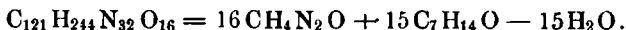


Aber warum sollte nicht, den Schlussarten von Hrn. Schiff gemäss, dieser Lack aus sechszehn Molekülen Harnstoff bestehen, welche mit fünfzehn Molekülen Oenanthol verbunden sind? besonders da die letztere Annahme besser mit seinen eigenen analytischen Resultaten übereinstimmt:



	Theorie	Gefunden
C	60.5	60.5 pCt.
H	10.2	10.9 »

Unnötig ist es hier das Benzodiönanthtetrureid,  $C_{25}H_{44}N_8O_4$ , und das Benzotetrönanthhexureid,  $C_{41}H_{76}N_{12}O_6$ , zu erörtern. Die beigebrachten Analysen stimmen zwar hinreichend genau zu diesen Formeln, sie passen aber ebenso zu anderen Formeln, welche man mit demselben Recht auswählen könnte, und muss man nach alledem nur geringen Werth den Analysen eines Körpers beimessen, welcher als dem getrockneten Fibrin (!) ähnliche Substanz hingestellt wird und dessen Reinheit im Uebrigen nicht erwiesen ist.

Alle vorstehenden und ebenso die weiteren Arbeiten des Hrn. Schiff über Anisureid, Salicylureid, Aethylsalicylureid, Aethylidenharnstoff u. s. w. müssen wiederholt und ihre Resultate bestätigt werden, bevor seine Ansichten über die Constitution dieser condensirten Ureide als annehmbar betrachtet werden können.

Hoboken, U. S.

### 57. C. Duisberg: Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester.

(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bisher durch die Erfüllung meiner militärischen Dienstpflicht an jeglicher Privatarbeit gehindert, finde ich erst jetzt einige Musse, die bereits im September vorigen Jahres im chemischen Universitätslaboratorium zu Jena beendete Fortsetzung meiner Arbeit: »Ueber Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters<sup>1)</sup>« zu veröffentlichen, sowie auf die vor längerer Zeit erschienenen Erwiderungen der Herren E. Lippmann<sup>2)</sup> und M. Conrad<sup>3)</sup> zu antworten.

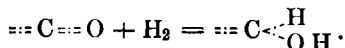
Was zuerst jene Abhandlung E. Lippmann's: »Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester« betrifft, so möchte ich den

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2142.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2133.

Acetessigester eine gesättigte und nicht, wie er will, eine ungesättigte Verbindung genannt wissen, da in ihm, bei angenommener Richtigkeit der Frankland-Duppa'schen Constitutionsformel, sämtliche Affinitäten gesättigt sind und keine freien Kräfte mehr zur Verfügung stehen. Die Thatsache, dass das Aceton und der Acetessigester im Stande sind, noch 2 Wasserstoffatome aufzunehmen, macht diese Verbindungen für mich noch nicht zu ungesättigten, denn der hinzutretende Wasserstoff wird nicht, wie bei der Verbindung von Sauerstoff mit Kohlenoxyd, von zwei gleichsam schlummernden Affinitäten gebunden, sondern eine der beiden das Sauerstoffatom haltenden Kohlenstoffaffinitäten wird frei und bindet ein Wasserstoffatom, während die dadurch gelöste Sauerstoffaffinität sich mit dem anderen Wasserstoffatom sättigt<sup>1)</sup>.



Auch heute noch glaube ich die Richtigkeit der Lippmann'schen Angaben über die Darstellung des Additionsproduktes  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$  bezweifeln zu müssen. Mehr als 10 Mal wurde versucht, jenes Produkt zu erhalten, jedoch stets bildete sich bei der Einwirkung von 2 Mgt. Brom auf 1 Mgt. Acetessigester unter Bromwasserstoffentwicklung nur Monobromacetessigester,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3$ . Es entstand nicht etwa zuerst, wie E. Lippmann glaubt, jenes Additionsprodukt, das sich dann durch Stehen über Kalk unter Bromwasserstoffbildung zersetzt, denn stets habe ich schon bei dem Zutropfen des Brom zu der ätherischen, mit Eis gekühlten Lösung des Acetessigesters grosse Mengen von Bromwasserstoff entweichen sehen, niemals aber nach dem Abdestilliren des Aethers noch eine nachträgliche Bromwasserstoffbildung beobachten können.

