Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

115. Ueber die Darstellung der Oxyisobornsteinsäure
(α -Isoäpfelsäure) aus Brenztraubensäure.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 20. XII. 1898.)

Die α -Isoäpfelsäure ist bereits von verschiedenen Forschern dargestellt und beschrieben worden. Die ersten Angaben darüber rühren von Schmöger¹⁾ her, welcher diese Säure aus der Monobromisobornsteinsäure durch Behandeln derselben mit feuchtem Silberoxyd erhielt. Später veröffentlichte Brunner²⁾ eine Synthese der α -Isoäpfelsäure, bei welcher er Diacetylcyamid mit starker Salzsäure verseifte. Hierbei resultierte neben Essigsäure auch Isoäpfelsäure, welche sich mit der von Schmöger gewonnenen als identisch erwies.

Weitere Mitteilungen über Oxäthylidenbornsteinsäure finden sich in der Litteratur von Bötttinger³⁾, welcher bei der Darstellung dieser von ihm als „Methyltartronsäure“ bezeichneten Säure von der Brenztraubensäure ausging. Bötttinger liess auf letztere Säure zunächst Cyankalium einwirken, fügte dann zu dem Reaktionsprodukte rauchende Salzsäure in der Kälte und kochte schliesslich dieses Produkt mit überschüssigem Barytwasser 2 Stunden lang. Durch Zerlegen des hierdurch erhaltenen schwer löslichen Barymsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gelangte Bötttinger dann seiner Meinung nach ebenfalls zu Oxäthylidenbornsteinsäure (Methyltartronsäure). Obwohl Bötttinger der Theorie nach zu der von Schmöger beschriebenen Isoäpfelsäure hätte gelangt sein müssen, so zeigten sich doch in den Eigenschaften der von ihm gewonnenen Säure, sowie der daraus dargestellten Salze bemerkenswerte Unterschiede von der eigentlichen α -Isoäpfelsäure.

Diese auffälligen Verschiedenheiten veranlassten daher Pusch⁴⁾, diese Säure noch einmal, und zwar sowohl nach der von Schmöger als auch nach der von Bötttinger angegebenen Methode darzustellen,

1) J. pr. Ch. [2] 14, 77; 19, 168; 24, 38.

2) Monatsh. XIII, 9, 834.

3) Ber. d. chem. Ges. 14, 148; 17, 144.

4) Archiv der Pharmazie 1894, 199.

um festzustellen, in wie weit sich die Angaben dieser beiden Forscher bestätigten. Bei Befolgung der von Schmöger angegebenen Darstellungsweise gelangte Pusch zu einer Säure, welche in jeder Beziehung mit der von diesem Forscher beschriebenen α -Isoäpfelsäure übereinstimmte. Anders verhielt es sich dagegen mit dem Produkte, welches er auf dem von Bötttinger eingeschlagenen Wege gewann. Differierten schon die Beobachtungen über die Schmelzpunkte der von Bötttinger und von Pusch erhaltenen Säure, — Pusch giebt an, dass die Säure im lufttrocknen Zustande bei 95° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelze, dass der Schmelzpunkt der bei $60-70^{\circ}$ getrockneten Säure dagegen bei 162° liege, während nach Bötttinger's Mitteilungen¹⁾ die Methyldartronsäure bei 95° weich, bei 124° opak werde und unter lebhafter Gasentwicklung sich erst bei 178° vollständig zersetze —, so zeigten sich noch grössere Unterschiede in der Zusammensetzung der von den beiden Autoren erhaltenen Säure. Während Bötttinger's²⁾ Analysen, sowohl der freien Säure, wie des Zink- und Silbersalzes den Schluss berechtigt erscheinen lassen, dass seine Säure wirklich Oxyisobornsteinsäure gewesen sei, so zeigten die Analysen von Pusch, dass die vorliegende Säure keineswegs Oxyisobornsteinsäure war. Aus den Daten, welche Pusch für die freie Säure, sowie für ihr Baryum und Silbersalz erhielt, berechnete er die Formel $C_5H_8O_5$, während Bötttinger seiner Meinung nach zu einer Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ gelangt war.

