Chlormagnesium bei Gegenwart von Luft oder Feuchtigkeit umsetzte.

Schliesslich erwähnen wir noch eines Versuchs, das wolframsaure Silberoxyd krystallisirt zu erhalten. Es wurden 2 Th. wolframsaures Natron, 7 Th. Chlorsilber und 8 Th. Kochsalz zusammengeschmolzen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser und nachherigem Lösen des überschüssigen Chlorsilbers durch Ammoniak blieb ein Rückstand von metallischem Silber und nur wenig eines unter dem Mikroskop aus nur unvollständig ausgebildeten farblosen Krystallen bestehenden Pulvers, welches Silber und Wolframsäure enthielt. Als salpetersaures Silberoxyd und wolframsaures Natron zusammengeschmolzen wurden, resultirte krystallinisches metallisches Silber; die durch Wasser erhaltene Lauge war alkalisch und enthielt nur wolframsaures Natron.

Laboratorium in Göttingen, August 1861.

Ueber Brombuttersäure und eine von derselben sich ableitende neue Säure;

von C. Friedel und V. Machuca*).

Bekanntlich hat Wurtz (diese Annalen CVII, 197) durch die Oxydation des Amylglycols eine Säure $C_4H_8O_3$ erhalten,

---

*) Compt. rend. LII, 1027. Ueber Brombuttersäure und die daraus entstehende Säure $C_4H_8O_3$ vgl. Borodine (diese Annalen CXIX, 121), Gorup-Besanez und Klincksieck (daselbst CXVIII, 248) und Naumann (daselbst CXIX, 115). Die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure hat auch R. Schneider (Berl. Acad. Ber. 1861, 501; ausführlicher Pogg. Ann. CXIII, 169) mit folgenden

welche er als *Butylmilchsäure* (*Butylactinsäure*) bezeichnete und als die dem Butylglycol entsprechende Milchsäure be-

---

Resultaten untersucht. *Monobrombuttersäure* erhält man durch drei- bis vierstündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°; zweckmäßig wendet man die Buttersäure etwas überschüssig, 2 Vol. Buttersäure auf 1 Vol. Brom, an. Nach beendeter Reaction entweicht bei dem Oeffnen der (möglichst abzukühlenden) Röhre Bromwasserstoffsäure mit Heftigkeit; in der Röhre bleibt ein dunkelweingelbes dünnes Oel, Monobrombuttersäure mit überschüssig angewendeter Buttersäure und zurückgehaltenem Bromwasserstoff, welche Beimischungen, als leichter löslich in Wasser, durch wiederholtes Schütteln des Products mit Wasser beseitigt werden können. Die Monobrombuttersäure, von hierbei aufgenommenem Wasser durch längere Behandlung mit trockenem Chlorcalcium befreit, ist eine schwachgelbliche, durchdringend und der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit von 1,54 spec. Gew.; sie ergab 28,75 pC. C, 4,30 H, 47,48 Br (es berechnen sich für $C_4H_7BrO_2$ 28,74 pC. C, 4,19 H, 47,91 Br, 19,16 O); sie beginnt schon wenig über 100° sich zu zersetzen; sie nimmt bis zu 20 pC. Wasser auf und wird dabei dünnflüssiger; sie löst sich in 14,5 bis 15 Th. Wasser, leichter in Alkohol und Aether, auch in Schwefelsäurehydrat schon in der Kälte, aus welcher Lösung sie durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Beim Kochen mit Ammoniak entstehen Bromammonium und eine Säure, nach Schneider's Vermuthung Amidobuttersäure. Die Salze der Monobrombuttersäure krystallisiren gleich denen der Buttersäure im Allgemeinen schwierig und nicht schön; die meisten sind in Wasser löslich, besonders leicht die Alkalisalze, weniger leicht die mit schwerer metallischer Basis. Genauer untersuchte Schneider das Bleisalz (durch Fällen einer neutralen Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als weißer, sofort zu einer zähen klebrigen Masse zusammenballender Niederschlag erhalten; das im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab 17,39 pC. C, 2,77 H, 28,61 Br, 38,19 Pb, es berechnen sich für $C_4H_6BrPbO_2$ 17,79 pC. C, 2,89 H, 29,00 Br, 38,46 Pb, 11,86 O), das Silbersalz (aus dem Kalisalz durch salpetersaures Silber als weißer voluminöser krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 39,92 pC. Ag ergab, während sich für $C_4H_6BrAgO_2$ 39,41 berechnen; bei dem Kochen dieses Silbersalzes mit Wasser scheidet sich sofort Bromsilber aus und eine Säure, nach Schneider

trachtete. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie Städeler's Acetonsäure (Chem. Centr. 1853, 433), welche

