

dampf und die von M. Hermann <sup>1)</sup> über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bromoform zu wiederholen, um zu sehen, ob auch andere als rationale Verhältnisse zwischen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure und zwischen Kohlenoxyd und Aethylen vorkommen. Ich beabsichtige Versuche dieser Art im hiesigen Laboratorium zu veranlassen.

Tübingen, 8. December 1877.

#### 543. O. Wallach: Ueber die Wirkungsweise der Blausäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Ueber die Art und Weise, in welcher sich die merkwürdige Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure unter Mitwirkung des Cyankaliums vollzieht, hat sich in letzter Zeit eine Discussion zu entspinnen begonnen, durch welche meiner Ansicht nach der fragliche Punkt bisher noch nicht ganz aufgeklärt worden ist.

Schon bei meiner ersten Mittheilung über den beregten Gegenstand <sup>2)</sup> habe ich die Reaction auf eine durch Vermittelung des Cyankaliums erfolgte Spaltung des Wassers geglaubt zurückführen zu müssen, in Folge welcher Wasserstoff des Wassers zur Ersetzung von Chlor durch H, der Sauerstoff desselben Wassermoleküls zur Oxydation des Aldehyds disponibel wird; wie der Mechanismus dieser Wasserspaltung aber zu erklären sei, blieb dahin gestellt. Diesen selben Standpunkt habe ich kürzlich <sup>3)</sup> Hrn. Pinner gegenüber von neuem vertreten. In einem folgenden Heft dieser Berichte <sup>4)</sup> erschien dann eine sehr beachtenswerthe Betrachtung von V. Meyer über denselben Gegenstand. V. Meyer, welcher seine Anschauung betreffs der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure früher schon <sup>5)</sup> kurz angedeutet hat, stimmt mit meiner Ansicht insofern überein, als er bei der Reaction die Elemente des Wassers für bestimmend erachtet und ihnen dieselbe Rolle zuertheilt wie ich. Meyer geht aber gleichzeitig einen Schritt weiter und findet eine vollständige Analogie mit der Wechselwirkung zwischen Chloral und Cyankalium in der allgemeinen Erscheinung, dass Aldehyde in alkalischen Flüssigkeiten die Elemente des Wassers aufnehmen, indem ein Molekül Aldehyd reducirt, ein anderes oxydirt wird.

So zutreffend nun auch die Bemerkungen V. Meyer's im allgemeinen sind, so glaube ich doch, dass sie in dem speciell vorliegenden

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1855, Bd. 95, S. 211.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 117.

<sup>3)</sup> Ebend. X, 1525.

<sup>4)</sup> Ebend. X, 1740.

<sup>5)</sup> Neues Handwörterbuch, Artikel Chloral. Bd. II, 595.

Fall zur Erklärung nicht ausreichen und stütze diese Meinung auf einige Versuche, welche V. Meyer zur Zeit der Veröffentlichung seiner Notiz noch nicht bekannt sein konnten.

Aus den Experimenten, welche ich in letzter Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. J. Busch anstellte, geht nämlich mit Sicherheit hervor, dass nicht die Anwesenheit einer wie ein schwaches Alkali wirkenden Substanz (so wird von V. Meyer mit Recht das Cyankalium aufgefasst), sondern speciell und lediglich die Anwesenheit der Blausäure die glatte Umsetzung des Chlorals in Dichloressigsäure bedingt.

Schon der Umstand, dass selbst sehr verdünnte Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien<sup>1)</sup> das Chloral in ganz anderer Weise zersetzen als die von Meyer hervorgehobene Analogie es verlangt, nämlich in Chloroform und Ameisensäure statt in Bichloressigsäure und Chlorkalium, macht es nicht wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Alkali jenen Aldehyd zu einer Zersetzung in letzt angeführtem Sinn disponirt macht. Man könnte aber doch glauben, dass eine solche Umsetzung unter besonders günstigen Bedingungen gelingen möchte. Ich habe das selbst früher für möglich gehalten und schon vor längerer Zeit diesbezügliche Versuche angestellt. In keinem Fall gelang es indess aus dem Chloral vermittelt lediglich alkalisch wirkender Agentien Dichloressigsäure in nachweisbaren Mengen zu bilden. Selbst Magnesiumoxydhydrat mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Chloral zusammengebracht, spaltet aus demselben beim Kochen schnell Chloroform ab und löst sich unter Bildung von Magnesiumformiat auf.

