

Nach Luben¹⁾ 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 frühere²⁾ Mittheilung wurde, von der dort beschriebenen Dinitrocuminsäure ausgehend, die Darstellung der entsprechenden Amidoverbindung versucht. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine warme Lösung von dinitrocuminsaurem 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.

¹⁾ Monatshefte I, 822.

²⁾ Monatshefte 1880 u. Bd. 78 der Sitzungsberichte d. königl. Akademie.

0.2434 g verloren bei 110° C. 0.0226 g Wasser = 9.29 pCt. Wasser.

0.2506 g krystallwasserhaltige Substanz gaben 0.52 g Kohlensäure und 0.1264 g Wasser.

0.227 g gaben bei 749 mm Baryum und 21° C. 28.7 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2 \cdot \frac{C_3H_7}{COOH} + H_2O$
C	56.55	56.6 pCt.
H	8.00	7.54 »
N	13.70	13.2 »

Dinitrocuminsaures Silber.

Dasselbe erhalten durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat, stellt einen weissen, käsigen Niederschlag vor, der sowohl durch Licht wie durch Wasser zersetzt wird, in welch' letzterem Mittel er etwas löslich ist.

0.235 g gaben 0.105 g Chlorsilber.

0.335 g gaben 0.459 g Kohlensäure und 0.1574 g Wasser.

0.3185 g gaben bei 745 mm und 16° C. 25.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2 \cdot \frac{C_3H_7}{COOAg} + H_2O$
C	37.7	37.61 pCt.
H	5.22	5.0 »
Ag	33.61	33.85 »
N	9.09	8.78 »

Chlorhydrat der Dimidocuminsäure.

Dasselbe erhält man als weisses, krystallinisches, an der Luft unveränderliches Salz, welches in grossen, hellbraunen Prismen krystallisirt. In Wasser leicht, in Salzsäure unlöslich, kann es durch Zusatz des letzteren aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt werden. Analog der Säure des Silbersalzes enthält es 1 Molekül Krystallwasser.

0.4832 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.282 g ClAg.

0.315 g gaben bei 16° C. und 747 mm Bar. 30 ccm Stickstoff.

0.2402 g gaben 0.4227 g CO₂ und 0.1578 g H₂O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2 \cdot \frac{C_3H_7}{COOH} + H_2O + HCl$
C	47.98	48.0 pCt.
H	7.30	6.84 »
N	11.35	11.22 »
Cl	11.45	14.23 »

Die übrigen Salze der Diamidocuminsäure sind in Wasser löslich.

Versuche mittelst Stickoxydgas analog der Oxycuminsäure eine Dioxycuminsäure darzustellen, blieben erfolglos; wir erhielten ein stickstoffhaltiges, braunes, unerquickliches Harz, welches beim Trocknen schwarz wird und sich der weiteren Reinigung entzieht.

Zum Schluss kann ich nicht umhin, der hiesigen chemischen Gesellschaft für die mir zur Ausführung dieser Versuche zu Theil gewordene Unterstützung bestens zu danken.

433. Eug. Lellmann: Ueber Phenylenthioharnstoffe.

[Vorläufige Mittheil. aus dem chem. Hauptlaborat. der Univers. zu Tübingen.]
(Eingegangen am 14. August.)

Die rhodansuren Salze der Phenylendiamine gehen leicht in Phenylenthioharnstoffe, denen vermuthlich die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \right\rangle CS$ zukommt, über. Näher untersucht habe ich vorläufig die Orthoverbindung. Zum Zwecke ihrer Darstellung löst man 1 Molekül Orthophenylendiaminchlorhydrat und etwas mehr als 2 Moleküle Rhodan ammonium in Wasser und bringt die Lösung, die sich allmählich braun färbt, auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz. Das auf diese Weise gebildete Phenylendiaminrhodanat ist leicht löslich in Wasser; um dasselbe in Phenylenthioharnstoff überzuführen, erhitzt man die Masse in einem Luftbade eine Stunde lang auf 120—130° und digerirt das hart und trocken gewordene Produkt mit kaltem Wasser einige Stunden lang. Hierbei gehen die anwesenden Salze in Lösung, während der Phenylenthioharnstoff in schwach grau gefärbten Blättchen zurückbleibt. Zur Reindarstellung löst man die gewonnene Verbindung in wenig siedendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser, bis eine schwache Trübung eintritt. Nach einiger Zeit krystallisirt dann der Harnstoff in schwach violett gefärbten Blättern aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle kann man ein ganz farbloses Produkt erzielen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2S$
S	21.30	21.33 pCt.
N	18.81	18.66 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser; sie schmilzt gegen 280° unter Zersetzung, bräunt sich jedoch schon bei 260°, so dass sich der Schmelzpunkt nicht genau feststellen lässt.