IV. *Glycocoll*. — Die Flüssigkeit, aus welcher die obigen Verbindungen mit Aether ausgezogen sind, enthält nur noch Kochsalz und *Glycocoll*. Die Reindarstellung des letzteren bietet keine grossen Schwierigkeiten. Nachdem der grösste Theil des Kochsalzes durch Krystallisation entfernt war, verwandelte ich den Rest desselben in essigsäures Salz, und trennte dieses mit absolutem Alkohol von dem darin fast unlöslichen *Glycocoll*. Mit letzterem stellte ich dann die Kupferverbindung dar, welche nach Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff reines *Glycocoll* lieferte.

Die obige Frage läßt sich hiernach dahin beantworten, dafs die Hippursäure unter dem Einflufs des nascirenden Wasserstoffs in saurer Lösung sich zum grössten Theile in *Glycocoll* und Benzoësäure spaltet, welche dann die bekannten weiteren Verwandlungen erleidet, während der kleinere Theil wahrscheinlich in der Weise verändert wird, dafs er unmittelbar 4 At. Wasserstoff assimiliert. Ich beabsichtige, die hierdurch entstehende stickstoffhaltige Säure demnächst genauer zu untersuchen.

XLI. Ueber die Salze der Malonsäure ;

von Berthold Finkelstein aus Brody.

Ueber die Verbindungen der von Dessaignes *) beschriebenen Malonsäure mit Metalloxyden liegen bis jetzt nur sehr ungenügende Angaben vor; so viel mir bekannt, sind nur wenige derselben vom Entdecker dargestellt und kurz beschrieben worden. Da die Malonsäure als Anfangsglied

*) Diese Annalen CVII, 251.

der Bernsteinsäurereihe nicht ohne Interesse ist, so unternahm ich eine Untersuchung ihrer Salze, und zwar um so eher, als wir durch die von Prof. Kolbe *) entdeckte directe Umwandlung der cyanirten Derivate einbasischer organischer Säuren in zweibasische Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt in den Besitz einer einfachen Gewinnungsmethode der letzteren und somit auch der Malonsäure gelangt sind, welche auf dem von Dessaignes angegebenen Wege, durch Oxydation der Aepfelsäure, nur sehr schwierig zu erhalten ist.

Zur Darstellung der Malonsäure diene die Cyanessigsäure, welche auf folgende Weise erhalten wurde.

Ein Theil (50 Grm.) Monochloressigsäureäther wurde mit einer Lösung von zwei Theilen Cyankalium in vier Theilen Wasser in einer Retorte, die mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden war, so lange im mäßigen Sieden erhalten, als noch Oeltröpfchen in der Flüssigkeit zu erkennen waren. Der dunkel braunrothe Retorteninhalt wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure genau neutralisirt und möglichst schnell, am besten in zwei getrennten Portionen, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde hierauf mit concentrirter Salzsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterließen die Auszüge eine stark braun gefärbte Flüssigkeit, die zur Vertreibung der Salzsäure und zur weiteren Concentration noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Unter den Exsiccator gebracht erstarrte sie dann zu einer an der Luft zerfließlichen Krystallmasse von Cyanessigsäure.

Die so gewonnene rohe Cyanessigsäure wurde ohne vorhergehende Reinigung durch Erhitzen mit überschüssiger

*) Erlenmeyer's Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. VII, 117; diese Annalen CXXXI, 348.

concentrirter Kalilauge in Malonsäure übergeführt. Ein Stück festes Kalihydrat wurde zu dem Ende in einer Porcellanschale mit wenig Wasser übergossen und dann ungefähr zur Hälfte mit Cyanessigsäure gesättigt. Beim Erhitzen der Lösung trat schon nach sehr kurzer Zeit eine heftige Ammoniakentwicklung ein und die Zersetzung war bald vollendet. Die Flüssigkeit wurde mit vielem Wasser verdünnt, einige Zeit zur Verjagung des Ammoniaks gekocht, hierauf mit Essigsäure schwach übersättigt und in der Hitze mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der gelblich gefärbte flockige Niederschlag von malonsaurem Bleioxyd, der sehr bald dicht und krystallinisch wurde und sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit noch vermehrte, wurde durch Decantation gewaschen, auf einem Filter gesammelt und zwischen Fließpapier abgepresst.