Während demnach die Neigung des Chlorals mit Wasser<sup>2)</sup> allein oder mit wässrigen Alkalien Dichloressigsäure zu geben jedenfalls eine verschwindend geringe ist, ändert sich sein Verhalten sofort bei Gegenwart von Blausäure.

Wird nämlich — wie ich schon in meiner vorigen Mittheilung hervorgehoben habe — Chloral und Blausäure, also Chloralcyanhydrat, in wässriger oder alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt, so geht die Umwandlung in Dichloressigsäure alsbald vor sich nach der Gleichung  $\text{CCl}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O} (+ \text{CNH}) = \text{CCl}_2\text{HCO}_2\text{H} + \text{HCl} (+ \text{CNH})$ .

Da aber die entstehende Salzsäure wahrscheinlich verseifend auf einen anderen Theil des Cyanids einwirkt, oder sonst hinderlich ist, so verläuft die Reaction auch bei andauerndem Erhitzen nur

<sup>1)</sup> Die durchaus noch nicht ausreichend (bisher nur von Maumené) studirte Wirkung des  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf Chloral glaube ich bei dieser Betrachtung vorläufig ganz ausschliessen zu dürfen, da es entschieden als Oxydationsmittel aufzufassen ist und zunächst wohl die Ueberführung des Chlorals in Trichloressigsäure bewirkt.

<sup>2)</sup> Man kann Chloralhydrat bis gegen 300° erhitzen, ohne dass eine Veränderung eintritt.

langsam und unvollständig und die Ausbeute an Dichloressigsäure (beziehungsweise Dichloressigsäureäther, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet) ist keine reichliche. Anders, wenn man für eine sofortige Entfernung der bei der Reaction entstehenden Salzsäure durch Säure bindende Mittel sorgt.

Erhitzt man Chloralcyanhydrat in alkoholischer Lösung mit aufsteigendem Kühler unter Zusatz von Magnesia usta oder Magnesiumcarbonat, so verläuft die Reaction schneller und die Ausbeute an Dichloressigäther wird besser.

Eben diese schädliche Nebenwirkung der freien Salzsäure wird aber augenscheinlich ganz umgangen, wenn nicht freie Blausäure, sondern Cyankalium bei dem Versuch zur Verwendung kommt und hier wirkt auch wohl die Verwandtschaft des Kaliums zum Chlor fördernd auf den Verlauf der Reaction; daher die heftige und schnelle Umsetzung zwischen CNK und Chloral, welche zur Entdeckung der ganzen Reaction führte, daher die Möglichkeit, durch Eingiessen von Kalilauge in eine Lösung von Chloralcyanhydrat dieselbe Reaction augenblicklich zu vollziehen<sup>1)</sup>.

Dass aber in all diesen Fällen nicht die Anwesenheit eines freien Alkalis als solchen es ist, welche fördernd wirkt, sondern eben nur die Fortnahme der entstehenden Salzsäure lässt sich sehr schön durch noch einen anderen Versuch zeigen.

Entwässertes Natriumacetat wirkt in alkoholischer Lösung in der Kälte gar nicht auf Chloral ein, werden beide Substanzen aber einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100<sup>0</sup> erhitzt, so spaltet sich das Chloral in Chloroform und Ameisensäure. Chlornatrium bildet sich gar nicht.

Kocht man jedoch Chloralcyanhydrat in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat nur wenige Minuten, so wird unter Abscheidung von Chlornatrium die Ueberführung des Chlorals in Dichloressigäther sofort vollständig bewirkt.

Diese Reaction, welche die Wirkung der Blausäure so auffallend in die Erscheinung treten lässt, kann zur Darstellung von Dichloressigäther in vorzüglichster Weise verwerthet werden.

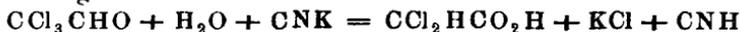
Mengt man äquivalente Mengen Chloralcyanhydrat und entwässertes, zerriebenes Natriumacetat zusammen, übergiesst das Gemenge mit Alkohol, erwärmt gelinde im Wasserbad und destillirt nach beendeter Reaction im Wasserdampfströme, so erhält man eine Ausbeute an Dichloressigäther, wie sie auf anderem Wege so gut nicht wohl erzielt werden kann. Eine geringe Verunreinigung mit Essigäther ist leicht zu entfernen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1527.

