

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  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{N} \text{H} \end{matrix} \text{CS}$  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.

Das Metaphenyldiaminchlorhydrat liefert bei analoger Behandlungsweise einen ganz ähnlichen Körper, den ich indessen noch nicht analysirt habe. Ich möchte mir die Untersuchung der erwähnten Verbindungen und die Erforschung des Paraphenyldiamins in derselben Richtung vorbehalten.

**434. Adolf Baeyer und Friedrich Bloem: Ueber Orthoamidophenylpropionsäure und ihre Derivate.**

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Orthoamidophenylpropionsäure.

Die Darstellung der Orthoamidophenylpropionsäure bietet eigenthümliche Schwierigkeiten dar, weil diese Säure ausserordentlich leicht veränderlich ist. Sucht man sie aus der Nitrophenylpropionsäure mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln, so z. B. mittelst Zinn und Salzsäure darzustellen, so erhält man eine ganze Reihe verschiedenartiger Produkte. Selbst das mit so vielem Erfolge von Tiemann und Oppermann<sup>1)</sup> zur Herstellung von Amidosäuren der Zimmtgruppe angewandte Verfahren lässt hier im Stich, indem Natronlauge und Eisenvitriol gar keine, Barytwasser und Eisenvitriol nur etwas unveränderte Amidosäure liefern. Dagegen geht die Reaktion bei Anwendung von Ammoniak und Eisenvitriol glatt im gewünschten Sinne vor sich.

Ein Theil Orthonitrophenylpropionsäure wird in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst, und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Theilen Eisenvitriol hinzugefügt; während dieser Operation wird durch Zusatz von Ammoniak die Lösung stets ammoniakalisch erhalten. Die Reduktion vollzieht sich ziemlich rasch, ihr Ende erkennt man daran, dass der rothbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Man lässt nun absitzen, giesst die Flüssigkeit ab und presst aus dem Niederschlage im Tuche die noch in ihm haftende Lösung aus. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen werden filtrirt, und aus ihnen die Amidosäure durch Salzsäure in ganz geringem Ueberschuss gefällt. Die Amidopropionsäure wird mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2$
C	66.77	67.05 pCt.
H	4.69	4.35 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2056.