Die Zersetzung des malonsauren Bleioxyds geschah mittelst einer annähernd berechneten Menge kochender verdünnter Schwefelsäure, in welche dasselbe in kleinen Portionen mit Wasser angerührt langsam eingetragen wurde. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreite Flüssigkeit wurde über freiem Feuer und zuletzt auf dem Wasserbade zur Krystallisation abgedampft.

Man erhält so einen weissen Krystallbrei, der ausser freier Malonsäure noch eine geringe Menge einer syrupartigen Substanz enthält, von welcher die Säure durch Umkrystallisiren aus viel Aether zu befreien ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Malonsäure — wie die nachfolgende Analyse derselben zeigt — fast vollkommen rein. Sie bildet nur sehr wenig gefärbte Blättchen, häufig auch, wenn der Aether langsam verdunstet, grofse Krystalle, die eine blätterige Structur zeigen. Eine geringe Spur einer den

Krystallen anhaftenden flüchtigen Substanz verlieh ihnen einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

0,274 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,347 Kohlensäure und 0,098 Wasser, entsprechend 34,53 pC. Kohlenstoff und 3,97 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	34,53	34,61
H	3,97	3,84
O	—	61,55.

Die Malonsäure bildet mit den Metalloxyden saure und neutrale Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze zumeist in Wasser schwer löslich sind. Die Gegenwart freier Malonsäure befördert ihre Löslichkeit, ebenso werden sie von Essigsäure und verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Sie wurden entweder direct durch Sättigen der Säure mit den freien oder kohlen sauren Metalloxyden, oder indirect durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung mit neutralen Salzlösungen der betreffenden Basen erhalten.

Saures malonsaures Kali : $\frac{KO}{HO} \{ C_6H_2O_6 + HO. -$ Von zwei gleichen Mengen Malonsäure wurde die eine mit kohlen saurem Kali gesättigt und hierauf mit der zweiten vereinigt. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung krystallisirt das Salz sehr leicht in großen farblosen Säulen aus. Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert. Auf 120° C. erhitzt verlieren sie ihr Krystallwasser. Sie knirschen zwischen den Zähnen und besitzen einen sauren Geschmack. In Wasser sind sie sehr leicht löslich.

- 1) 0,156 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,092 schwefelsaures Kali, entsprechend 31,41 pC. Kali.
- 2) 0,220 Grm. gaben 0,129 schwefelsaures Kali, entsprechend 31,63 pC. Kali.
- 3) 0,1125 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,097 Kohlensäure und 0,022 Wasser, entsprechend 23,46 pC. Kohlenstoff und 2,04 pC. Wasserstoff.

	gefunden			berechnet
	1)	2)	3)	
KO	31,41	31,63	—	31,12
C	—	—	23,46	23,84
H	—	—	2,04	2,64.

Neutrales malonsaures Kali. — Eine mit kohlensaurem Kali neutralisirte Malonsäurelösung erstarrt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, unter dem Exsiccator zu einer zähen, theilweise krystallinischen Masse, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfließt.

Saures malonsaures Natron: $\text{NaO} \left\{ \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + \text{HO} \right.$ — Es wurde wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schießt es sehr leicht in großen, wohl ausgebildeten wasserklaren Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern und bei 100°C . ihr Krystallwasser verlieren.

0,792 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 100°C . 0,052 Wasser, entsprechend 6,56 pC.

0,7385 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,416 schwefelsaures Natron, entsprechend 24,59 pC. Natron.

	gefunden	berechnet
NaO	24,59	24,60
HO	6,56	6,66.

Saures malonsaures Ammoniak. — Beim Verdampfen einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung giebt dieselbe fortwährend Ammoniak aus, bis die Säure nur noch zur Hälfte damit gesättigt ist. Die zur Syrupconsistenz eingedampfte Flüssigkeit gesteht unter dem Exsiccator zu einer krystallinischen, an der Luft leicht zerfließlichen Masse.

Zur Darstellung eines neutralen Ammoniaksalzes wurde eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Malonsäurelösung über Aetzkalk der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Flüssigkeit verlor aber auch hierbei beständig Ammoniak und nahm schließlic eine saure Reaction an.