Ferner sagt Hr. E. Lippmann: »Das Additionsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$  ist als sehr unbeständige, molekulare Verbindung anzusehen, die sich beim langen Stehen oder rascher durch Erhitzen zersetzt. Nach der Originalabhandlung vom Jahre 1868<sup>2)</sup> aber ist jenes Produkt noch so beständig, »dass es sich bei 100° C. nur wenig, erst stärker erhitzt vollkommen zersetzt«, von einer Zersetzung durch längeres Stehen (14 Tage) ist überhaupt an jener Stelle nicht die Rede. Demnach wäre jenes Acetessigesterdibromid,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ , nicht weniger beständig, als der von mir erhaltene Monobromacetessigester,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3$ . M. Conrad aber erachtet bereits in seiner Erwiderung: Ueber halogensubstituirte Acetessigester<sup>3)</sup>« die grosse Beständigkeit seines Dibrom-

<sup>1)</sup> Bei der Annahme von wechselnder Valenz kann überhaupt von »ungesättigten Verbindungen« nicht die Rede sein.

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaft zu Wien, 58, Bd. II, 311.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2134.

acetessigesterdibromids,  $C_6H_8Br_4O_3$ , »selbst bei der Temperatur des kochenden Wassers« als einen Grund gegen seine Auffassung dieses Körpers als Molekularverbindung.

Auf jene Conrad'sche Abhandlung habe ich nur in Betreff jenes angedeuteten Zweifels über die Darstellung mehrfach gebromter Metallacetessigester zu bemerken, dass der Unterschied in der Publikation der Annalen und Berichte einfach darauf zurückzuführen ist, dass es mir bei der Abfassung der letzteren Abhandlung bereits gelungen war, die früher nicht darstellbaren Kupferverbindungen mehrfach gebromter Acetessigester zu erhalten. Diese bisher nicht untersuchten und mit Ausnahme des Kupfermonobromacetessigesters nicht analysirten, verschieden grün gefärbten, krystallinischen Kupferverbindungen erhält man am leichtesten und schönsten dadurch, dass man eine alkoholische Lösung der Bromverbindung mit einer neutralen, wässerigen Kupferacetatlösung im Ueberschuss versetzt<sup>1)</sup>.

Ob ein Kupferpentabromacetessigester existirt, habe ich bisher nicht nachweisen können.

München, im Januar 1883.

### 58. M. C. Traub: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin.

(Eingegangen am 5. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Otto Fischer<sup>2)</sup> zeigte, gelingt es mit leichter Mühe, die Phtaleinreaktion auch auf das Dimethylanilin auszudehnen als Bestätigung der Uebereinstimmung im Verhalten zwischen Phenolen und tertiären aromatischen Aminen.

Die von Fischer auf obengenannte Base beschränkte Reaktion versuchte ich auf tertiäre, aromatische Amine, deren Stickstoff vom Dimethylanilin wesentlich verschiedene Bindungsverhältnisse zugeschrieben werden, auf Pyridin- und Chinolinbasen anzuwenden.

Von den in dieser Richtung unternommenen Versuchen will ich hier in Form einer vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinolin berichten; eine weitergehende Abhandlung über die hier in Frage kommenden Körper soll in Bälde zur Veröffentlichung gelangen.

<sup>1)</sup> Auf dieselbe Weise kann man auch am besten den Kupferacetessigester in schönen, grossen Nadeln darstellen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1753.