

engen eine gelblich gefärbte, stickstoffhaltige, wie es scheint, bromfreie Verbindung ab, die in kleinen Nadelchen krystallisirt erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist.

Freiburg i. B., Januar 1881.

### 23. C. Böttinger: I. Ueber Aethylidenbernsteinsäure<sup>1)</sup>.

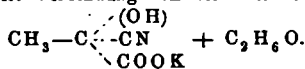
Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung Oxyäthylidenbernsteinsäure, respektive Tartronsäure<sup>2)</sup> zu gewinnen, liess ich vor mehreren Jahren Blausäure und Salzsäure auf Brenztraubensäure<sup>3)</sup>, resp. Glycoylsäure<sup>4)</sup> einwirken. Meine Versuche ergaben mir nicht das gewünschte Resultat; an Stelle der erwarteten dreiatomig-zweibasischen Säuren wurden deren Zersetzungsprodukte, Milchsäure<sup>4)</sup>, resp. Glycolsäure<sup>5)</sup> und Kohlensäure erhalten, indessen wurde der Nachweis erbracht, dass letztere Säuren Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Substanzen, der Zwischenglieder der Reaction, sind. Durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen ist es mir gelungen die Brenztraubensäure (nur mit

<sup>1)</sup> Trägt man ein Molekulargewicht Brenztraubensäure vorsichtig in wenig absoluten Alkohol ein, in welchem ein Molekulargewicht Cyankalium suspendirt ist, so entsteht eine additionelle Verbindung von der Zusammensetzung



Dieselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt bei langsamer Abscheidung in durchsichtigen Rosetten. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfällt beim Zusammentreffen mit Wasser. Die kalte wässrige Lösung desselben wird nicht von Barytwasser, essigsäurem Blei oder salpetersäurem Silber gefällt. Erwärmt man Lösungen des Salzes, welche mit essigsäurem Blei resp. salpetersäurem Silber versetzt sind, so scheidet sich plötzlich Cyanblei resp. Cyansilber ab. Beim Verseifen mit kalter concentrirter Salzsäure wird das Salz

theils in Blausäure und Brenztraubensäure gespalten, theils in  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow (\text{OH}) \\ \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{CONH}_2 \end{array}$  umgewandelt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 827.

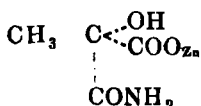
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 209.

<sup>4)</sup> Jahresb. für 1871. 530.

<sup>5)</sup> Bei der Bereitung des Zinksalzes darf die Flüssigkeit nicht gekocht werden, sonst entsteht ein weisses, auch in siedendem Wasser unlösliches Zinksalz. Einige Zinkbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass das Salz oxyäthylidenbernsteinsäures Zink ist.

dieser Säure konnte ich zur Zeit den Versuch anstellen) in einen stickstoffhaltigen Körper umzuwandeln, der weiter nichts ist als Oxyäthylidensuccinaminsäure. Dieser Körper wird sich voraussichtlich leicht in Oxyäthylidenbernsteinsäure umwandeln lassen. Versuche zur Erreichung dieses Zieles sind im Gang.

Ich verfuhr wie Urech<sup>1)</sup>. Brenztraubensäure (1 Mol.) wurde auf fein gepulvertes, kalt gehaltenes Cyankalium (etwas mehr als ein Mol.) getropft und die unter Entwicklung von Blausäure schaubreißig werdende weisse Masse zerrieben, alsdann vorsichtig mit concentrirter Salzsäure versetzt. Nach Beendigung der ziemlich energischen Reaction wurde das Produkt in wenig Wasser aufgelöst und die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der nach Verjagung des Aethers zurückbleibende stickstoffhaltige, stark sauer reagirende Syrup wurde in das Zinksalz<sup>1)</sup> umgewandelt. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, dessen Lösung in Natronlauge beim Erwärmen Ammoniak entwickelt. Das exsiccatorrockne Salz verliert beim Erhitzen auf 100° gegen 15 pCt. an Gewicht. Die Analyse bei 100° getrockneten Salzes ergab die Werthe: C = 29.01 pCt., H = 3.8 pCt., Zn 20.2 pCt., welche der Formel:



entsprechen, denn dieselbe verlangt; C = 29.11 pCt., H = 3.64 pCt., Zn = 19.81 pCt. Beim Versetzen der Zinksalzlösung mit Silbernitrat fällt das Silberzalt in Form eines weissen, flockigen, beim Erwärmen der Flüssigkeit pulvrig werdenden Niederschlags, welcher salpetersaures Silber hartnäckig zurückhält. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab 45.2 pCt. Ag. Berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub> Ag: 45 pCt. Ag.  
München, 8. Januar 1881.

#### 24. Br. Pawlewski: Einfache Methode der Siedepunktsbestimmungen.

(Eingegangen am 10. Januar 1881; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Die Bestimmung der Siedepunkte bei den chemischen Arbeiten ist eine ziemlich wichtige Manipulation, aber die bisher benutzten Methoden solcher Bestimmungen entsprechen nicht den Erfordernissen der Praxis: entweder die Bestimmungen selbst sind un-

<sup>1)</sup> Bei der Bereitung des Zinksalzes darf die Flüssigkeit nicht gekocht werden, sonst entsteht ein weisses, auch in siedendem Wasser unlösliches Zinksalz. Einige Zinkbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass das Salz oxyäthylidenbernsteinsaures Zink ist.