Malonsaurer Baryt : $2 \text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. — Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Malonsäure mit Chlorbaryum, so entsteht ein voluminöser, flockiger, weißer Niederschlag von oben angegebener Zusammensetzung.

0,1505 Grm. des bei 100°C . getrockneten Salzes gaben 0,1485 schwefelsauren Baryt, entsprechend 64,78 pC. Baryt. Die Formel verlangt 64,02 pC. Baryt. Die Differenz rührt von etwas mit niedergerissenem Chlorbaryum her, von welchem sich die Substanz durch Auswaschen mit heißem Wasser nicht befreien liefs.

In viel heißem Wasser löst sich das Barytsalz und krystallisirt nach längerem Stehen der Flüssigkeit in kugelförmigen Aggregaten von zarten seideglänzenden weißen Nadelchen wieder aus, welche zwei Aequivalente Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verlieren jedoch bei 150°C . noch Nichts an Gewicht.

0,108 Grm. dieser bei 100°C . getrockneten Substanz gaben 0,0975 schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,25 pC. Baryt.

0,213 Grm. gaben 0,1925 schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,34 pC. Baryt. Die Formel : $2 \text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 2 \text{HO}$ verlangt 59,53 pC. Baryt.

Malonsaurer Kalk : $2 \{2 \text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\} + 7 \text{HO}$. — Eine neutrale Lösung von Chlorcalcium erzeugt in einer mit Ammoniak gesättigten Malonsäurelösung einen gelatinösen, sehr kalkreichen Niederschlag. Derselbe wurde mit viel kochendem Wasser behandelt. Aus dem über freiem Feuer eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in kleinen seideglänzenden, größtentheils büschelförmig gruppirten Nadelchen aus. Der malonsaure Kalk ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem sehr schwer löslich. Essigsäure wie auch freie Malonsäure lösen ihn. Bei 100°C . verliert er drei Aequivalente Krystallwasser.

0,4655 Grm. verloren bei 100°C . 0,0380 Wasser, entsprechend 8,16 pC.

0,4225 Grm. des bei 100°C . getrockneten Salzes gaben 0,265 kohlen-sauren Kalk, entsprechend 35,12 pC. Kalk.

	gefunden	berechnet
HO	8,16	7,78
CaO	35,12	35,00.

Malonsaure Magnesia. — Durch Eintragen von kohlen-saurer Magnesia in eine heisse Malonsäurelösung, bis diese fast neutralisirt ist, erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher — wahrscheinlich je nach der Temperatur und Concentration derselben — die malonsaure Magnesia mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisirt. Es konnten drei Portionen für die Analyse gesammelt werden.

1) $2 \text{ MgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 4 \text{ HO}$. Diese Verbindung bildet ein weißes, krystallinisches, sandig anzuführendes Pulver. Sie ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, wohl aber in malonsäurehaltigem. Die Flüssigkeit, aus der sie sich abschied, besaß eine ziemliche Concentration. Das Salz giebt bei 110° C. ein Aequivalent Wasser ab.

0,246 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110° C. 0,013 Wasser, entsprechend 5,28 pC.

0,221 Grm. des bei 110° C. entwässerten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,189 Kohlensäure und 0,070 Wasser, entsprechend 23,32 pC. Kohlenstoff und 3,48 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
HO	5,28	5,55
C	23,32	23,52
H	3,48	3,27.

2) $2 \text{ MgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + \text{HO}$. Die Lösung, aus welcher diese Krystallisation erhalten wurde, war verdünnter als die vorhergehende. Das Salz stellt ein feines, farbloses krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser schwer löslich ist und bei 110° C. sein Krystallwasser verliert.

0,260 Grm. der unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung erlitten bei 100° C. einen Gewichtsverlust von 0,004 Grm. und dann bei 110° C. einen weiteren von 0,016 Grm., der einem Wassergehalt von 6,25 pC. für das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht.

0,240 Grm. der entwässerten Verbindung hinterliessen beim Glühen 0,077 Grm. Magnesia, entsprechend 32,08 pC.

	gefunden	berechnet
HO	6,25	6,66
MgO	32,08	31,74.

