

frist von mir analysirt. Ich sehe mich veranlasst, die Analysen und Beobachtungen, die an anderem Orte publicirt werden sollten, hier mitzutheilen.

Die Phenylhydrazinacetacrylsäure erhält man am leichtesten durch Zusammenbringen von berechneten Mengen Acetacrylsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung. Nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser stellt dieselbe glänzende citronengelbe Nadelchen dar, deren Analyse folgende Zahlen gab:

- I. 0.2267 g gaben 0.5381 g Kohlensäure und 0.1249 g Wasser.
 II. 0.2355 g » 0.5578 g » » 0.1268 g »
 III. 0.2142 g » 27 ccm Stickstoff; Barometerstand 748 mm; Temperatur 25°.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$
	I.	II.	III.	
C	64.73	64.59	—	64.67 pCt.
H	5.89	5.98	—	5.89 »
N	—	—	13.82	13.76 »

Die Verbindung ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer löslich. Die Lösungen, besonders die alkoholische, verharzen beim Stehen. Als Säure löst sich die Verbindung in Alkalien und verdrängt aus denselben Kohlensäure. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie die von E. Fischer angegebene Farbenreaction — sie färbt sich blutroth. Beim Erhitzen auf 157° schmilzt die Substanz und entwickelt Ammoniak und Wasser. Als Condensationsproduct erhält man ein hellbraunes Oel von eigenthümlich moderartigem Geruche.

Freiburg i./Br., den 3. October 1888.

544. L. v. Udránszky und E. Baumann: Ueber die Identität des Putrescins und des Tetramethyldiamins.

(Eingegangen am 2. October.)

Vor Kurzem berichteten wir über das Vorkommen von mehreren Diaminen der Fettreihe in dem Harn eines an Cystinurie leidenden Mannes. Von zwei der gefundenen Diamine liess sich der Nachweis der Identität mit dem Pentamethyldiamin und dem Tetramethyldiamin, welche auf synthetischem Wege nach dem Verfahren Ladenburg's dargestellt waren, führen¹⁾. Durch das Entgegenkommen des

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2744.

Hrn. Prof. Brieger wurde uns auch eine Vergleichung des von Brieger bei Fäulnisprocessen dargestellten Pentamethyldiamins (Cadaverins), dessen Identität mit dem synthetisch gewonnenen Pentamethyldiamin schon von Ladenburg nachgewiesen worden war, mit der von uns aus dem Harn gewonnenen Base durchzuführen ermöglicht, wobei eine vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften der künstlich dargestellten und der bei der Fäulnis gebildeten Base mit dem aus dem Harn gewonnenen Körper festgestellt wurde.

Wir verdanken neuerdings Hrn. Prof. Brieger, welcher uns die Ansicht aussprach, dass das von ihm entdeckte Putrescin¹⁾ wohl identisch mit der von uns aus dem Harn und dem Darminhalt dargestellten Base sein dürfte, eine Quantität von mehreren Gramm dieser kostbaren Substanz.

Durch die Darstellung der Dibenzoylverbindung des Putrescins in der früher von uns beschriebenen Weise (loc. cit.) konnte ohne Weiteres der sichere Nachweis geführt werden, dass die Vermuthung von Hrn. Prof. Brieger richtig war, d. h., dass das Putrescin mit dem Tetramethyldiamin Ladenburg's, und der von uns aus dem Harn und den Faeces dargestellten Base durchaus identisch ist.

Zu unseren Versuchen dienten 0.723 g der Brieger'schen Base. Diese wurden in 300 ccm Wasser gelöst mit 15 ccm Benzoylchlorid und 120 ccm Natronlauge von 10 pCt. bis zum Verschwinden des Geruchs von Benzoylchlorid geschüttelt. Die hierbei ausgeschiedene Krystallmasse wurde abfiltrirt, in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von viel Wasser wieder gefällt. Der wieder abfiltrirte Niederschlag, welcher aus glänzenden Blättchen bestand, wurde zur weiteren Reinigung in möglichst wenig heissem Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch viel Aether gefällt.

Die so gewonnene Substanz stellte seidenglänzende Blättchen dar, deren Gewicht 1.5867 g betrug. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 175°. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und fast unlöslich in Aether. Weingeist löst die Substanz schwer in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Beim Erhitzen sublimirt die Benzoylverbindung unzersetzt.

Die Analyse ergab die von dem Dibenzoyltetramethyldiamin geforderten Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_4H_8(NHCO C_6H_5)_2$		I.	II.	III.
C ₁₈	216	72.97	72.39	72.72	— pCt.
H ₂₀	20	6.76	6.81	6.66	— »
N ₂	28	9.46	—	—	9.45 »
O ₂	32	10.81	—	—	— »
	296	100.00			

¹⁾ L. Brieger, Ptomaine, Berlin 1885 und 1886, I, S. 43; III, S. 101.