Es musste zunächst auffallen, dass Pusch unter Innhaltung der von Bötttinger angegebenen Methode zu einem ganz anderen, und zwar um ein Kohlenstoffatom reicheren Körper gelangt war, als man der Theorie nach erwarten sollte. Schon dieser Umstand liess es wünschenswert erscheinen, die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Cyankalium noch einmal zu studieren und die hierbei sich ergebenden Produkte einer eingehenderen Prüfung zu unterziehen als es bisher durch Pusch der Fall gewesen ist.

Auf Veranlassung des Herrn Geh. Rat E. Schmidt habe ich diese Aufgabe übernommen und erlaube mir, im nachstehenden die bisher bei diesen Untersuchungen erzielten Resultate mitzuteilen.

Darstellung der fraglichen Säure nach den Angaben von Bötttinger, bzw. Pusch.

10 g fein zerriebenes Cyankalium (90 %) versetzte ich allmählich unter gutem Umrühren mit 10 g Brenztraubensäure, wobei eine sehr lebhaft Reaktion eintrat. Das Gemisch schäumte unter Entwicklung

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 14, 148.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 14, 149.

von Cyanwasserstoff stark auf und zugleich machte sich eine intensive Wärmeentwicklung bemerkbar. Nachdem die gesamte Menge der Brenztraubensäure zugefügt war, wurde die Masse steinhart. Nach völliger Abkühlung fügte ich nach Böttingers Vorschrift 12 cm rauchende Salzsäure nach und nach zu und rieb mit einem Pistill, bis ein gleichmässiger Brei entstanden war, den ich in eine heisse Lösung von 20 g Baryumhydroxyd in 250 g Wasser spülte. Ohne auf den sich dabei ausscheidenden Niederschlag Rücksicht zu nehmen, kochte ich dann mit aufgesetztem Rückflusskühler. Während des Kochens zeigten sich in dem Rückflusskühler ölige Streifen und in den kälteren Teilen desselben setzte sich vorübergehend ein weisser, krystallinischer Anflug fest. Ich konnte ferner auch die Wahrnehmung von Pusch bestätigen, dass nach zweistündigem Kochen noch immer eine starke Ammoniakentwicklung zu bemerken war, mithin die Verseifung, wie sie Böttinger anscheinend in jener Zeit gelungen ist, noch nicht beendet sein konnte. Ich erhitze daher zunächst noch einige Stunden weiter am Rückflusskühler und schliesslich, da es sonst einer sehr langen Zeit bedurft hätte, um das Ammoniak vollständig auszutreiben, ohne Rückflusskühler unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis kein Ammoniak mehr entwich. Hierzu war immerhin noch ein ein- bis anderthalbtägiges Kochen erforderlich. Nach dem Erkalten des Gemisches filtrierte ich den weissen, amorphen Niederschlag ab und wusch mit Wasser nach, bis im Filtrate kein Baryum mehr nachzuweisen war. Den Rückstand versetzte ich mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss, wobei eine lebhafte Kohlensäureentwicklung auftrat, welche darauf hinwies, dass bei dem Kochen mit Barytwasser eine Zersetzung der Verbindung unter Kohlensäureabspaltung eingetreten sein musste. Nach dem Abfiltrieren des schwefelsauren Baryts dunstete ich die Flüssigkeit bei gelinder Wärme bis zur Sirupkonsistenz ein, um sie dann im Exsiccator über Schwefelsäure stehen zu lassen. Nach einiger Zeit war der Sirup zu einer gelblich-braunen, krystallinischen Masse erstarrt, die ich zwischen Fliesspapier gut abpresste, um sie alsdann nochmals aus Wasser umzukrystallisieren. Ich erhielt, indem ich dieses Verfahren einige Male wiederholte, die Säure schliesslich als einen weissen, krystallinischen Kuchen, der aus sehr kleinen Nadeln bestand. Sie löste sich sehr leicht in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, schwer dagegen in Chloroform. Nachdem die Säure einige Tage über Schwefelsäure getrocknet war, bestimmte ich den Schmelzpunkt, indem ich sehr langsam erhitze. Die Säure begann bei etwa 150° zusammenzusintern und zersetzte sich zwischen 170 und 180° unter lebhafter Gasentwicklung. Einen scharfen Schmelzpunkt konnte ich nicht wahrnehmen; es scheint die mehr oder weniger

früh eintretende Zersetzung sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens beeinflusst zu werden. Dieser Befund stimmt mit den von Bötttinger über diese Säure gemachten Angaben annähernd überein, indem dieser Forscher 178° als Schmelzpunkt fand, während Pusch 162° beobachtete.

