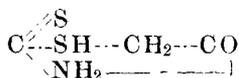


kann, dass in der Rhodaninsäure zweifellos die Sulfoeyangruppe enthalten sein muss. Berücksichtigt man ferner, dass die Rhodaninsäure, mit Wasser auf 200° erhitzt, glatt in Sulfoglycolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt, und ferner bei der Zersetzung mittelst Alkalien ausser Sulfoeyansäure aller Wahrscheinlichkeit nach nur das Anhydrid der Sulfoglycolsäure entsteht, so ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass die Rhodaninsäure die Strukturformel $\text{HS} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COS} \cdots \text{CN}$ haben muss und folglich die Liebermann'sche Annahme, es sei die Rhodaninsäure nach der Formel



zusammengesetzt, unrichtig ist.

Die Molekularstruktur der aldehydischen Derivate der Rhodaninsäure ergibt sich daraus wie folgt:



Bern, im September 1884.

513. Oskar Widman: Ueber die Nitrocumenylacrylsäuren und ihre Derivate.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem mir heute zugegangenen Hefte dieser Berichte finde ich eine Mittheilung von A. Einhorn und W. Hess, welche unter anderem auch Beschreibungen über einige auch von mir schon untersuchte Verbindungen enthält. Vor mehr als einem Jahre begann ich nämlich eine Untersuchung über die Nitrocumenylacrylsäuren und Derivate davon und habe gegenwärtig eine grosse Reihe von Verbindungen studirt. Um einer Collision für die Zukunft möglichst vorzubeugen, sehe ich mich schon jetzt gezwungen, darüber vorläufig zu berichten, und werde baldmöglichst die näheren Beschreibungen redigiren, wozu ich augenblicklich nur wenig Zeit habe.

Betreffend die Darstellung von der Cumenylacrylsäure erwähne ich jetzt nur, dass ich nach meinem Verfahren stets kleine Mengen

von Diacethydrocuminoïn (Schmelzp. 145—146°) als Nebenprodukt erhalten habe. Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ergab die Verbindung Hydrocuminoïn (Schmelzp. 135°).

Beim Nitriren der Cumenylacrylsäure habe auch ich die Paranitrozimmtsäure erhalten. Die Säure wurde in den Aethyläther (Schmelzp. 137—138°) übergeführt. Zum Trennen der Paranitrozimmtsäure von Orthonitrocumenylacrylsäure wurde Benzol angewendet, das jene Säure gar nicht löst. In den letzten Mutterlaugen befindet sich noch eine Säure, die die Zusammensetzung einer Nitrocumenylacrylsäure besitzt und als eine Cumenylnitroacrylsäure, $C_9H_{11} \cdot C_2HNO_2 \cdot COOH$ (Schmelzpunkt constant bei 122—123° C.) aufgefasst wurde.

Von der Orthonitrocumenylacrylsäure sind folgende Derivate untersucht:

Aethyläther	flüssig
Dibromid	Schmp. 171° C.
Orthoamidocumenylacrylsäure	» 165° C.
Acetamidocumenylacrylsäure	» 220° C.
Cumostyryl ¹⁾	» 167—168° C.
Hydrocumostyryl	» 135° C.
Orthooxycumenylacrylsäure	» 176° C.

Von der Cumenylnitroacrylsäure ist dargestellt:

Cumenylamidoacrylsäure, Schmelzp. 154—155°.

Um zu entscheiden, ob die Nitrogruppe in der Ortho- oder Meta-stellung zum Acrylsäurerest in den erwähnten Verbindungen stehe, bin ich einen anderen Weg als die Herren Einhorn und Hess gegangen. Ich habe theils das Säuredibromid mit Natriumhydrat und Dextrose in Diisopropylindigo nach der Baeyer'schen Reaction übergeführt, theils zum Vergleich die Metaverbindung durch Erhitzen des Metanitrocuminols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Diese Verbindung und ihre Derivate sind in der That von den oben angegebenen, wie von folgenden von mir studirten Metaverbindungen erhellt, durchaus verschieden.

Metanitrocumenylacrylsäure	Schmp. 141° C.
Aethyläther	» 58—59° C.
Dibromid	» 184° C.
Metaamidocumenylacrylsäure	» 165° C.
Acetamidocumenylacrylsäure	» 240° C.
Metaamidocumenylpropionsäure	» 103—105° C.
Acetamidocumenylpropionsäure	» 168° C.

¹⁾ Isopropylcarbostyryl.

Ich beabsichtige diese Untersuchungen weiter zu verfolgen. Besonders möchte ich mir die Untersuchung des Cumostyrils, speciell der Oxydationsprodukte davon vorbehalten.

Upsala, den 26. September 1884.

514. Oskar Widmann: Ueber ammoniakalisches Silberphosphat.

(Eingegangen am 8. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte hat A. Reychler¹⁾ einige Versuche publicirt, ammoniakalisches Silberphosphat darzustellen. Durch Verdunsten oder Fällung mit Alkohol einer mit Silberphosphat gesättigten Ammoniakflüssigkeit erhielt er jedoch kein constantes Produkt, und beim Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über gewogenes Silberphosphat nahm freilich die Probe im Gewichte zu, nicht aber so, dass er von der Gewichtsvermehrung auf eine sichere Formel schliessen durfte. Die absorbirten Ammoniakmengen schwankten nämlich zwischen 3 und 4 Molekülen auf jedes Molekül Silberphosphat.

Ebensowenig gelang es Hrn. Terreil, der etwas früher Versuche für denselben Zweck anstellte, durch Erhitzen von mit Ammoniak gesättigtem Silberphosphat mit concentrirtem wässrigen Ammoniak auf 100° C. im geschlossenen Rohr die gesuchte Verbindung zu erhalten.

Auf Veranlassung von diesen Publicationen will ich erwähnen, dass ich schon vor zehn Jahren krystallisirtes ammoniakalisches Silberphosphat dargestellt habe.²⁾ Es geschah ganz einfach durch Abdampfen einer Lösung von Silberphosphat in Ammoniakflüssigkeit in einem Exsiccator mit gebranntem Kalk, wozu etwas Chlorammonium beigemischt war. Nach genügender Concentration krystallisirt die Verbindung in klaren, farblosen, prismatischen Nadeln, in jeder Hinsicht dem auch von mir dargestellten krystallisirten Silberammoniakarseniat³⁾ gleich. Die Krystalle wurden schnell aus der Mutterlauge herausgeholt, ausgepresst und analysirt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1840.

²⁾ Die Untersuchung ist in »Oefvers. of Kongl. Vet. Akad. Förhandlingar«, Stockholm 1874, No. 4, p. 41 publicirt worden, doch nicht in einer anderen Sprache referirt und deshalb auch nicht in grössere Lehrbücher eingeflossen.

³⁾ Bull. d. l. Soc. chim. XX, p. 65, 1873.