

## Dibutylanilinazylin.

Dibutylanilin wurde nach Studer aus Anilin, Brombutyl und Butylalkohol dargestellt.

Das Anilin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° C.

I. 0.1196 g gaben 0.339 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser,

II. 0.2278 g gaben bei 28° C. 752 mm Bar. 28.5 cem Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{28}H_{42}N_4$
C	77.30	—	77.42 pCt
H	9.7	—	9.67 »
N	—	13.4	12.9 »

## Diamylanilinazylin.

Rothe, im heissen Alkohol lösliche Spiesse, die den Schmelzpunkt 115° C. zeigen.

Dieselben lösen sich in concentrirter Salzsäure, werden aber beim Kochen zersetzt.

I. 0.1858 g gaben 0.5304 g Kohlensäure und 0.167 g Wasser,

II. 0.1673 g gaben 0.48 g Kohlensäure und 0.159 g Wasser,

III. 0.1733 g gaben 0.4981 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser,

IV. 0.1589 g gaben bei 26° C. und 745 mm Bar. 17.5 cem Stickstoff.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{32}H_{50}N_4$
C	77.97	78.28	78.15	—	78.36 pCt.
H	10.0	10.6	10.6	—	10.2 »
N	—	—	—	12.0	11.43 »

Die Verallgemeinerung dieser Reaktion sowie das Studium der Zersetzungsprodukte soll den Gegenstand der nächsten Mittheilung bilden.

#### 431. E. Lippmann: Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester.

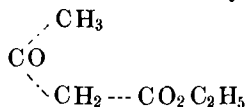
(Eingegangen am 14. August.)

Hr. C. Duisberg<sup>1)</sup> hält den Acetessigester für eine gesättigte Verbindung und bezweifelt die Richtigkeit der von mir 1868<sup>2)</sup> gemachten Angaben. Die Existenz dieses Additionsprodukts  $C_6H_{10}O_3Br_2$  könne nicht mit der Frankland-Duppa'schen Constitutionsformel in Einklang gebracht werden. Nach dieser letzteren, die wohl allge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1378; Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

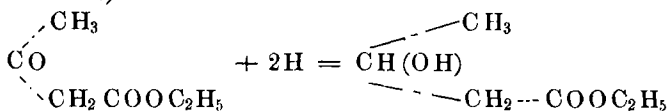
<sup>2)</sup> 58. Bd. d. Sitzb. d. K. Akad. d. Wissensch.

mein Aufnahme gefunden, ist der Acetessigester als Essigsäureäther zu betrachten, worin 1 H durch den Acetylrest ersetzt ist:



Diese Formel, die alle von Geuther, Wislicenus und seinen Schülern ausgeführte Synthesen vollkommen genügend erklärt, gestattet die Verbindung auch als Aceton zu betrachten, worin 1 Wasserstoff einer Methylgruppe durch den Carboxylrest oder  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  substituirt ist.

Da nun das Aceton sich mit Wasserstoff zu Isopropylalkohol verbindet, so theilt dieser Ester die Eigenschaft, ungesättigt zu sein mit ersterem, und es entsteht bei Hydrogenisation  $\beta$ -Oxybuttersäureester (Wislicenus).



Ich habe hierüber 1868 auf der Naturforscher-Versammlung zu Innsbruck gleichzeitig mit J. Wislicenus<sup>1)</sup> eine vorläufige Mittheilung gemacht. Da aber derselbe bereits in der Lage war, eine ausführliche Untersuchung dieser Oxybuttersäure und ihrer Salze mitzutheilen, so stand ich von der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes ab.

Was nun die Analyse dieses Bromadditionsprodukts betrifft, so ergab dasselbe folgende Resultate, die sich auf mit Sodalösung gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Substanz beziehen.

	Gefunden		Berechnet f. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$
	I.	II.	
C	24.03	24.5	24.82 pCt.
H	3.44	3.5	3.44 »
Br	55.56	55.3	55.17 »

Wie lassen sich diese analytischen Daten mit jenen von Duisberg angeführten in Einklang bringen, wonach er Monobromacetessigester entschieden unter den Händen hatte? Das Additionsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$  ist als sehr unbeständige molekulare Verbindung anzusehen, die sich beim langen Stehen oder rascher beim Erhitzen zersetzt. Nach 14 Tagen, so lange liess Hr. Duisberg die Verbindung über Kalk stehen, ist die Zersetzung ziemlich vollständig erfolgt.



Linnemann hat bereits vor längerer Zeit eine ähnliche unbeständige Verbindung des Acetons mit Brom beschrieben.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149.

Nach Luben<sup>1)</sup> trägt das Anlagerungsprodukt von Brom und Crotonaldehyd auch den unbeständigen Charakter einer molekularen Verbindung, die sich bereits in der Kälte unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zersetzt.

Man kann also heute noch nicht, wie Hr. Duisberg es gerne möchte, molekulare Verbindungen als nicht existenzberechtigt betrachten, ohne in Konflikt mit gut studirten Thatsachen zu kommen.

Auf die weiteren Eigenschaften und Derivate dieses Bromadditionsproduktes des Acetessigesters hoffe ich bald zurück zu kommen.

#### 432. E. Lippmann: Ueber Diamidocuminsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an eine frühere<sup>2)</sup> Mittheilung wurde, von der dort beschriebenen Dinitrocuminsäure ausgehend, die Darstellung der entsprechenden Amidoverbindung versucht. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung von dinitrocuminsäurem Ammon, so erfordert die Reduktion viel Zeit. Ausserdem ist der Amidosäure immer eine geringe Menge eines schwefelhaltigen Körpers beigemischt, der die Reindarstellung des ersteren erschwert, ja unter Umständen unmöglich macht.

Rascher führt die Reduktion mit Zinn und Salzsäure zum Ziele. Nachdem man die Hauptmenge der freien Säure durch Einengen entfernt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff entzimmt hat, wird mit Essigsäure vorsichtig angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

#### Diamidocuminsäure.

Dieselbe krystallisirt in gelblichen Blättchen aus Aether, oft scheidet sich ein braunes Pulver vor gleicher Zusammensetzung aus. Beide schmelzen bei 192° C. und wurden nach längerer Zeit wieder fest.

Sie ist in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien, Säuren löslich, mit welch' letzteren sie unbeständige, oft braun gefärbte Salze bildet. Eine Ausnahme bildet hiervon das später zu beschreibende Chlorhydrat. Aus Alkohol misslang die Krystallisation der Säure, man erhielt eine hellgelbe, durchsichtige Masse.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure hält ein Molekül Krystallwasser zurück, das dieselbe beim Trocknen auf 110° C. verliert.

<sup>1)</sup> Monatshefte I, 822.

<sup>2)</sup> Monatshefte 1880 u. Bd. 78 der Sitzungsberichte d. königl. Akademie.