters.

Die Salze des farblosen 2.4-Dinitrophenyl-malonsäureesters¹⁾ sind bisher noch nicht in reinem Zustand erhalten worden.

Das Natriumsalz, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ Na, wird durch Natriumäthylat aus konzentrierter absolut-alkoholischer Lösung gefällt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in langen rotbraunen Prismen erhalten, die sich bei 100° ohne Veränderung der Farbe und des Gewichts trocknen lassen und in Wasser und Alkohol mit derselben rotbraunen Farbe lösen.

Ber. Na 6.6. Gef. Na 6.7.

Das Silbersalz verändert sich äußerst rasch. Die Versuche zur Darstellung eines *aci*-Esters aus dem Silbersalz, sowie auch aus den Alkalisalzen durch Dimethylsulfat waren erfolglos.

2.4.6-Trinitrophenyl-malonsäureester wurde aus Pikrylchlorid und Natriummalonester nach L. Jackson²⁾ dargestellt, wobei das gebildete Kochsalz in dem Äthylalkohol kolloidal gelöst blieb. Die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende, fast schwarze schmierige Masse wird zur Abkürzung des Verfahrens zweckmäßig zuerst mit konzentrierter Natronlauge verrieben, wodurch unveränder-

¹⁾ V. v. Richter, diese Berichte **21**, 2472 [1888].

²⁾ Amer. Chem. Journ. **18**, 134 [1896].

ter Malonester und andere Verunreinigungen gelöst werden; das zurückbleibende Salz wird durch Glaswolle filtriert, auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Beim Ansäuern entsteht alsdann der Ester, und zwar, wie schon L. Jackson fand, zuerst vom Schmp. 58° und nach Umkrystallisieren aus Alkohol vom konstanten Schmp. 63°.

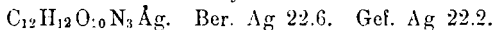
Der reine Ester ist völlig farblos, färbt sich aber am Licht durch oberflächliche Zersetzung gelb. Er löst sich auch in allen indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform usw.) farblos, aber in Alkohol mit licht hellroter Farbe, welche durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure sofort verschwindet, also auf die spurenweise Bildung von Ionen der *chromo*-Form zurückzuführen ist.

Das Kaliumsalz wird am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Esters mit der berechneten Menge Kaliumäthylat erhalten. Die Lösung wird zuerst tiefviolett, ähnlich einer konzentrierten Permanganatlösung, und scheidet alsdann das Salz in tief braunroten Nadelchen aus.

Für das analoge Natriumsalz wurde die Formel $C_{13}H_{12}O_{10}N_3Na$ bereits von Jackson festgestellt.

Beide Salze bleiben bei 100° unverändert. Die Lösungen in Wasser sind rotbraun, zersetzen sich aber langsam beim Stehen; die alkoholischen Lösungen sind tiefviolett und vie. beständiger.

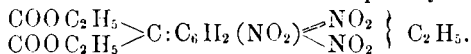
Das Silbersalz, bisher noch nicht analysiert, wird am besten aus wäßrig-alkoholischer Lösung des Natriumsalzes gefällt, und zwar in dunkelbraunen Flocken, die wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit nur rotbraun, also heller als die dunkelbraunen krystallisierten Alkalisalze erscheinen.



Das Salz löst sich nicht nur in viel Wasser, sondern auch in Benzol mit rotbrauner Farbe, aber in Alkohol wie die anderen Salze, sowie in Pyridin und Anilin tiefviolett. Alle diese Lösungen zersetzen sich gleich dem festen Salz leicht unter Abscheidung von Silber.

Die Versuche zur Isolierung der freien farbigen Säure waren erfolglos; beim Ansäuern trat statt derselben momentan die farblose Pseudosäure auf.

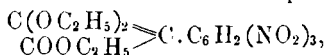
Braunroter Chromoester aus Trinitrophenyl-malonester,



Das braunrote, völlig trockne Silbersalz löst sich in überschüssigem Jodäthyl zuerst mit braunvioletter Farbe und scheidet dann langsam Jodsilber ab; die Alkylierung ist bei gewöhnlicher Temperatur nach 12—18 Stunden vollendet. Man filtrierte nach Zusatz von etwas trockenem Benzol die tief rotbraune Lösung von dem quantitativ abgeschiedenen Silberjodid ab und erhielt beim raschen Verdunsten im Vakuum ein ebenso dunkelfarbiges Öl, das auch beim Abkühlen nicht krystallisierte,

sich wegen seiner Selbstzersetzlichkeit auch nicht reinigen bzw. analysieren ließ, aber alle typischen Reaktionen der labilen Chromoester zeigte. Seine frisch bereiteten Lösungen in allen indifferenten Medien sind tief braun, werden aber beim Stehen langsam, sehr rasch unter dem Einflusse des Eisenbogenlichtes heller, so daß sie sich leider nicht einmal photographieren ließen. Auch durch Einleiten einer Blase von Chlorwasserstoff werden sie sofort entfärbt und enthalten dann den ursprünglichen Trinitrophenyl-malonester: der zuerst ölige Rückstand erstarrte beim Zusammenreiben mit Petroläther und ergab den farblosen Ester vom Schmp. 63° mit allen typischen Reaktionen.

Oranger Sauerstoffester aus Trinitrophenyl-malonester,



bildet sich beim längeren Stehen des dunkelbraunen öligen Chromoesters im Exsiccator; die allmählich ausgeschiedene feste Masse ergibt nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin den reinen isomeren Ester in großen orangegelben Krystallen vom Schmp. 81°; er liefert ein gelbes Pulver und auch gelbe Lösungen in allen Flüssigkeiten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N}_3$. Ber. C 45.1, H 4.3, N 10.5.

Gef. » 45.2, » 4.8, » 10.7.

Der neue Ester ist im Gegensatz zum ursprünglichen sehr beständig und läßt sich auch nur schwer und nicht glatt verseifen. Daß aus ihm durch Alkalien die sehr empfindlichen Salze des Trinitrophenylmalonsäureesters nicht isoliert werden können, ist begreiflich; dafür wird wenigstens durch Salzsäuregas aus der alkoholischen Lösung, allerdings neben viel öligen Produkten, eine kleine Menge des ursprünglichen Trinitroesters vom Schmp. 63° erhalten.

Die Versuche zur Darstellung des dritten Isomeren, des echten Trinitrophenyl-äthylmalonsäureesters aus Trinitrochlorbenzol und Natrium-Äthylmalonester waren erfolglos und sollen deshalb nicht angeführt werden.

Die aus Trinitrophenyl-malonsäureester erhaltene Trinitrophenyl-essigsäure gibt zwar auch dunkelrote, aber so zersetzliche alkalische Lösungen, daß die reinen Salze nicht isoliert werden konnten und für die hier behandelten Fragen kein neues Material ergaben.

Die in der Literatur¹⁾ als gelb beschriebenen Salze aus *o*- und *p*-Nitrophenoxy-essigsäure erwiesen sich in reinem Zustande als völlig farblos und fielen deshalb aus dem Rahmen dieser Untersuchung heraus.

¹⁾ Fritzsche, Journ. für prakt. Chem. **20**, 283.