Wie der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure lehrt, konnte dieselbe nicht die α -Isoäpfelsäure sein, da diese nach Schmöger's, Pusch's und Brunner's Angaben bereits scharf bei 140° schmilzt. Es musste daher der Verseifungsprozess des bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brenztraubensäure entstandenen Reaktionsproduktes mit Barytwasser einen anormalen Verlauf genommen haben, da unter Zugrundelegung der Formeln:

die an die Carbonylgruppe sich anlagernde CN-Gruppe bei der Verseifung in die Carboxylgruppe hätte übergehen und der Theorie nach α -Oxyisobornsteinsäure entstehen müssen. Um weiteren Aufschluss über den Verlauf obiger Reaktionen zu gewinnen, suchte ich das Nitril der Isoäpfelsäure zunächst in reinem Zustande darzustellen, um dieses dann mit Barytwasser zu verseifen.

Darstellung des Kaliumsalzes des Nitrils der Isoäpfelsäure.

Das Kaliumsalz des Cyanhydrins der Brenztraubensäure wird nach Bötttinger¹⁾ resp. Gerson²⁾ erhalten, wenn man zu in absolutem Alkohol suspendiertem Cyankalium (1 Mol.) unter fortwährendem Kochen Brenztraubensäure (1 Mol.) tropfenweise zufließen lässt. Beim Erkalten der Lösung soll sich dieser Körper in durchsichtigen Rosetten ausscheiden, welche 1 Molekül Krystallalkohol enthalten und bei 151° schmelzen. Zur Darstellung dieser Verbindung übergoss ich 9 g Cyankalium (90%) mit etwa 40 ccm Alkohol (96%) und erhitze in einem mit Rückfluss-

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 14, 87.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 1886, II, 2963.

kühler versehenen Kölbchen zum Sieden. Alsdann liess ich tropfenweise aus einem Scheidetrichter die Brenztraubensäure so zufließen, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Kochen kam. Dieselbe färbte sich hierbei gelbrot. Ich filterte sodann vom unzersetzten Cyankalium die heisse Flüssigkeit so schnell als möglich ab; beim Erkalten trübte sich dieselbe stark und trennte sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere krystallinisch erstarrte. Es bildeten sich, namentlich auf der Oberfläche, kleine durchsichtige Rosetten, während der grösste Teil zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrte. Das Salz ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst sehr schnell an der Luft. Der Schmelzpunkt war infolgedessen schwer zu bestimmen. Ich fand denselben zwischen 130—150°, indem eine allmähliche Zersetzung unter Gasentwicklung eintrat. Dass indessen das Kaliumsalz des Nitrils der Isoäpfelsäure vorlag, zeigte eine Kaliumbestimmung dieser Verbindung.

0,2634 g der zwischen Fliesspapier schnell abgepressten, farblosen Krystalle verloren über Schwefelsäure nach eintägigem Stehen nichts an Gewicht. Dieselben ergaben 0,1182 g $K_2SO_4 = 0,05298$ g K.

Gefunden:

Berechnet für $C_6H_{10}KNO_4$:

20,11% K

Verseifung des Nitrils mit Barytwasser.

Das durch möglichst schnelles Abpressen zwischen Fliesspapier von der alkoholischen Mutterlauge befreite Nitril trug ich in eine heisse Lösung von 20 g Baryumhydroxyd in 250 g Wasser ein und kochte, ohne den dabei entstandenen Niederschlag abzufiltrieren, am Rückflusskühler. Auch hierbei zeigten sich im Rückflusskühler anfänglich ölige Streifen, die jedoch später verschwanden. Nach etwa 6stündigem Erhitzen entfernte ich den Rückflusskühler und kochte nun noch unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange (etwa 1½ Tage), bis kein Ammoniak mehr nachzuweisen war. Den Niederschlag filterte ich ab, wusch ihn nach, bis kein Baryum im Filtrate mehr enthalten war, und zerlegte ihn mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss, wobei auch wieder eine starke Kohlensäureentwicklung sich bemerkbar machte. Nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats dampfte ich bei gelinder Wärme die Flüssigkeit auf ein ganz kleines Volum ein. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich in der braunen, gallertartigen Masse kleine Krystalle aus, welche ich durch Absaugen und Abpressen möglichst von Verunreinigungen befreite, um sie dann noch einige Male nach Entfärbung mit Tierkohle aus Wasser umzukrystallisieren.

