

Diese Fractionen ergaben bei weiterer Zerlegung Xylol und Aethylmalonester. Die Menge des letzteren war relativ die gleiche wie im Versuch 5 (Alkohol).

III. Destillation, ( $b = 5.5$  mm) von Fractionen 5—7 der I. Destillation und der bei II. oberhalb  $240^{\circ}$  nachgebliebenen Antheile:

16. — $150^{\circ}$ : 5.0 g	19. $180-200^{\circ}$ : 10.0 g	21. $220-240^{\circ}$ : 4.3 g
17. $150-160^{\circ}$ : 1.5 »	20. $200-220^{\circ}$ : 9.0 »	22. $246-260^{\circ}$ : 0.3 »
18. $160-180^{\circ}$ : 1.8 »		

Aus den Fractionen 19—21 krystallisirten 5.7 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp.  $56^{\circ}$ ) aus. Es ist sonach bewiesen, dass Brommalonsäurediäthylester mit Natriumäthylmalonsäurediäthylester sowohl in alkoholischer als in Xylollösung denselben Dicarbinester liefert, während Chlormalonsäurediäthylester nur in Xylollösung dem Bromester gleich reagirt, in alkoholischer Lösung dagegen zu dem gesättigten Acetylentetracarbonester sich umsetzt. In Bezug auf die Ueberwindung der Verkettungswiderstände ist bei diesen Reactionen kein besonderer Unterschied zwischen dem Einfluss des Alkohols und des Xylols nachzuweisen. Statt des normalen Verkettungsproductes entstehen in überwiegender Menge die »Ausweichproducte«. Die merkwürdige Thatsache, dass sich Chlor- und Brommalonester in alkoholischer Lösung verschieden, in Xylollösung gleich verhalten, fordert zu besonderen Versuchen über den Einfluss der sogenannten »Lösungsmittel« auf.

Die beschriebenen Versuche wurden zum Theil von den Herren Reebe und Schneider ausgeführt. Den Genannten gebührt für ihre werthvolle Beihülfe mein bester Dank.

## 276. Ch. Gassmann: Zur Bildung der Binitronaphtaline. II.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft einige Versuche zur Darstellung von Peridinitronaphtalin mit<sup>1)</sup>. Der Schluss, der aus der Versuchsreihe, die ich angab, zu ziehen war, lag ziemlich auf der Hand und war in der Concentration der verwandten Säuren zu suchen:

Peridinitronaphtalin bildet sich vorzugsweise bei Verwendung möglichst starker Schwefel- und Salpetersäure. Bei Wiederholung der angegebenen Versuche bemerkte ich, dass trotz Einhaltens der Concentrationsbedingungen die Ausbeuten an Peridinitronaphtalin schwankender Natur waren. So wurde bei Wiederholung des Beispiels 2 (diese Berichte 29, 1244) einmal 27 pCt. ein anderes Mal 31 pCt.  $\alpha$ -Dinitronaph-

<sup>1)</sup> Ch. Gassmann: Zur Kenntniss des Peridinitronaphtalins. Diese Berichte 29, 1243.

tal in erhalten; ein dritter Versuch ergab sogar 37 pCt. dieser Verbindung (der Procentgehalt auf die theoretische Bildung des Dinitrokörpers bezogen).

Die Ursache dieser Verschiedenheit der Resultate liegt in der Thatsache, dass in den Fällen 31 pCt. und 37 pCt. eine, obwohl minimale Temperaturerhöhung (bis 50°) bei Anfang der Binitration stattgefunden hatte.

Aehnlich angestellte Versuche ergaben nun, dass die Bildung des 1.5- und des 1.8-Binitronaphtalins wesentlich eine Function der dabei auftretenden Temperatur (in der 2. Phase) ist. 1.8-Binitronaphtalin bildet sich hauptsächlich bei möglichst niedriger Temperatur, speciell im Anfange, beim Binitriren und bei langsamer Einwirkung; das Erhitzen beim Ende der Reaction scheint nur beschränkten Einfluss auf die Bildung der Reactionsproducte zu haben. Die Concentration der angewandten Säuren ermöglicht diese Bedingung, wenn man sie so viel wie möglich erhöht.

1.5-Dinitronaphtalin dagegen bildet sich am besten bei höherer Temperatur im Anfang der 2. Phase — die Gegenwart concentrirter Säuren ist also hier von Nachtheil für die Proportion des gesuchten  $\alpha$ -Dinitronaphtalins.

Diese Versuchsergebnisse scheinen übrigens mit den Erfahrungen, welche man bei der Bildung von 1.5- und 1.8-Disubstitutionsproducten der Naphtalinreihe gemacht hat, übereinzustimmen.

Versuche zur Erhaltung von Peridinitronaphtalin ohne andere Beimengungen, wie Mononitronaphtalin und 1.5-Dinitronaphtalin, sind im Gange und bitte ich die Herren Fachgenossen noch um Ueberlassung des Arbeitsgebiets für einige Zeit.

Mülhausen i. E., den 16. Mai 1896.

**277. A. Hantzsch und W. B. Davidson: Ueber Diazophenole.**  
(Eingegangen am 28. Mai.)

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

Die Diazophenole und ihre Derivate sind bisher hauptsächlich durch die Arbeiten R. Schmitt's<sup>1)</sup> und zahlreicher seiner Schüler bekannt geworden. Bereits aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Eigenschaften der gewöhnlichen Diazobenzolsalze durch den Eintritt eines Phenolhydroxyls z. Th. nicht unwesentlich modificirt werden. Vor allem verdankt man diesen Forschungen den Nachweis der Existenz von freien Diazophenolen, die sich als innere Anhy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1, 67; v. Heiden, Journ. prakt. Chem. 24, 449 u. a. O.