wohl Butylmilchsäure $C_4H_8O_3$, bildet sich) und die Aethylverbindung (diese scheidet sich aus einer Mischung von 4 Th. Monobrombuttersäure, 2 bis 3 Th. Weingeist und $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure bald als schwere ölige Schichte ab, wird durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation im Kohlensäurestrom gereinigt; das zwischen 178 und 190° Uebergegangene war eine farblose, dem Buttersäureäther ähnlich durchdringend riechende, bei etwa 185° siedende Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. bei 15° , welche 36,72 pC. C, 5,73 H, 40,52 Br ergab; für $C_6H_{11}BrO_2$ berechnen sich 36,92 pC. C, 5,64 H, 41,03 Br, 16,41 O). — *Dibrombuttersäure* wird erhalten durch 6- bis 8stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Aeq. Buttersäure und 4 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160° (auch durch 3stündiges Erhitzen von 1 Aeq. Monobrombuttersäure mit 2 Aeq. Brom auf etwa 150°); die nach vorsichtigem Oeffnen der Röhren, wo Bromwasserstoff mit größter Heftigkeit entweicht, darin bleibende hellbraune Flüssigkeit giebt, so wie für die Monobrombuttersäure angegeben gereinigt, die Dibrombuttersäure als eine klare gelbe dickölige, eigenthümlich aromatisch und von der Monobrombuttersäure verschieden riechende Flüssigkeit von 1,97 spec. Gew. (sie ergab 19,30 pC. C, 2,86 H, 64,10 Br; für $C_4H_6Br_2O_2$ berechnen sich 19,51 pC. C, 2,44 H, 65,04 Br, 13,01 O); sie löst sich in 30 bis 31 Th. Wasser, zersetzt sich auch schon unter ihrem Siedepunkt. Bei der Behandlung der Dibrombuttersäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt allmählig völlige Lösung unter Regeneration von Buttersäure. Im krystallisirten Zustande liefs sich die Dibrombuttersäure nicht erhalten; sie scheint mit Cahours' Bromotriconsäure (diese Ann. LXIV, 355) nur isomer, nicht identisch zu sein. Die Salze der Dibrombuttersäure sind denen der Monobrombuttersäure ähnlich und krystallisiren auch nur schwierig; sie wurden noch nicht näher untersucht. — Schneider hat endlich noch versucht, die *Tetrabrombuttersäure* darzustellen. Bei 20- bis 24stündigem Erhitzen von 1 Aeq. Dibrombuttersäure mit 4 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 180° findet Einwirkung statt; beim Oeffnen der Röhren entweichen Ströme von Bromwasserstoffgas, und aus der zurückbleibenden zähflüssigen Masse, die noch etwas Brom enthielt, schieden sich nach einiger Zeit lange, in Alkohol und in Aether

durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf ein Gemische von Aceton und Cyanwasserstoffsäure entsteht. Es fragt sich, ob diese beiden Säuren identisch oder nur isomer sind; im Falle die Identität nachgewiesen wäre, würde sich, abgesehen von dem Vortheil das einige chemische That-sachen sich vereinfachen, noch ein besonderes Interesse daran knüpfen, das sich für die Acetonsäure die Bildung des Butyl-lactyl-Radicals $C_4H_6\Theta$ gleichsam verfolgen ließe, welches sich dann von dem Acetyl-Radical $C_2H_3\Theta$ aus durch Zutreten von Methyl und dann von Kohlenstoff aufbauen würde.

Zur Entscheidung dieser Frage versuchten wir wiederholt die Acetonsäure darzustellen; bei Befolgung der Angaben Städeler's konnten wir indessen nur so kleine Mengen dieser Säure erhalten, das sie für eine vollständigere Untersuchung unzureichend waren. Doch scheint uns das Aussehen der Krystalle dafür zu sprechen, das die Acetonsäure und die Butylmilchsäure identisch sind. Die Beschreibung der von Wurtz und von Städeler untersuchten Salze widerspricht dieser Ansicht nicht.

Da wir auf diesem Wege nicht zu sicheren Resultaten kamen, zogen wir in Ueberlegung, das die Acetonsäure sich vielleicht von der Buttersäure in derselben Weise ableiten könne, wie sich die Glycolsäure von der Essigsäure ableitet. Um diese Vermuthung zu prüfen, ließen wir während mehrerer Tage Chlor durch Buttersäure bei dem Siedepunkt derselben streichen; als das Product der fractionirten Destillation unterworfen wurde, liefs sich eine kleine Menge einer bei 210 bis 220° siedenden Flüssigkeit aufsammeln, welche jedoch nur 21,4 pC. Chlor enthielt, während die Chlorbuttersäure

---

leichtlösliche Krystallnadeln ab, welche Schneider als wahrscheinlich aus Tetrabrombuttersäure bestehend betrachtet, aber nicht in einer für genauere Untersuchung zureichenden Menge erhielt.

