

die Säurebildung im frisch ausgeschnittenen Muskel verhindert wird durch Erhitzen auf 100°.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht versäumen zu erwähnen, dass ich vor ein paar Jahren Fleischmilchsäure im Organismus weit ab vom Muskel nachgewiesen habe. Es handelte sich um eine dicke Ovarialcystenflüssigkeit. Nachdem die Hauptmasse der Albuminkörper mit Alkohol ausgefällt worden war, wurde das weingeistige Filtrat trocken gedampft, nacheinander mit Aether, mit absolutem Alkohol und dann nach dem Ansäuern noch einmal mit Aether ausgezogen. Dieser letztere Auszug war eingeengt ein saurer Syrup, der fast nur aus Milchsäure bestand. Das damit dargestellte Zinksalz war zweimal umkrystallisirt und dann weiss geworden. Ich setze die bei der Analyse dieses Salzes gewonnenen Zahlen hierher, da meine Arbeit über die Ovarialflüssigkeit in einem wenig bekannten Journale<sup>1)</sup> steht:

	Gefunden.	Ber. f. fleischmilchs. Zink.
Wasser	12.81	12.90
Zinkoxyd	29.17	29.03.

Schliesslich sei noch Folgendes erwähnt: als unter den Variationen, welche bei der Vergährung der Zuckerarten mittelst Schleimhautgewebe vorgenommen wurden, einmal (unter Anwendung von Dextrin) die Dauer der Gährung auf 6—7 Tage ausgedehnt worden war, zeigte sich die mit Aether ausgeschüttelte Säure nicht syrupös, sondern erstarrte zu harten Krystallen, die alle Reactionen der Bernsteinsäure gaben. Das Silbersalz enthielt 64.4 pCt. Ag; ber. 65.06 pCt.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

#### 453. J. van 't Hoff: Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure und Malonsäure.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

##### Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure.

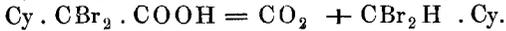
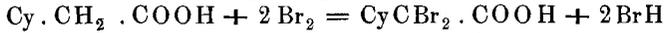
In der vorigen Mittheilung (S. 1382) habe ich gemeldet, dass sich, nach Entfernung des Bromoforms, durch Aether eine Säure ausziehen lässt; mittelst einiger Tropfen Wasser scheidet sich aus der letzteren eine Krystallmasse ab, die nach Reinigung bei 142° schmilzt; das neue Produkt ist Bibromacetonitril:

Stickstoff gefunden	7.23 pCt.	gefordert	7.04 pCt.
Brom	- 80.36 -	-	80.40 -

Die Entstehung lässt sich ganz leicht erklären durch die Annahme,

<sup>1)</sup> Berichte des naturwiss.-med. Vereins in Innsbruck, Jahrg. 1872.

dass sich aus der Cyanessigsäure in erster Linie Bibromcyanessigsäure bildet, welche sich dann, ganz ähnlich wie ich von der ersten Säure fand, unter Kohlensäureabspaltung zersetzt:



Ich habe wirklich versucht, durch Einwirkung der geforderten Menge Brom auf Cyanessigsäure in ätherischer Lösung das erste Produkt zu erhalten; es bleibt in diesem Falle, nachdem unter Bromwasserstoff-Entwicklung eine Reaction eingetreten und nach vorsichtiger Entfernung des Aethers, eine Säure zurück, die schon bei 60° unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung und Abscheidung von Bibromacetonitril zersetzt wird. Die Bildung von Bromoform aus dem letztgenannten Produkt wird wahrscheinlich unter vorübergehender Bildung von Tribromessigsäure erfolgen. Ich beabsichtige jedoch nicht, dieses weiter zu verfolgen; mein Zweck war nur, die Cyanessigsäure kennen zu lernen, und es liefert diese Reaction das Resultat, dass, Brom gegenüber, im Molecül  $\text{CN} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$  die Kohlenstoffbindung zwischen den Gruppen CN und  $\text{CH}_2$  stärker ist, wie die zwischen  $\text{COOH}$  und  $\text{CH}_2$ .

#### Aethylmalonsaures Kali.

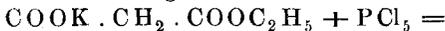
Wird Malonsäure-Aethyläther mit einem Molecül Kali, beide in alkoholischer Lösung, behandelt, so erstarrt die ganze Menge zu einem Krystallbrei, der, mit trockenem Aether ausgewaschen, das verlangte Produkt hinterlässt:

Aschegehalt: gefunden 38.07 pCt., gefordert 37.64 pCt.

Bei Erwärmung spaltet sich dieses Salz, ganz wie Henry für das entsprechende Oxalsäurederivat fand, in Malonsäure-Aether und malonsaures Kali.

#### Chlormalonsäure-Aethyläther.

Aethylmalonsaures Kali wirkt auf Phosphorpentachlorid unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Chlorkalium ein; nach Entfernung des ersteren geht ungefähr zwischen 170° und 180° eine Flüssigkeit über von den Eigenschaften des Chlormalonsäure-Aethyläthers:



Er zersetzt sich mit Wasser, wie ein Säurechlorid; in der so erhaltenen Flüssigkeit tritt bei Erwärmung mit Kali Alkohol auf, während sich aus dem Rückstand Malonsäure erhalten lässt. Ich hoffe hieraus vermittelt Schwefelharnstoff Sulfoarbitursäure zu erhalten, ähnlich wie Schwefelhydantoin aus Chloressigsäureäther und Sulfoharnstoff entsteht.

Utrecht, Laboratorium des Hrn. Mulder.