

Auch die früher von mir beschriebene Nitroverbindung des Isapiols habe ich der Einwirkung des Broms unterworfen.

1 Theil derselben wurde in 20 Theilen Brom durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst, wobei eine heftige Gasentwicklung eintritt.

Nach dem Verjagen des Broms hinterbleibt eine bräunliche Masse, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, silberglänzende dünne Blättchen vom Schmelzpunkt  $159^{\circ}$  liefert, welche stickstofffrei sind.

Die Verbindung ist im Wasser und Alkali unlöslich, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Analyse deutet auf eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_8Br_4O_2$  hin.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8Br_4O_2$
C	23.28	25.00 pCt.
H	1.90	1.78 »
Br	65.67	66.66 »

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich bei der Behandlung von Isapiol mit Braunstein und Schwefelsäure eine aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirende, bei  $250^{\circ}$  schmelzende Säure erhalten habe, welche mit der von Ciamician und Silber beschriebenen Säure nicht identisch ist. Ich bin mit der näheren Untersuchung derselben beschäftigt.

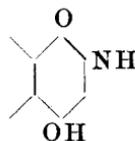
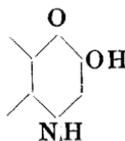
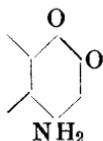
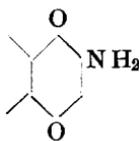
Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 463. S. Meerson: Ueber ein Isomeres des Oximidonaphtols.

(Eingegangen am 1. August.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich angeführt, dass für das Oximidonaphtol von Graebe und Ludwig<sup>2)</sup> verschiedene Formeln möglich sind, welche durch folgende Schemata, in denen das

Zeichen  den Naphtalinkern bedeuten soll, angegeben werden:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1195.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 318.

Ich bin jetzt in der Lage, wenigstens zeigen zu können, dass von demselben Diimidonaphtol, welches das Oximidonaphtol liefert, durch den gleichen Austausch von Sauerstoff gegen NH oder Hydroxyl gegen Amid ein Isomeres des Oximidonaphtols erhalten werden kann.

Zu diesem Zwecke geht man von dem von mir beschriebenen Acetamidonaphtochinon aus. Wird letzteres mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde erhitzt, so findet eine Abspaltung der Acetylgruppe statt, und aus der erkalteten, tiefrothen Lösung fällt beim Verdünnen mit viel Wasser ein gelber, flockiger Körper, welcher aus Alkohol in braunen, glänzenden Blättchen krystallisirt und der Analyse nach das freie Amidonaphtochinon darstellt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O)_2(NH_2)$
C	69.48	69.36 pCt.
H	4.19	4.04 »
N	7.49	7.08 »

Versetzt man die Lösung des Amidonaphtochinons in concentrirter Schwefelsäure mit wenig absolutem Alkohol und dann mit Aether, so scheidet sich eine in röthlichen Nadeln krystallisirende Substanz ab, die sich als schwefelsaures Salz des Amidonaphtochinons erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O)_2(NH_2 \cdot H_2SO_4)$
C	44.13	44.28 pCt.
H	3.82	2.32 »
S	12.54	11.84 »

Durch Zusatz von Wasser zerfällt das Salz wieder in freie Säure und ausfallendes Amidonaphtochinon.

Zum Nachweis der Isomerie des Amidonaphtochinons mit Graebe und Ludwig's Oximidonaphtol sind die Eigenschaften beider Verbindungen hier neben einander gestellt.

Oximidonaphtol	Amidonaphtochinon
a) Schmilzt bei 195°.	a) Schmilzt bei 200°.
b) Löst sich in warmer, concentrirter Schwefelsäure sofort zu Naphtalin-säure auf.	b) Bleibt bei derselben Behandlung unverändert.
c) Unlöslich in Aether.	c) Löslich in Aether.

Erhitzt man nach der von Liebermann zur gleichzeitigen Reduction und Acetyllirung angegebenen schönen Methode jede dieser beiden Verbindungen für sich mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, so geben beide Isomere eine und dieselbe Verbindung, die aus Eisessig in glänzenden, weissen Nadelchen krystallisirt. Auch

die Analyse erwies, dass die Substanzen beiderlei Herkunft die gleiche Zusammensetzung des Triacetylamidonaphtohydrochinons besitzen.

Aus Amidonaphtochinon:		Aus Oximidonaphtol:	
	Gefunden	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(O_2C_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)$
C	63.77	63.92	63.79 pCt.
H	5.26	5.32	4.98 »
N	4.41	4.68	4.65 »

Aus dieser Verbindung lassen sich durch Zusatz von kalter, concentrirter Schwefelsäure zwei Acetylgruppen abspalten und man gelangt aus den Verbindungen beiderlei Ursprungs zu dem eingangs erwähnten Acetamidonaphtochinon. Diese Thatsache wurde sowohl durch die Eigenschaften als durch die Analysen bestätigt.

Acetamidonaphtochinon aus Oximidonaphtol:		
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O)_2NH C_2H_3O$
C	66.83	66.95 pCt.
H	4.23	4.18 »
N	6.46	6.51 »

Man kann also auf diesem Wege Oximidonaphtol in sein Isomeres überführen.

Ueber die nähere Constitution der beiden isomeren Verbindungen lässt sich indess aus diesen Thatsachen kein Schluss ziehen.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 464. A. Bistrzycki: Beiträge zur Kenntniss der Opiansäure.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. Prof. Liebermann<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Opiansäure habe ich die Reactionen studirt, welche zwischen Opiansäure und substituirten Phenylhydrazinen, ferner zwischen Opiansäure und anderen Diamidoverbindungen stattfinden. Zur Ausführung dieser Arbeit gab die Erwägung Anlass, dass in der Opiansäure die am leichtesten zugängliche *o*-Aldehydocarbonsäure vorliegt, deren Reactionen daher als typisch für die ganze, noch wenig bekannte Klasse, ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 773.