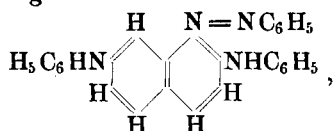


es mit Diazosalzen zusammengebracht wird; mit Diazobenzolchlorid entsteht die Verbindung:



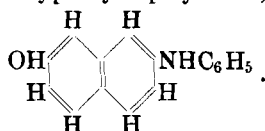
welche durch überschüssiges Diazosalz nicht verändert wird. Dieselbe bildet, aus heissem Alkohol umkrystallirt, kleine bräunliche Nadelchen.

0.1945 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff bei 10° und 745 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$	Gefunden
N 13.52	13.17 pCt.

2.7-Oxyanilidonaphthalin.

(2.7-Oxyphenylnaphthylamin.)



Diese Verbindung entsteht in kleiner Menge bei der oben beschriebenen Darstellung des Dianilidonaphthalins und geht beim Reinigen desselben in die alkalische Flüssigkeit über, man fällt mit Salzsäure aus und reinigt durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzin und Benzol.

Kleine, etwas gefärbte Nadelchen, welche bei 163° schmelzen, in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.1521 g lieferten 8.2 ccm Stickstoff bei 9° und 730 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden
N 5.95	6.22 pCt.

79. Robert Demuth und Victor Meyer: Ueber die von E. Guinochet beschriebene „isomere Carballylsäure“.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Vor Kurzem¹⁾ theilte E. Guinochet mit, dass durch 36-stündiges Erhitzen von Aconitsäure mit 4 Atomen Brom auf 115—120° eine Tribromcarballylsäure entstehe, welche bei der Entbromung mittelst Natriumamalgams eine neue, von der Carballylsäure in jeder Hinsicht verschiedene, aber ihr gleich zusammengesetzte Säure²⁾ gebe. Da

¹⁾ Compt. rend. 108, 300.

²⁾ Compt. rend. 108, 906.

die Carballylsäure weder ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom noch doppelte Bindung enthält, nach der van't Hoff'schen Theorie daher Isomerie bei ihr nicht erwartet werden kann, so erschien es wichtig, die neue Säure auf ihre Structur zu prüfen, wie dies bereits Auwers und der Eine von uns kürzlich hervorgehoben haben. Wir haben die Säure deshalb dargestellt und untersucht. Schon bei der Bereitung der Säure fiel uns der enorme Druck auf, welcher in den Versuchsröhren herrschte und welcher bewirkte, dass viele der angewandten Röhren explodirten. Diesen Uebelstand konnten wir erst vermeiden, als wir etwas Wasser in die Röhren brachten, welches den bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoff absorhirt. Allein auch so war der Druck noch ein sehr starker — ein Beweis, dass ausser der in normaler Weise gebildeten Bromwasserstoffsäure noch andere Gase in grösserer Menge entstehen. Dieser Umstand machte es uns sehr zweifelhaft, dass der Verlauf der Reaction wirklich der von Guinochet angegebene sei. Im Uebrigen konnten wir leicht die von Guinochet beschriebene, schwer lösliche gebromte Säure und aus dieser mit Natriumamalgam auch die bromfreie Säure erhalten. Die Ausbeute an gebromter Säure ist, wie bei der starken Gasentwicklung nicht Wunder nehmen kann, gering. Die Producte, welche man erhält, wenn man genau nach Guinochet's Vorschrift ohne Wasser-, oder unter Zusatz von etwas Wasser arbeitet, sind völlig die nämlichen.

Während wir mit dieser Arbeit beschäftigt waren, machte uns unser College am hiesigen Institute, Herr Privatdocent Dr. P. Jacobson, auf die grosse Aehnlichkeit aufmerksam, welche die Guinochet'sche Säure nach dessen eigener Beschreibung mit der Bernsteinsäure —, die sog. »Tribromcarballylsäure« mit der Dibrombernsteinsäure besitzen. In der That sind die Angaben Guinochet's eine genaue Beschreibung der allgemein bekannten Eigenschaften dieser beiden Säuren. Auch seine Analysen stimmen, zumal bei der bromfreien Substanz, noch besser mit den Formeln dieser Säuren, als mit den von ihm angenommenen, überein:

Sog. Tribromcarballylsäure:

	Guinochet fand:		Berechnet für Tribromcarballylsäure:	Berechnet für Dibrombernsteinsäure:
C	17.37	17.38	17.43	17.39 pCt.
H	1.70	1.73	1.21	1.45 »
Br	58.4	58.01	58.11	58.0 »

Sog. isomere Carballylsäure.

	Guinochet fand:		Berechnet für die neue Carballylsäure:	Berechnet für Bernsteinsäure:
C	40.64	40.58	40.90	40.68 pCt.
H	5.23	5.20	4.54	5.08 »

Sehr beweisend ist namentlich die Wasserstoffbestimmung der bromfreien Säure.

Unsere Versuche ergaben denn auch die hiernach nicht mehr zu bezweifelnde Identität. Die in Wasser schwer lösliche gebromte Säure, welche alle Eigenschaften der Dibrombernsteinsäure zeigte, wurde mit Natriumamalgam entbromt und lieferte so reine Bernsteinsäure. Um dieselbe mit aller Sicherheit zu identificiren, haben wir sie durch längeres Erhitzen mit frisch destillirtem Chloracetyl nach dem Verfahren von Anschütz¹⁾ in ihr Anhydrid verwandelt. Dieses krystallisirte aus dem erkalteten Acetylchlorid in chemisch reinem Zustande aus und wurde mit einem, in gleicher Weise aus käuflicher Bernsteinsäure bereiteten Anhydride verglichen. Beide Präparate schmolzen, gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt, scharf in demselben Momente bei 119° C. und erwiesen sich in jeder Hinsicht identisch.

Die Reaction verläuft also unter Abspaltung zweier Atome Kohlenstoff aus einem Molekül Aconitsäure. Dies erklärt den hohen Druck in den Röhren, welcher vorwiegend von Kohlensäure herrührt.

Wir wollen diese Notiz nicht schliessen, ohne auf die völlige Richtigkeit der thatsächlichen Angaben Guinochet's hinzuweisen. Er arbeitete in jeder Hinsicht correct, und nur bei der Deutung seiner Resultate ist ihm ein Irrthum zugestossen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

80. Julius Hausmann: Ueber das Nitrobenzil und seine isomeren Dioxime.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Nach der Theorie von K. Auwers und V. Meyer sind nicht alle Orthodiketone befähigt, stereochemisch isomere Oxime zu bilden. Beim Anisil, *p*-Tolil und den in einem Phenylkern substituirtten Benzilen lassen sich dieselben Isomerien der Oxime, wie beim Benzil selbst voraussehen. Beim Phenanthrenchinon, Diacetyl u. a. sind derartige Isomerien nicht zu erwarten. Für die vier genannten Ketone ist diese Ansicht von K. Auwers und V. Meyer sowie R. Stierlin experimentell bestätigt worden. Zur weiteren Prüfung der Theorie ist es aber nothwendig, noch andere Benzile von möglichst verschiedenartiger

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **226**, 8.