Ich erhielt auf diese Weise grosse, tafelförmige, oft zu Drusen gruppierte Krystalle, welche im lufttrockenen Zustande bei 101 bis 103°, ohne dass sich eine Gasentwicklung zeigte, zu einer klaren Flüssigkeit schmolzen, dagegen nach dem Trocknen bei 60—70° und bei langsamem Erhitzen bei 182—185° unter lebhafter Gasentwicklung sich zersetzten, nachdem sie sich zuvor etwas geschwärzt hatten. Ich erhielt jedoch von der reinen Verbindung im Verhältnis zum Ausgangsmaterial nur eine sehr geringe Menge (etwa 0,8g).

Auch diese aus dem zunächst rein dargestellten Nitril erhaltene Säure war, dem Schmelzpunkte nach zu urteilen, nicht die α -Isoäpfelsäure, wie sie Schmöger und Pusch beschrieben haben. Da nun bei der Einwirkung der Brenztraubensäure auf das in Alkohol suspendierte Cyankalium das Nitril

entsteht, so konnte die Ursache dafür, dass eine der Konstitution dieses Nitrils entsprechende Säure der Formel

bei der Verseifung des Nitrils mit Barytwasser nicht gebildet wurde, nur durch die Art dieser Verseifung bedingt sein. Ich wendete daher bei meinen weiteren Versuchen statt des Barytwassers konz. Salzsäure zur Verseifung an.

Verseifung des Nitrils der Isoäpfelsäure mit konz. Salzsäure.

Das aus 10g Brenztraubensäure in der oben beschriebenen Weise erhaltene Kaliumsalz des Nitrils der Isoäpfelsäure (etwa 20 g) übergoss ich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit 40 ccm konz. Salzsäure und kochte etwa eine halbe bis dreiviertel Stunde lang. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit stark braun und es schied sich ein aus Chlorkalium und Chlorammonium bestehender Niederschlag aus. Die erhaltene Flüssigkeit schüttelte ich mit Aether solange (etwa 6 Mal) aus, bis von demselben nichts mehr aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren des Aethers verblieb eine gelbe, sirupartige Flüssigkeit, welche ich zur völligen Entfernung des Aethers noch einige Zeit gelinde erwärmte, um sie dann in ganz dünner Schicht über Schwefelsäure stehen zu lassen. Schon nach kurzer Zeit schieden sich gelbe, körnige Krystallmassen aus, welche ich absog, gut abpresste und noch einmal aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisierte. Ich erhielt so schliesslich kugelige, aus kleinen weissen Nadeln bestehende Krystallaggregate, welche sich in Wasser, Alkohol

und Aether, sowie auch Aceton leicht lösten. Dieselben waren wasserfrei und schmolzen in Uebereinstimmung mit den Angaben von Pusch und Schmöger für die α -Isoäpfelsäure bei $140-141^{\circ}$ unter starker Kohlensäureentwicklung.

Silbersalz der α -Isoäpfelsäure.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Säure als α -Isoäpfelsäure stellte ich nach Schmöger's¹⁾ bzw. Pusch's²⁾ Angaben das Silbersalz derselben dar. Dasselbe schied sich bei Zusatz von Silbernitrat zu der mit Ammoniak annähernd neutralisierten, nicht zu verdünnten Lösung der Säure zunächst als weisser, wolkiger Niederschlag aus, welcher beim Umrühren jedoch sehr bald in kleine, nadelförmige Krystalle überging. Im Dunkeln blieb das Salz farblos, während es am Licht aufbewahrt sich gelb färbte. Dasselbe war wasserfrei und löste sich in Wasser zimlich schwer auf.

0,3762 g der lufttrockenen Krystalle verloren bei $60-70^{\circ}$ nichts an Gewicht und veränderten auch die Farbe kaum. Beim Glühen hinterblieben 0,2322 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_8(OH)(COO Ag)^3$
61,72 % Ag.	62,01 % Ag.

