

Ob diese Uebereinstimmung mehr als ein Zufall ist, werde ich später besprechen, wenn ich, nach Publication meiner Untersuchung über die Amine, die Constitution des Cyans und des Cyanwasserstoffs nach den entwickelten Principien discutiren werde; vorläufig begnüge ich mich damit, die Verbrennungs- und Bildungswärme des Cyans und des Cyanwasserstoffs festgestellt zu haben, nämlich:

	Verbrennungswärme	Bildungswärme
C_2N_2	261290°	— 67370°
CNH	159500°	— 28360°

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1880.

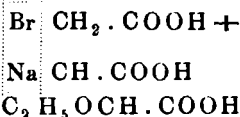
340. Gustav Andreoni: Ueber die Citronensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 9. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Bull. d. soc. chim. (XXIII, 12, p. 546) befindet sich eine kurze Andeutung von Grimaux u. Adam über eine Synthese der Citronensäure aus symmetrischem Bichloraceton; da ich seit einiger Zeit gleichfalls mit dahin zielenden Arbeiten beschäftigt bin, so sehe ich mich dadurch genöthigt in Kürze über die vorläufigen Resultate meiner Versuche zu berichten, indem ich mir vorbehalte dieselben fortzusetzen, da der von mir eingeschlagene Weg ein von dem der Herren Grimaux u. Adam total verschiedener ist.

Ich ging nämlich von der Ansicht aus, eine Citronen- oder Isocitronensäure durch Einwirkung des Monobromessigsäureesters nach der folgenden Gleichung zu erhalten:



Aus dem Aepfelsäurediäthylester, welcher bei einem Drucke einer Quecksilbersäule von 15 mm bei 128—131° siedet, wurde nach der Methode von Cohnen (diese Berichte XII, 653) der Triäthylester dargestellt. Dieser ist eine in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 118—120° bei einem Drucke von 15 mm siedet. Sie wurde, vollkommen trocken, in ätherischer Lösung mit der genau berechneten Menge (1 Mol.) Natrium behandelt. Dasselbe löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf, ein Beweis, dass die Reaktion nicht in

dem Sinne verläuft, wie bei der Darstellung des Acetessigäthers von Wislicenus.

Das anfangs gelbliche Reaktionsprodukt wird nach Verdunstung des Aethers als rothbraune Masse erhalten, welche der Einwirkung des Bromessigsäureäthers ausgesetzt wurde. Sie erhitzt sich dabei stark und verwandelt sich in eine halbflüssige Masse, welche der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen wurde. Das wasserhelle, flüssige Destillat wurde hierauf sogleich mit alkoholischer Kalilauge verseift, wobei sich jedoch keine Spur von Citronensäure bildete. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällung der Glycolsäure, welche sich nebenbei gebildet hatte, mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung wurde durch Behandlung mit Aether eine unkrystallisirbare, etwas fettartig riechende, saure Flüssigkeit erhalten, welche gleichfalls syrupartige, in Wasser ungemein leicht lösliche Baryt- und Bleisalze lieferte, mit deren Studium ich eben beschäftigt bin. Ich habe allen Grund zu vermuthen, dass diese Säure die Aethylcitronensäure ist, welche durch Kalilauge nicht vollständig verseifbar ist, wie diess ja auch bei der Aethylglycolsäure der Fall ist.

Rom, Istituto chimico deli Università.

341. Karl Zulkowsky: Verhalten der Stärke gegen Glycerin.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Ich habe vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, dass Stärke von heissem Glycerin mit Leichtigkeit gelöst und hierbei in die lösliche Modifikation übergeführt wird und auf dieses Verhalten eine Methode der Darstellung von löslicher Stärke gegründet, welche mit Angabe mehrerer Eigenschaften des Umwandlungsproduktes publicirt wurde ¹⁾.

Vor Kurzem wurde von Horace Th. Brown und John Heron eine Monographie über Stärke in den Ann. Chem. Pharm. (199, 165) veröffentlicht, ohne dass dieser merkwürdigen Eigenschaft Erwähnung geschieht.

Die Kenntniss derselben scheint demnach nur geringe Verbreitung gefunden zu haben, und da ich seither über denselben Gegenstand neue Beobachtungen gemacht habe, so erlaube ich mir meine hierüber gesammelten Erfahrungen im folgenden Berichte bekannt zu geben.

Wenn man in 1 k concentrirten Glycerins circa 60 g zerriebener Stärke einrührt und das Ganze in einer Porzellanschale unter fort-

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. LXXII. Bd. 1875.