Ueber eine neue Bildungsweise der Malonsäure und der Bernsteinsäure;

von *Hugo Müller* *).

Wir sind bereits mit verschiedenen Reactionen der Chlor-essigsäure bekannt, welche diesem Körper ein besonderes Interesse verleihen. Die Leichtigkeit, mit welcher das Chlor in dieser Substanz durch andere Elemente ersetzt werden kann, deutet in gewissem Grade auf eine Aehnlichkeit mit den Chlorverbindungen der Radicale; und von diesem Gesichtspunkt ausgehend schien mir die Entscheidung ein großes Interesse zu bieten, ob das Chlor in der Chloressigsäure auch durch Cyan ersetzt werden könne. Wäre dieses der Fall, so würde ein Körper resultiren, welcher einerseits als Cyanessigsäure dem Essigsäure-Typus zugehören würde und andererseits sich bei Einwirkung von $2 (H_2\Theta)$ wie die sogenannten Nitrile verhalten könnte und hierbei eine Säure von der Formel $C_3H_4O_4$, ein Glied der Oxalsäure-Reihe, liefern würde.

Meine Versuche haben diese Vermuthung bestätigt, und obgleich sie noch nicht abgeschlossen sind, will ich doch die bisher erhaltenen Resultate mittheilen. Ein erster Versuch in der angegebenen Richtung wurde in der Art angestellt, daß ich chloressigsäures Kalium mit Cyankalium behandelte. Es fand meiner Erwartung entsprechend Einwirkung statt, aber das Resultat war in so fern nicht ganz befriedigend, als dem Endproduct verschiedene andere Substanzen beigemischt waren, da die gleichzeitige Bildung von Essigsäure und Glycolsäure beobachtet wurde. Diefs ver-

*) Journ. of the Chem. Soc. [2] II, 109.

anlaßte mich dazu, das Verfahren etwas abzuändern. Da die Anwendung von Cyansilber eine glatte Reaction zu versprechen schien, so betrachtete ich es als vortheilhaft, die Chloressigsäure in Chloressigsäure - Aether umzuwandeln. Doch wirkt der Chloressigsäure - Aether nicht kräftig auf Cyansilber ein (und noch weniger auf Cyanquecksilber), und um dem Silber eine noch gröfsere Verwandtschaft gegenüber zu stellen, wandelte ich den Chloressigsäure - Aether zu Jodessigsäure - Aether um.

Diefs liefs sich sehr leicht unter Befolgung des Verfahrens ausführen, nach welchem Perkin und Duppä den Bromessigsäure - Aether zu Jodessigsäure - Aether umwandelten, nämlich einfach durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit Jodkalium. Der auf diese Art erhaltene Jodessigsäure - Aether wirkt mit Leichtigkeit auf Cyansilber ein und liefert Cyanessigsäure - Aether.

Später fand ich, dafs auch der Chloressigsäure - Aether mit der gröfsten Leichtigkeit auf reines Cyankalium einwirkt, und wirklich ist dieses Verfahren das für die Darstellung des Cyanessigsäure - Aethers am Raschesten zum Ziele führende. Zu diesem Ende löst man den Chloressigsäure - Aether in Alkohol und setzt zu dieser Lösung etwas mehr als die äquivalente Menge krystallisirtes Cyankalium. Bei gelindem Erwärmen tritt eine sehr deutlich wahrnehmbare Einwirkung ein, und Chlorkalium wird rasch gebildet; nachdem man zuletzt bis zum Sieden erhitzt hat, wird die bräunlich - rothe, manchmal carmoisinrothe Lösung von dem Chlorkalium abfiltrirt, und nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt der Cyanessigsäure - Aether in der Retorte.

Der Cyanessigsäure - Aether wird durch Destillation, welche wegen des hohen (oberhalb 200° liegenden) Siedepunktes am Besten in einer Wasserstoff - Atmosphäre ausge-

führt wird, als eine schwere ölige Flüssigkeit von kaum wahrnehmbarem Geruch und süßlichem Geschmack erhalten.

Kocht man diesen Aether mit einer Kalilösung, so wird Ammoniak entwickelt, und nach beendeter Zersetzung giebt die Lösung mit schwefelsaurem Kupfer einen grünen Niederschlag, aus welchem man durch Zersetzung desselben mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der wässerigen Lösung eine schön krystallisirte Säure von allen Eigenschaften der Malonsäure Dessaignes' erhält.

Die Special-Untersuchung dieser interessanten Säure hat mich bisher davon abgehalten, das intermediäre Product, die Cyanessigsäure, zu isoliren. Ich hoffe indessen später Genaueres über dieselbe mittheilen zu können.

Nachdem ich durch diese Reaction die Möglichkeit dargethan hatte, die Glieder der Essigsäure-Reihe in die der Oxalsäure-Reihe umzuwandeln, wollte ich auch das Verhalten der Chlorpropionsäure in derselben Richtung untersuchen. Ich wählte hierfür Chlorpropionsäure, die nach Ulrich's Verfahren aus Lactylchlorid dargestellt war, und es gelang mir, eine kleine Menge einer krystallinischen Säure zu erhalten, welche bei dem Erhitzen den für Bernsteinsäure so charakteristischen erstickenden Geruch ausstiefs.

Ich nehme diefs für jetzt als einen gültigen Beweis für die Bildung von Bernsteinsäure. Ob jedoch diese Säure die wahre Bernsteinsäure und ob die aus Cyanessigsäure erhaltene Säure wirklich identisch mit Dessaignes' Malonsäure ist, mufs durch eine vollständigere Untersuchung entschieden werden.

Vergleicht man die neue Bildungsweise der Bernsteinsäure mit der aus Aethylcyanid, ausgedrückt durch die folgenden empirischen Formeln :

so tritt die Analogie deutlich hervor, und hiernach gewinnt die Bildung von Cyanpropionsäure, als die erste Phase der Umwandlung des Aethylencyanids, einige Wahrscheinlichkeit.

Die Einführung von Cyan in gewisse Molecule, und die nachherige Einwirkung von 2 (H₂O) hierauf, verursacht eine Addition von CO₂, wodurch die synthetische Bildung der Körper homologer Reihen möglich wird, deren Glieder unter sich um CO₂ differiren. So z. B. mag, für Aethylwasserstoff C₂H₆ als Ausgangspunkt, folgende Reihe durch diese Reaction erhalten werden :

u. s. w. Die beiden letzten Glieder fehlen noch.

Ueber Oxygummisäure;

von Dr. A. Beyer in Tharandt.

Bei Gelegenheit der Darstellung einer größeren Menge der von Herrn Prof. Reichardt entdeckten Gummisäure, zum Zweck der Bestimmung einiger noch nicht untersuchter Salze derselben, deren Beschreibung später erscheinen wird, gelang es mir, eine neue Säure zu isoliren, die durch Zersetzung der Gummisäure entstanden ist, und die ich wegen ihres höheren Sauerstoffgehaltes Oxygummisäure genannt habe.