Diese Befunde stimmen mit den Angaben von Schmöger und Pusch über das Silbersalz der Isoäpfelsäure überein.

Ueberführung der Isoäpfelsäure in Milchsäure.

Dass es sich in der vorliegenden Säure um Oxyisobornsteinsäure handelte, zeigte weiter die Ueberführung derselben in Milchsäure. Zu diesem Zwecke erhitzte ich etwa 1 g der lufttrockenen Säure einige Zeit bis etwas über den Schmelzpunkt, auf $140-145^{\circ}$, solange noch Kohlensäure entwich. Es hinterblieb dabei ein gelblich gefärbter, stark saurer Sirup, den ich nach dem Verdünnen mit Wasser mit Zinkkarbonat unter Erwärmen sättigte. Beim Stehen des bis auf ein kleines Volum eingedampften Filtrates, schied sich das milchsaure Zink in den charakteristischen, rhombischen Krystallen aus.

0,2764 g der lufttrockenen Verbindung verloren, bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, 0,0494 g an Gewicht. Beim Glühen hinterblieben 0,0756 g ZnO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$:
17,77 % H_2O	18,18 % H_2O
27,35 % ZnO	27,27 % ZnO.

¹⁾ J. pr. Ch. [2], 14, 77.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1894, 205.

Wie aus diesen Beobachtungen ersichtlich ist, bildet sich beim Verseifen des zunächst in reinem Zustande dargestellten Nitrils der Isoäpfelsäure mit konz. Salzsäure thatsächlich die α -Isoäpfelsäure der Formel

Bötttinger¹⁾ teilt mit, dass er diese Säure durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Brenztraubensäure in der Wärme nicht erhalten konnte, sondern nur die Zersetzungsprodukte derselben: Kohlensäure und Milchsäure; ferner, dass beim Verseifen des Nitrils mit kalter konz. Salzsäure dasselbe theils in Blausäure und Brenztraubensäure gespalten, theils in

Oxäthylidensuccinaminsäure umgewandelt werde.

Da beim Verseifen des zunächst rein dargestellten Nitrils der Isoäpfelsäure α -Isoäpfelsäure gebildet wird, so war es von Interesse, zu erfahren, ob auch dasjenige Produkt, aus welchem Bötttinger durch Kochen mit Barytwasser die α -Isoäpfelsäure erhalten zu haben glaubte, welches jedoch nach den Versuchen von Pusch und von mir eine andere Säure liefert, beim Verseifen mit konz. Salzsäure diese Säure wirklich ergibt.¹⁾

Verseifung des von Bötttinger zur Gewinnung der Methyltartronsäure benutzten Einwirkungsproduktes von Cyankalium auf Brenztraubensäure mit konz. Salzsäure.

Ich verfuhr hierbei zunächst wie Bötttinger und liess zu 10 g Cyankalium 10 g Brenztraubensäure allmählich unter gutem Umrühren zufließen. Das Reaktionsprodukt versetzte ich hierauf in der Kälte nach und nach mit 12 ccm rauchender Salzsäure, bis sich dasselbe in einen gleichmässigen Brei verwandelt hatte. Diesen kochte ich nun mit 50 ccm konz. Salzsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen etwa eine halbe Stunde auf der Asbestpappe. Das Gemisch schäumte dabei stark, färbte sich intensiv dunkelbraun und es machte sich ein Geruch nach Karamel bemerkbar. Ich setzte daher das Erhitzen nicht länger fort und schüttelte die von dem aus Chlorkalium und Chlorammonium bestehenden Niederschläge abgeglichene Flüssigkeit mit Aether (3–4 Mal) aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers verblieb eine braune, sirupartige Masse, welche beim Stehen über Schwefelsäure krystallinisch wurde. Die durch Absaugen und Abpressen

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 14, 87; 14, 149.

zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge möglichst befreiten Krystalle löste ich nochmals in wenig Wasser, entfärbte sie durch Kochen mit Tierkohle und dunstete sie wieder auf ein ganz kleines Volum ein. Schon beim Erkalten krystallisierte die Säure in rein weissen, kugeligen Gebilden, welche sich aus sehr feinen Nadeln zusammensetzten, aus. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lag bei 141° und liess derselbe somit auch zu dem Schlusse berechtigen, dass der vorliegende Körper α -Isoäpfelsäure sei. Sie löste sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton. Zur weiteren Identifizierung derselben als Isoäpfelsäure stellte ich das Silbersalz daraus dar.