3) $2 \text{MgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 2 \text{HO}$. Dieses Salz schied sich aus einer sehr concentrirten Lösung der malonsauren Magnesia als farbloses, grob krystallinisches Pulver aus.

0,216 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,060 Magnesia, entsprechend 27,77 pC. Die angegebene Formel verlangt genau denselben Gehalt an Magnesia.

Malonsaures Manganooxydul : $2 \text{MnO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 4 \text{HO}$.

— Es wurde durch Eintragen von kohlensaurem Manganooxydul in eine heisse wässrige Malonsäurelösung erhalten. Es schied sich in kleinen vierseitigen blafsrothen Prismen ab. In Wasser ist es schwer löslich; die vier Aequivalente Krystallwasser verliert es bei 150°C .

0,159 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,108 Kohlensäure und 0,0455 Wasser, entsprechend 18,50 pC. Kohlenstoff und 3,14 pC. Wasserstoff.

0,3295 Grm. verloren bei 150°C . 0,061 Wasser, entsprechend 18,51 pC.

0,182 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,088 Manganooxydoxydul, entsprechend 44,94 pC. Manganooxydul vom entwässerten oder 36,56 vom wasserhaltigen Salz.

	gefunden	berechnet
HO	18,51	18,65
MnO	36,56	36,79
C	18,50	18,65
H	3,14	3,11.

Malonsaures Kobaltoxydul : $2 \text{CoO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 4 \text{HO}$. —

Die Darstellung dieses Salzes geschah in ähnlicher Weise wie die des vorhergehenden, durch Auflösen von kohlen- saurem Kobaltoxydul in heisser Malonsäurelösung. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches, braunrothes krystallinisches Pulver, welches bei 150°C . alles Wasser verliert und schön

violett wird. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2332 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,160 Kohlensäure und 0,067 Wasser, entsprechend 18,69 pC. Kohlenstoff und 3,18 pC. Wasserstoff.

0,272 Grm. verloren bei 150° C. 0,051 Wasser, entsprechend 18,75 pC.

0,177 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0,065 metallisches Kobalt, entsprechend 36,72 pC. des wasserfreien oder 30,02 des wasserhaltigen Salzes :

	gefunden	berechnet
Co	30,02	29,9
C	18,69	18,27
H	3,18	3,04
HO	18,75	18,27.

Malonsaures Nickeloxydul : $2 \text{ NiO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 4 \text{ HO}$. —

Trägt man in heisse wässrige Malonsäure frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat ein, so scheidet sich das malonsaure Nickeloxydul alsbald als blaugrünes, sandig anzufühendes krystallinisches Pulver aus, welches sich beim Stehen der Flüssigkeit noch vermehrt und unter dem Mikroskop als aus kleinen Würfeln bestehend erscheint. Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 170° C., wobei es eine grünlich-gelbe Farbe annimmt. Es ist in Wasser schwer löslich.

0,266 Grm. verloren bei 170° C. 0,049 Wasser, entsprechend 18,42 pC.

0,2205 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,1015 Nickeloxydul, entsprechend 46,03 pC.

0,476 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,318 Kohlensäure und 0,1375 Wasser, entsprechend 18,21 pC. Kohlenstoff und 3,19 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
HO	18,42	18,27
NiO	46,03	46,58
C	18,21	18,27
H	3,19	3,04.

Malonsaures Zinkoxyd : $2 \text{ ZnO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 + 5 \text{ HO}$. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde kohlensaures Zinkoxyd so lange in eine heisse Malonsäurelösung eingetragen, bis sich die Verbindung auszuschcheiden begann. Dieselbe bildet kleine farblose Krystalle, die ihr Krystallwasser bei 100° C . verlieren.

0,5202 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,326 Kohlensäure und 0,1557 Wasser, entsprechend 17,08 pC. Kohlenstoff und 3,32 pC. Wasserstoff :

	gefunden	berechnet
C	17,08	16,98
H	3,32	3,30.

Malonsaures Cadmiumoxyd : $2 \text{ CdO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. — Cadmiumoxydhydrat löst sich in wässriger Malonsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher sich auch nach längerem Stehen und bei bedeutender Concentration Nichts krystallinisch abscheidet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade geseht die Flüssigkeit zu einer zähen Masse, welche im Luftbad auf 100° C . erhitzt sich aufbläht und zerreiblich wird. An der Luft zieht das so erhaltene gelbliche Pulver Wasser an und zerfließt. Es läßt sich nur sehr schwer vollkommen trocknen.