Bei diesem Versuch beobachtet man ferner in schönster Weise dasselbe, was bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral so auffällt: während der Reaction entweicht alle vorhandene Blausäure als solche.

Diese höchst merkwürdige Erscheinung in Verbindung mit der sicher gewonnenen Erkenntniss, dass die auffallend schnelle und glatte Umsetzung des Chlorals in Dichloressigsäure lediglich der Gegenwart der Blausäure zu verdanken ist, führt nun aber zu dem Schluss, dass unter günstigen Bedingungen eine sehr kleine Menge Blausäure, eine unbegrenzte Menge Chloral in Dichloressigsäure überzuführen fähig sein muss.

Die Umsetzung des Chlorals mit Cyankalium verläuft nach der Gleichung



wird daher der entstandenen Blausäure sofort freies Alkali geboten, so bildet sich wieder Cyankalium, der Process beginnt von neuem u. s. w. Könnten wir daher Lösungen von Chloral ohne Zersetzung mit einem Alkali vermischen, so würde eine sehr kleine Menge Blausäure die Umsetzung einer sehr grossen Masse Chloral bewerkstelligen, d. h. diejenige Wirkung ausüben, welche man in unwissenschaftlichem Sprachgebrauch eine Contactwirkung nennt.

Erschwerende Umstände — die Flüchtigkeit der Blausäure und die Zersetzlichkeit des Chlorals gegenüber Alkalien — gestatten es nicht, den Versuch in ebenso eleganter Weise zu bewerkstelligen, wie das z. B. bei der Aetherificirung einer grossen Menge Alkohol durch wenig Schwefelsäure möglich ist. Die Richtigkeit der Thatsache lässt sich aber doch sehr gut anschaulich machen.

Zu dem Zweck wurde ein Kolben mit einer alkoholischen Lösung von 10 Gr. Chloralcyanhydrat (welche theoretisch nur eine Ausbeute von 9 Gr. Dichloressigäther geben können) beschickt, dazu 30 Gr. Chloralhydrat und 5 Gr. wasserfreies Natriumacetat gegeben und an aufsteigendem Kühler (mit Quecksilberschluss am Ende desselben) im Wasserbad erwärmt. Dabei setzt sich das Chloralcyanhydrat mit dem Natriumacetat um und Blausäure wird frei, welche mit dem vorhandenen freien Chloral wieder Cyanid bildet. Nach einiger Zeit wurden nun noch einmal 5 Gr. Natriumacetat zur Lösung hinzugefügt und nochmals erwärmt. Es erfolgt wieder eine Umsetzung und dasselbe Verfahren wurde wiederholt, bis etwa 20 Gr. Natriumacetat eingetragen waren. Nach erfolgter Destillation mit Wasserdämpfen wurden auf diese Weise 26 Gr. richtig siedender Dichloressigäther erhalten, also beinahe dreimal so viel als die theoretische Ausbeute aus 10 Gr. Chloralcyanhydrat betragen könnte und etwa 70 pCt. der Ausbeute, welche aus 10 Gr. Cyanhydrat plus 30 Gr. Chloralhydrat überhaupt möglich ist. Mithin hat bei der Reaction eine

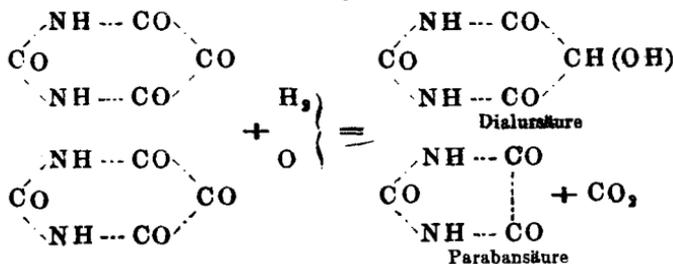
Uebertragung der Blausäurewirkung stattgefunden, welche theoretisch bis ins Unendliche gehen könnte.

Die erörterten Thatsachen, welche, entkleidet von allem Nebensächlichen, sich in den Satz zusammenfassen lassen: die Blausäure vermittelt bei Gegenwart von Chloral eine Zersetzung des Wassers in seine Componenten, sind es, welche nun eine Erklärung fordern.

Zu dem Zweck ist es zunächst wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass diese Wirkung grade der Blausäure und ihrer Verbindungen einer Analogie nicht entbehrt.

