

Die Volummoleküle beider Verbindungen sind wohl:

13. Rhodankalium =  $K_1^3 \overline{Cy}_1^4 S_1^2 = 9 \times \overline{5.75} = \underline{51.75}$  genau wie beob.

14. Rhodanammonium =  $Am_1^4 \overline{Cy}_1^4 S_1^2 = 10 \times \overline{5.75} = \underline{57.5}$  genau wie beob.; und es haben darin  $K_1^3$ ,  $Am_1^4$  und  $S_1^2$  die Condensationen, mit welchen sie in der Regel in ihren Verbindungen vorkommen.

Karlsruhe, 10. December 1878.

#### 584. W. von Miller: Ueber Dimethylacrylsäure.

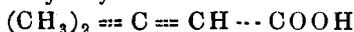
(Eingegangen am 12. December.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte XI, 1526) habe ich eine Angelicasäure beschrieben, die ich durch Oxydation von Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol erhalten habe, und die sich von den bekannten Säuren dieser Zusammensetzung sowohl durch den Schmelzpunkt als durch den Krystallwassergehalt des Barytsalzes unterscheidet.

Zur Feststellung ihrer Constitution war nun zunächst zu ermitteln, welcher der beiden Säuren, die man als Gemengtheile der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol annimmt, die Angelicasäure ihre Entstehung verdanke, der Isobutylameisensäure oder der Aethylmethyl-essigsäure. Ihre Verschiedenheit von der Methylcrotonsäure, die man in ungezwungener Weise von der Methyläthylessigsäure ableiten könnte, machte es von vornherein unwahrscheinlich, dass ein Derivat der letzteren Säure vorliege. Ich oxydirte deshalb die Isobutylameisensäure, die ich mir nach den Angaben von Erlenmeyer und Hell (Ann. d. Chem. u. Pharm. 160, 264) und Schmidt und Sachtleben (Ann. d. Chem. u. Pharm. 193, 91) synthetisch aus Isobutylcyanür dargestellt habe, mit übermangansaurem Kali.

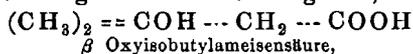
Bei der Destillation des Oxydationsproduktes mit Schwefelsäure ging Anfangs unveränderte Valeriansäure über, dann aber destillirte bei  $121^\circ$  (Therm. in der Flüssigkeit) eine Säure, die im Kühler alsbald krystallinisch erstarrte und sich durch ihren Schmelzpunkt von  $69.5 - 70^\circ$  als identisch mit der Angelicasäure erwies, welche ich früher aus gewöhnlicher Valeriansäure erhalten hatte.

Durch diese Entstehungsweise aus Isobutylameisensäure wird die neue Säure als Dimethylacrylsäure



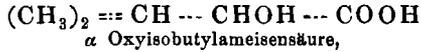
charakterisirt.

Die in erster Linie bei der Oxydation entstehende Hydroxysäure, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, ist offenbar die



$\beta$  Oxyisobutylameisensäure,

da die



wie Schmidt und Sachtleben (Ann. d. Chem. u. Pharm. 193, 110) gezeigt haben, nicht in Angelicasäure verwandelt werden kann.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

### 585. W. Zorn: Ueber die Einwirkungen des Nitrosylsilbers.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 13. December.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich über die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Jodalkyle berichtet. Ich habe mich nun im Verlaufe jener Untersuchungen und in neuerer Zeit überzeugt, dass das Nitrosylsilber der mannigfachen Umsetzungen fähig ist, und will ich die von diesen mir am Wichtigsten erscheinenden hier in Kürze angeben.

Versetzt man eine Lösung von Chlorammonium mit Nitrosylsilber, so scheidet sich augenblicklich Chlorsilber ab. Aus der Lösung, welche vermuthlich untersalpetrigsaures Ammonium enthält, lässt sich dieses nicht isoliren, da die nach kurzer Zeit beginnende Gasentwicklung die schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Zersetzung kennzeichnet. Augenblicklich und unter stürmischer Gasentwicklung findet die Zersetzung bei gelindem Erwärmen statt. Hierbei ist das Auftreten von reichlichen Mengen Ammoniak zu beobachten. Quantitative Versuche werden zeigen, ob diese Bildung zur Reaction gehörig ist oder bloß auf einer Dissociation beruht. Bei der Untersuchung der gasförmigen Produkte werde ich auf das mögliche Vorhandensein der Verbindung  $\text{H} \text{---} \text{N} = \text{N} \text{---} \text{H}$  Rücksicht nehmen.

Ganz ähnlich verhält sich eine Lösung von salzsaurem Methylamin gegen Nitrosylsilber. Unter Abscheidung von Chlorsilber bildet sich eine farblose Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur keine Gasentwicklung zeigt. Rasch und stürmisch findet eine solche beim Erwärmen statt. Auch hierbei treten reichliche Mengen von Methylamin auf. Bei dieser Reaction ist die Entstehung von Azomethan denkbar.

Auch das Verhalten einer Lösung von salzsaurem Anilin gegen Nitrosylsilber erscheint den vorigen ganz analog. Neben Chlorsilber bildet sich ebenfalls zunächst eine farblose Lösung, in welcher man untersalpetrigsaures Anilin annehmen darf, welches sich aber wohl kaum isoliren lassen wird, da sich die Lösung in kurzer Zeit gelb färbt. Beim Erhitzen findet die Gelbfärbung augenblicklich statt;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1630.