0,323 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,197 Kohlensäure und 0,040 Wasser, entsprechend 16,63 pC. Kohlenstoff und 1,36 pC. Wasserstoff :

	gefunden	berechnet
C	16,63	16,86
H	1,36	0,93.

Neutrales malonsaures Kupferoxyd : $2 \{ 2 \text{ CuO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 \} + 15 \text{ HO}$. — Kochende wässrige Malonsäure löst frisch gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe. Aus der im Wasserbade eingedampften Flüssigkeit krystallisirt das Salz in kleinen, prachtvoll glänzenden Krystallen von der Farbe des Kupfervitriols aus. Bei 100° C . verliert es 11 Aequivalente Krystallwasser.

0,543 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. 0,116 Wasser, entsprechend 21,36 pC.

0,426 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,183 Kupferoxyd oder 42,95 pC.

	gefunden	berechnet
HO	21,36	21,25
CuO	42,95	43,29.

Basisch-malonsaures Kupferoxyd : $4 \text{ CuO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. —

Eine mit Ammoniak neutralisirte Malonsäurelösung giebt beim Vermischen mit essigsauerm Kupferoxyd einen blaugrünen pulverigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, in Essigsäure aber sich leicht löst. Auf 100° C. erhitzt verliert die lufttrockene Verbindung Nichts an Gewicht.

0,181 Grm. des Salzes gaben 0,115 Kupferoxyd, entsprechend 63,53 pC. Die Formel verlangt 64,8 pC. Kupferoxyd. Wahrscheinlich liegt die Ursache dieser Differenz in einer geringen Verunreinigung durch essigsaures und malonsaures Ammoniak.

Malonsaures Bleioxyd : $2 \text{ PbO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. — Diese Verbindung wird erhalten, wenn eine verdünnte Lösung freier Malonsäure oder eines malonsauren Salzes mit essigsauerm Bleioxyd gefällt wird. Es entsteht ein weißer Niederschlag, dessen voluminöse Flocken nach einiger Zeit, besonders rasch in der Wärme, dicht und krystallinisch werden. Er erscheint dann unter dem Mikroskop als aus rhombischen Kryställchen bestehend. Das malonsaure Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure und, frisch gefällt, auch in Essigsäure leicht löslich. Aus der essigsauen Lösung kann man es in mit freiem Auge deutlich erkennbaren Krystallen erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

- 1) 0,488 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben im Porcellantiegel geglüht 0,114 Blei und 0,228 Bleioxyd, entsprechend 71,7 pC. Bleioxyd.
- 2) 0,335 Grm. gaben 0,019 Blei und 0,221 Bleioxyd, entsprechend 72,05 pC. Bleioxyd.
- 3) 0,220 Grm. gaben 0,032 Blei und 0,124 Bleioxyd, entsprechend 71,81 pC. Bleioxyd.

	gefunden			berechnet
	1)	2)	3)	
PbO	71,7	72,05	71,81	72,13.

Malonsaures Silberoxyd : $2 \text{ AgO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. — Beim Vermischen einer mit NH_3 neutralisirten Malonsäurelösung mit AgO , NO_3 fällt ein weißer krystallinischer Niederschlag zu Boden, der unter dem Mikroskop keine deutlichen Formen erkennen läßt. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. In der Flüssigkeit scheint es die Siedehitze ertragen zu können, ohne sich zu verändern, aber trocken auf 100°C . erhitzt bräunt es sich. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die Verbindung und hinterläßt schwammiges metallisches Silber.

0,328 Grm. des Salzes gaben 0,294 Chlorsilber, entsprechend 67,4 pC. Silber.

1,3265 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,554 Kohlensäure und 0,076 Wasser, entsprechend 11,4 pC. Kohlenstoff und 0,6 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
Ag	67,4	67,9
C	11,4	11,3
H	0,6	0,6.