So giebt blausäurefreier Benzaldehyd beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium, blausäurehaltiges, aber schon mit alkoholischem Kali neben Benzil und Benzoëssäure Benzoin, dessen Entstehung wahrscheinlich die Bildung von Benzylalkohol vorhergeht.

Weit wichtiger und hervorspringender ist aber das Verhalten des Alloxans. Strecker<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass eine geringe Menge Blausäure die Umsetzung einer unbegrenzten Menge ammoniakalischen Alloxans bewirken kann, indem die Blausäure eine Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff euleitet und zwar wird dabei ein Mol. Alloxan durch den Wasserstoff zu Dialursäure reducirt ein anderes durch den Sauerstoff zu Parabansäure (welche durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Ammoniak sich weiter in Oxaluramid verwandelt) oxydirt nach folgender Gleichung:



Hier haben wir einen Vorgang, der steht der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure durch Blausäure ganz analog zur Seite, dass in beiden Fällen die Blausäure das wirkende Agens ist, kann nicht mehr bezweifelt werden. Wie ist aber diese geheimnissvolle Wirkung zu verstehen?

Die Vorstellung, welche ich mir darüber gebildet habe, möchte ich mir erlauben mit wenigen Worten mitzuthellen.

Die Blausäure (sei sie Nitril oder Isonitril der Ameisensäure) hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, welches sie, namentlich in alkalischer Lösung, in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten strebt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 47.

um selbst  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  (beziehungsweise  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2$ ) zu bilden. Die Spaltung des Wassers erfolgt bei Gegenwart von Blausäure nun nicht momentan (wie das durch Isonitrile bei Gegenwart von Säuren geschieht), sondern erst unter den begünstigenden Bedingungen erhöhter Temperatur oder langer Zeit. Jedenfalls aber wird bei Gegenwart von Blausäure die Intensität, mit welcher Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser zusammenhängen, gelockert werden, weil beide Elemente eine Anziehung nach anderer Richtung erfahren. Bringt man neben Blausäure in die wässrige Lösung nun eine zweite chemische Verbindung, welche ebenso wie die Blausäure Wasserstoff und Sauerstoff getrennt aus dem Wasser aufzunehmen strebt (d. h. welche gleichzeitig leicht oxydirt und reducirt werden kann), so wird diese Verbindung in demselben Sinne auf das Wasser Molekül lockernd einwirken, wie die Blausäure es thut und diesem in derselben Richtung erfolgenden, vereinten Streben wird es gelingen, die Affinität von Wasserstoff und Sauerstoff so zu lockern, dass ein schnelles Zerfallen eintritt. Die frei werdenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff werden sich aber nicht auf beide Körper zu vertheilen brauchen, welche gemeinsam an ihrer Trennung arbeiteten, sondern werden nur einer Verbindung zufallen und zwar derjenigen, welche am leichtesten Sauerstoff und Wasserstoff aufnimmt. Zu den Körpern, welche die gestellten Anforderungen erfüllen, gehört nun das Alloxan, gehören namentlich mehr oder weniger alle Aldehyde und sind letztere noch dadurch ausgezeichnet, dass sie sich mit der Blausäure zu einem einzigen wirksamen Molekül vereinigen und die nöthige Spaltung des Wassers daher auch mit besonderer Energie vollziehen können. Ferner erhellt aus dem Gesagten deutlich, wie eine Reaction durch die Gegenwart von Blausäure eingeleitet und erleichtert ja unter Umständen nur bei Gegenwart von Blausäure möglich werden kann, ohne dass die Blausäure als solche einer Veränderung unterliegt, wesshalb denn auch wenig Blausäure genügen wird, um für eine grosse Menge einer anderen Substanz günstige Bedingungen für die Zersetzung herbeizuführen.