Silbersalz der Isoäpfelsäure.

Ich fügte zu der mit Ammoniak annähernd neutralisierten, nicht zu verdünnten Lösung der Säure so lange Silbernitrat zu, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Beim Umrühren wurde die anfangs amorphe Fällung sehr bald krystallinisch. Die kleinen, nadelförmigen Krystalle waren wasserfrei.

0,3150 g des Salzes verloren bei $60-70^{\circ}$ nichts an Gewicht und ergaben beim Glühen 0,1948 g Ag.

Gefunden:

61,84 % Ag

Berechnet für $C_2H_3 \cdot OH(COO Ag)^2$

62,01 % Ag.

Ueberführung in Milchsäure.

Beim Erhitzen von etwa 1 g der Säure auf 145° zersetzte sich dieselbe unter lebhafter Abgabe von Kohlensäure und es blieb eine dicke, gelbe, stark sauer reagierende Flüssigkeit zurück, welche aus Milchsäure bestand. Ich verwandelte dieselbe durch Sättigen mit Zinkkarbonat in das Zinksalz. Dasselbe schied sich aus der ziemlich weit eingeeengten Lösung in den charakteristischen Krystallen aus.

0,2756 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewichte 0,0500 g Wasser. Beim Glühen blieben 0,0747 g ZnO zurück.

Gefunden:

18,14 % H_2O

27,10 % ZnO

Berechnet für $(C_5H_5O_6)^2 Zn + 3 H_2O$:

18,18 % H_2O

27,27 % ZnO.

Wie diese Beobachtungen lehren, entsteht bei der Verseifung des nach Böttinger erhaltenen Einwirkungsproduktes von Brenztraubensäure auf Cyankalium mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme ebenfalls α -Isoäpfelsäure, wie sie der Theorie nach zu erwarten war. Bei dem Verseifen obigen Reaktionsproduktes, sowie auch des zuerst in reinem Zustande dargestellten Nitrils mit Barytwasser bildet sich dagegen keine Isoäpfelsäure, sondern eine Säure mit anderen Eigenschaften und, wie Pusch angiebt, auch von anderer Zusammensetzung.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass die Einwirkung des Barytwassers auf das Nitril der Isoäpfelsäure in ganz anderer Weise verläuft als die der konzentrierten Salzsäure. Die Verseifung dieses Nitrils mit Barytwasser geht viel langsamer vor sich als mit konzentrierter Salzsäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass durch das anhaltende Kochen mit Barytwasser das Nitril resp. die daraus vielleicht zunächst gebildete Oxäthylidensuccinaminsäure oder α -Isoäpfelsäure tiefergreifend zersetzt wird, wobei sich vielleicht ein ähnlicher Prozess vollzieht, wie er beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit Barytwasser vor sich geht. Es ist jedoch auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass vielleicht eine Kondensation eintritt, wie sie beim Kochen von Brenztraubensäure allein mit Barytwasser unter Bildung von Uvinsäure resp. Uvitinsäure beobachtet ist. Ich werde versuchen, sobald ich in den Besitz einer grösseren Menge der Säure gelangt bin, wie sie beim Kochen des Einwirkungsproduktes der Brenztraubensäure auf Cyankalium sich bildet, über die Entstehung derselben, bezw. ihre Zusammensetzung und Eigenschaften weitere Aufschlüsse zu erhalten und dann in einer weiteren Mitteilung darüber berichten.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

I. Zum Nachweis von Salicylsäure und Benzoesäure in der Milch.

Nach Untersuchungen von G. Breustedt.

(Eingegangen den 1. III. 1899.)

In den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich¹⁾ wird der Nachweis von Salicylsäure in der Milch nach der Methode von Ch. Girard²⁾, derjenige von Benzoesäure aber nach E. Meissl³⁾ geführt. Die letztere Methode ist umständlich und um so überflüssiger, da die

¹⁾ Entwurf, festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kaiserl. Gesundheitsamtes einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker. Heft I. J. Springer, Berlin 1897.

²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1883, 22, 277.

³⁾ Ebenda 1882, 21, 531.