Malonsaures Aethyloxyd : $2 (\text{C}_4\text{H}_5)\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. — Um diesen Aether zu gewinnen wurde die Säure in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung bis zum Aufkochen des Alkohols erhitzt. Beim Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser schied sich der Aether nur schwierig ab. Es wurde daher das Gemenge von Wasser, Alkohol und Malonsäureäther durch Eintragen von festem kohlensaurem Natron neutralisirt und hierauf mit Aether geschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers im Destillationsgefäße zurückbleibende malonsaure Aethyloxyd erhitzte ich noch einige Zeit in einer Schale auf dem Wasserbade und unterwarf es dann, nachdem es über Chlorcalcium entwässert worden war, der fractionirten

Destillation. Bei 195° C. ging fast die Gesamtmenge der Flüssigkeit über.

Der Malonsäureäther bildet ein farbloses, dünnflüssiges, in Wasser untersinkendes Liquidum von schwachem, angenehmem aromatischem Geruch und bitterem Geschmack.

0,3625 Grm. desselben gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,698 Kohlensäure und 0,2515 Wasser, entsprechend 52,49 pC. Kohlenstoff und 7,7 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	52,49	52,50
H	7,7	7,50
O	—	40,00.

Da die Malonsäure als Anfangsglied der s. g. Bernsteinsäurereihe der Bernsteinsäure homolog und ähnlich constituiert ist, so liegt die Vermuthung nahe, daß beide Säuren isomorph krystallisiren. Herr Professor Knop in Gießen hat die Güte gehabt, die ihm von Prof. Kolbe mit der Bitte um krystallographische Messung übergebenen Malonsäurekrystalle (aus Wasser krystallisirt) zu bestimmen, und darüber Folgendes mitgetheilt :

„Die Malonsäurekrystalle, deren ganz genaue Messung wegen ungenügender Spiegelung der Flächen nicht möglich war, lassen sich als triklinometrische Combinationen von $\infty P'$, $\infty' P$, OP , m , $\bar{P} \infty$, P und noch zwei nicht bestimm- baren, die schärferen Prismenkanten zuschärfenden Flächen auffassen. Die Prismenwinkel betragen nahezu 113° und 67° , die basische Endfläche OP ist gegen die eine vordere Prismenfläche $\infty P'$, unter 110° , gegen die andere $\infty' P$ unter etwa $86\frac{1}{2}^{\circ}$ geneigt (wenn man die Makrodiagonale von vorn nach hinten richtet). Deutliche Spaltbarkeit findet nach P statt; diese Fläche hat eine Neigung zu $OP = 115^{\circ}30'$. Mehr Elemente ließen sich an den Krystallen nicht wohl bestimmen. Da nun die Bernsteinsäure rhombische Combina-

tionen von $OP.P.\bar{P}\infty.\check{P}\infty.\infty\check{P}\infty$ (nach Rammelsberg's krystallogr. Chemie, S. 340) bildet, so sind diese Formen nicht auf jene zu beziehen. Isomorphie findet zwischen beiden nicht statt.“

Ueber das Cocaïn;

von *W. Lossen*.

Bekanntlich verdanken wir A. Niemann die erste gründlichere Untersuchung der Cocablätter, deren Resultate in einer Inauguraldissertation (Göttingen 1860) und in diesen Annalen (CXIV, 213) veröffentlicht sind. Als Niemann's Tod seine Untersuchung unterbrach, hatte Herr Prof. Wöhler die Güte, die weitere Bearbeitung dieses Thema's mir zu übertragen; ein Theil der dabei gewonnenen Resultate ist in diesen Annalen (CXXI, 372) und in einer Inauguraldissertation (Göttingen 1862) mitgetheilt worden. Die Arbeit mußte aus Mangel an Material öfters unterbrochen werden, und die Möglichkeit, dieselbe mehrmals von Neuem aufzunehmen, verdanke ich nur dem stets lebendigen Interesse, welches Herr Dr. Ritter v. Scherzer in Wien derselben gewidmet hat. Im Nachfolgenden gebe ich eine möglichst vollständige Uebersicht des über das Cocaïn Bekannten, wodurch frühere Angaben vervollständigt und mehrfach berichtigt werden.

Verarbeitung der Cocablätter.

Im Wesentlichen bin ich bei der in diesen Annalen (CXXI, 372) bereits mitgetheilten Darstellungsweise des Cocaïns stehen geblieben; das Vorhandensein des Hygrins in