Betrachtet man die von mir gegebene Vorstellung der Blausäurewirkung (wie sie bei der Umsetzung des Chlorals und Alloxans z. B. anzunehmen wäre) näher, so birgt sie die Erklärung eines speciellen Falles s. g. katalytischer Wirkung in sich und ich muss hervorheben, dass eine ähnliche Vorstellung sich auch schon andere Fachgenossen von derartigen Vorgängen gemacht haben. So machte mich Hr. Kekulé, als ich ihm meine eben entwickelte Anschauung mittheilte, auf eine Stelle in seinem Lehrbuch aufmerksam, an welcher das, was ich für einen speciellen Fall annehme, für allgemeine Fälle von Contactwirkung, wenn auch in ganz anderer Form, ausgesprochen ist. Diese überhaupt wohl zu wenig beachtete Stelle befindet sich in

einer Anmerkung (Bd. I, 142) und lautet: „Man kann sich vorstellen, dass dabei“ (nämlich bei der doppelten Umsetzung zweier Substanzen) „während der Annäherung der Moleküle aa' und bb' schon der Zusammenhang der einzelnen Atome in demselben geschwächt wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Moleküls gebunden wird. Während also der Zusammenhang der Atome a und a', b und b' fortwährend gelockert wird, nimmt der der Atome a und b und a' und b' beständig zu, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Moleküle sich loslösen. Diese Auffassung giebt denn auch eine verhältnissmässig einfache Erklärung von Massenwirkung und von katalytischer Wirkung. Gerade so nämlich wie ein Molekül eines Stoffes auf ein Molekül eines anderen einwirkt, so wirken auch alle anderen in der Nähe befindlichen; sie lockern den Zusammenhang der Atome. Die Thätigkeit des einen Moleküls erleichtert so dem anderen die Arbeit; das nächstliegende wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung. Die entfernter liegenden sind ihm dabei behülflich; sie erleiden, während sie den Zusammenhang der Atome im anderen Molekül lockern, selbst die gleiche Veränderung; sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat, gewinnen sie ihren Zusammenhang wieder. Massenwirkung und Katalyse unterscheiden sich dieser Auffassung nach nur dadurch von einander, dass bei Massenwirkung das katalytisch wirkende Molekül gleichartig mit einem der sich zersetzenden Moleküle, bei Katalyse dagegen stofflich verschieden von beiden ist.“

Es versteht sich von selbst, dass bei obiger Annahme einer rein mechanischen Wirkung der Blausäure bei einigen chemischen Reactionen die Ueberzeugung sich aufdrängen muss, dass unter Umständen die Blausäure sich durch ein anderes wirksames Agens wird ersetzen lassen.

Das beobachteten wir nun gerade bei einigen Aldehyden.

Diese Körper werden so leicht einerseits oxydirt, andererseits reducirt, dass die Gegenwart der nach derselben Richtung leicht beweglichen Blausäure nicht immer nöthig sein wird, um eine diesbezügliche Reaction einzuleiten und so sehen wir den Benzaldehyd in der That schon bei Gegenwart von alkoholischem Kali sich halb in Benzylalkohol, halb in Benzoëssäure verwandeln. Diese Thatsache ist es, welche die Eingangs erwähnte Bemerkung V. Meyer's durchaus zutreffend macht: Die Analogie zwischen diesem Vorgang und der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure ist wirklich vorhanden. Gerade beim Chloral (ebenso wie beim Alloxan) reicht aber eben die Gegenwart des Alkalis nicht aus, um die analoge Erscheinung ins Leben zu rufen, das Alkali wirkt vielmehr zufällig nach ganz anderer Richtung und erst die Blausäure als solche leitet hier

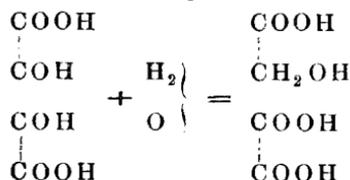
den analogen Process ein, wobei gar nicht ausgeschlossen bleibt, dass nicht noch andere Körper gefunden werden könnten, welche dasselbe zu Wege bringen.

Erwarten lässt sich aber, wenn meine Annahme richtig ist, dass in einer sehr bedeutenden Reihe von Fällen gleichzeitig verlaufende Reductions- und Oxydationsvorgänge gerade bei Gegenwart von Blausäure und Cyanalkalien<sup>1)</sup> besonders leicht und gut von statten gehen müssen, und ich bin überzeugt, dass in Zukunft noch viele derartige Fälle werden aufgefunden werden.

Schon jetzt lassen sich noch einige namhaft machen.

Böttiger<sup>2)</sup> machte die interessante Beobachtung, das Brenztraubensäure beim Stehen mit Blausäure ein Cyanwasserstoffadditionsprodukt giebt, welches mit wässriger Salzsäure in Milchsäure und Kohlensäure zerfällt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Reaction auch auf die Wasser zersetzende Wirkung der Blausäure zurückgeführt werden muss und dass bei derselben ein Theil der Brenztraubensäure durch H<sub>2</sub>-Aufnahme direct in Milchsäure übergeht, während ein anderer Theil unter O-Aufnahme und CO<sub>2</sub>-Entwicklung zerstört wird.