Die Vergleichung der Benzoylverbindungen von künstlichem Tetramethyldiamin, von der aus den Ausscheidungsproducten der öfters genannten Person gewonnenen Base und von Brieger's Putrescin ergab, dass alle drei Präparate eine und dieselbe Substanz darstellen. Dabei wollen wir noch bemerken, dass der Schmelzpunkt der früher beschriebenen Benzoylverbindung des Tetramethyldiamins nach unseren neueren Beobachtungen an wiederholt gereinigten Präparaten bei $175-176^{\circ}$ liegt, während er früher bei $176-177^{\circ}$ beobachtet worden ist.

Aus den Mutterlauge der Krystallisation der Benzoylverbindungen des Putrescins konnten noch geringe Mengen derselben Substanz gewonnen werden, durch welchen Umstand die Reinheit der von Brieger dargestellten Base bestätigt wird.

Im Uebrigen zeigt auch das Putrescin selbst, nach den Angaben Brieger's, die grösste Aehnlichkeit bezw. Uebereinstimmung in seinen Eigenschaften mit dem Tetramethyldiamin.

Brieger¹⁾ fand den Siedepunkt des Putrescins bei $156-157^{\circ}$, während das Tetramethyldiamin nach Ladenburg bei $158-160^{\circ}$ siedet²⁾.

Brieger beobachtete, dass das Putrescin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt, Ladenburg ermittelte den Schmelzpunkt der Krystalle des Tetramethyldiamins bei $23-24^{\circ}$. Wir beobachteten, dass die Krystalle des Putrescins, welche beim Umgießen der flüssigen Base sich gebildet hatten, bei 24° wieder schmolzen.

Die freie Base raucht an der Luft und besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher von dem des Pentamethyldiamins kaum verschieden ist.

Die Ausbeute bei der Darstellung der Dibenzoylverbindung aus 0.723 g der Base betrug 1.5867 g der benzoylirten Base nach zweimaligem Umkrystallisiren der letzteren.

Die theoretische Ausbeute würde 2.430 g der benzoylirten Base ausmachen. Erwägt man, dass bei der Lösung der Benzoylverbindung in Weingeist und Wiederfällung dieser Lösung durch Wasser, sowie beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol-Aether merkliche Verluste gar nicht zu vermeiden waren, so erhellt, dass die Abscheidung der Benzoylverbindung des Diamins aus einer 0.2procentigen Lösung der Base eine nahezu vollständige gewesen sein muss.

In diesem Verhalten beruht, wie wir in unserer letzten Abhandlung »das Benzoylchlorid als Reagens« hervorgehoben haben, der⁴ Unterschied derjenigen Diamine, in welchen die Amidgruppen an zwe

1) loc. cit.

2) Diese Berichte XIX, 781.

verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, von dem Guanidin, Kreatin, Kreatinin und verwandten Körpern. Die letzteren geben beim Schütteln concentrirter Lösungen mit Benzoylchlorid und Natronlauge auch in Wasser unlösliche Benzoylverbindungen, namentlich wenn bei der Reaction eine merkliche Erwärmung eintritt. Allein aus stark verdünnten Lösungen von Guanidin, Kreatinin und Kreatin¹⁾, welche weniger als je $\frac{1}{2}$ pCt. der Basen enthalten, werden bei gleicher Behandlung keine Benzoylverbindungen mehr abgeschieden. Concentrirte Harnstofflösungen geben beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid Abscheidungen von Benzoylharnstoff. Aber schon 2procentige Lösungen zeigen dieses Verhalten nicht mehr.

Diese Thatsachen erklären auch die von uns oft gemachte Beobachtung, dass man bei der Behandlung von Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge in der von uns beschriebenen Weise keine Spur von Benzoylverbindungen des Kreatinins oder des Harnstoffs erhält.

Freiburg i./B., Universitätslaboratorium, im October 1888.

545. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Das acetylrte Amidoisobutylbenzol nitriert sich mit concentrirter Salpetersäure, wie ich unlängst mitgetheilt habe²⁾, in Ortholage zur Acetamidgruppe. Ganz dasselbe Verhalten zeigt bekanntlich auch das *p*-Acettoluid.

Es hatte Interesse zu ermitteln, ob nicht auch andere Substitutionsprocesse übereinstimmend unter Bildung gleichartig constituirter Körper vor sich gehen.

Zuerst die Ueberführung des *p*-Acetamidisobutylbenzols in *p*-Acetamidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_3Br(NHC_2H_3O)$.

Ich setzte zur fein gepulverten, in Wasser suspendirten Acetylverbindung unter tüchtigem Schütteln nach und nach die gleichmoleculare Menge Brom. Das Pulver ballte sich zu derben, röthlichen

¹⁾ In unserer Mittheilung, diese Berichte, S. 2751, fehlen in Folge eines Uberschens im Schlusssatze die Worte »aus stark verdünnten Lösungen«, was wir hierdurch berichtigen wollen. Denn so wie jener Satz (l. c.) lautet, enthält er eine Unrichtigkeit.

²⁾ Diese Berichte XX, 3253.