Unzweifelhaft richtig ist diese Auffassung aber für das gleichfalls von Böttiger<sup>3)</sup> bekannt gemachte Verhalten der Glyoxylsäure gegen Blausäure. Unter ihrem Einfluss liefert die Glyoxylsäure (und zwar in salzsaurer Lösung) Glycolsäure und Oxalsäure. Dieser Vorgang steht der Umwandlung des Alloxans durch Blausäure unverkennbar nah und lässt sich in entsprechender Weise formuliren:



Die Phenylglyoxalsäure lässt ein ähnliches Verhalten voraussehen und wird in Bezug darauf im hiesigen Institut untersucht.

Unter die in Rede stehende Kategorie von Reactionen lässt sich ferner einreihen, das von Pagenstecher aufgefundene, später von Schönbein und dann von Schär<sup>4)</sup> näher studirte Verhalten, welches Blausäure gegenüber einer mit Kupferoxydsalz versetzten Lösung von Guajakharz zeigt. Guajak tinktur wird bekanntlich unter diesen Umständen blau gefärbt, d. h. oxydirt. Es lässt sich nun nur

<sup>1)</sup> Die Gegenwart freier Säure ist für die verlangte Wirksamkeit der Blausäure immer nicht günstig.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1621. Ann. d. Chem. 188, 328.

<sup>3)</sup> Ebend. X, 1084.

<sup>4)</sup> Ebend. II, 730.

annehmen, dass der dazu erforderliche Sauerstoff aus dem Wasser genommen wird und dass der Wasserstoff des Wassers das vorhandene Kupfersalz reducirt<sup>1)</sup>. Einen Beleg für die Richtigkeit dieser Deutung liefert der Umstand, dass Kupfercyanid dieselbe Reaction veranlasst und sich dabei — unter Entwicklung von Blausäure — zu Cyanür reducirt:



Hat man sich einmal mit der Vorstellung befreundet, dass bei einzelnen chemischen Reactionen die Blausäure so wirke, wie ich es auffasse, d. h. als gleichzeitig oxydirendes und reducirendes Agens, so drängt sich unabweisbar ein weiterer Gedanke auf, den Strecker, welcher die Reaction zwischen Blausäure und Alloxan zuerst eingehend studirte, bereits angedeutet hat, nämlich der, es möchte auch die physiologische Wirkung der Blausäure auf einen ähnlichen Vorgang zurückzuführen sein.

Reductions- und Oxydationsprocesse laufen beständig im Organismus neben einander her und es wäre sehr denkbar, dass schon eine äusserst kleine Menge Blausäure fähig ist, dieselben an den empfindlichen chemischen Verbindungen im lebenden Thierkörper sehr energisch und plötzlich auszulösen und so die Störungen zu veranlassen, welche das Leben zum Stillstand bringen können.

Die Zulässigkeit dieser Annahme, für welche sich schon jetzt Manches anführen liesse, endgültig zu prüfen, muss der Chemiker dem Physiologen überlassen.

#### 544. O. Wallach und J. Reincke: Ueber Tribrommilchsäure. Bromalide und $\beta$ -Monobromacrylsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Die folgende Untersuchung der Bromalide wurde von uns nicht in Angriff genommen, um die Zahl wohlfeiler Analogearbeiten, mit denen die chemische Literatur beschwert ist, noch unnütz zu vermehren, sondern weil die betreffenden Verbindungen von mehreren Gesichtspunkten aus Beachtung verdienten. Es liess sich nämlich erwarten, dass die Bromalide ähnlich gut krystallisiren würden wie die Chloralide. Dann war aber eine ganze Reihe von Körpern darstellbar, in denen Brom und Chlor sich wechselweise vertreten und eine krystallographische Untersuchung solcher Verbindungen konnte von Interesse werden. Ferner war es voraussichtlich möglich durch Re-

<sup>1)</sup> Schon Schür hat an eine solche Interpretation gedacht, sie aber auf Cyan übertragen wollen und dann aus Gründen verworfen, welche mir nicht zureichend zu sein scheinen (cf. l. c. 735).