29,5 pC. Chlor enthalten muß; der größte Theil der angewendeten Buttersäure war unverändert geblieben. Die Darstellung der Chlorbuttersäure erschien hiernach langwierig und schwierig; wir versuchten, ob bei Anwendung von Brom und verstärkten Drucks sich bessere Resultate ergeben. In der That erhielten wir durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation größtentheils zwischen 210 und 220° überging; der zwischen 212 und 217° übergegangene Theil ergab die Zusammensetzung $C_4H_7BrO_2$:

gefunden : 28,0 pC. C; 4,0 H; 48,1 Br;
berechnet : 28,7 „ „ 4,2 „ 48,0 „

Die Brombuttersäure läßt sich auf diese Weise in beträchtlicher Menge erhalten. Es ist von Wichtigkeit, daß die oben angegebene Temperatur nicht überschritten werde. Als wir bei einer ersten Operation die Röhre bis 210° erhitzt hatten, fanden wir als Inhalt derselben eine schwarze fast feste Masse, die hauptsächlich aus Kohle und *Bernsteinsäure* bestand; letztere Säure wurde durch ihr Aussehen, durch die Reaction ihres Ammoniaksalzes auf die Eisenoxydsalze und endlich durch die Bestimmung des Metallgehaltes in ihrem Silbersalze (gef. 64,9, ber. 65,1 pC. Silber) als *Bernsteinsäure* nachgewiesen. Die *Bernsteinsäure* bildet sich hier in Folge der Zersetzung eines Theiles der Brombuttersäure, dessen Sauerstoff zu dem unzersetzt gebliebenen Theile tritt; der Vorgang ist ein ähnlicher wie die durch *Dessaignes* bewirkte Umwandlung der Buttersäure zu *Bernsteinsäure*, durch Oxydation der ersteren mittelst Salpetersäure. — Wir haben die Bildung einer gewissen Menge *Bernsteinsäure* schon bei 160 bis 170° wahrgenommen.

Die in der angegebenen Weise dargestellte Brombuttersäure wurde bei Gegenwart von Wasser mit der zur Auscheidung

des in ihr enthaltenen Broms nöthigen Menge Silberoxyd behandelt. Die Einwirkung erfolgte rasch und die dabei resultirende Flüssigkeit ergab, nach der Beseitigung von etwas überschüssig angewendetem Silber mittelst Schwefelwasserstoff und Sättigen mit Zinkoxyd, bei dem Verdunsten ein in harten strahligen Warzen krystallisirtes Zinksalz, dessen Zusammensetzung die des butylmilchsauren Zinks $C_4H_7ZnO_3$ war :

gefunden :	34,7 u. 35,5	pC. C ;	5,1 u. 5,2	H ;	23,8	Zn ;
berechnet :	35,3	" "	5,1	" "	24,3	"

Wenn aber auch die Zusammensetzung dieses Salzes mit der des butylmilchsauren Zinks übereinkommt, so ist doch das Aussehen beider Salze ganz verschieden; das butylmilchsaure Zink krystallisirt nämlich in perlmutterglänzenden Blättchen und Schuppen, die von den eben besprochenen Warzen sehr verschieden sind. Auch scheint die Löslichkeit des butylmilchsauren Salzes eine merklich kleinere zu sein.

Eine noch gröfsere Verschiedenheit ergibt sich für die Säuren. Das Zinksalz giebt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine stark saure Flüssigkeit, bei deren Verdunsten ein Syrup zurückbleibt, welcher nur über Schwefelsäure oder besser im trocknen leeren Raum krystallisirt. Es bilden sich dann strahlige Rosetten von ungemein grofser Zerfliefslichkeit, welche ganz verschieden sind von den Prismen der Butylmilchsäure, deutlichen und selbst an feuchter Luft sich vollkommen erhaltenden Krystallen.

Aus der Brombuttersäure entsteht also in der angegebenen Weise nicht Butylmilchsäure oder Acetonsäure, sondern eine neue Säure, für welche wir die Bezeichnung *Oxybuttersäure* vorschlagen, da sie sich von der Buttersäure durch Oxydation ableitet wie die Oxybenzoësäure von der Benzoësäure.

Für die Milchsäurereihe ist hier das erste Beispiel solcher Isomeren gegeben, wie man deren in der Benzoësäurereihe schon mehrere kennt, sowohl für Säuren mit 2 At. Sauer-

stoff, wie Benzoësäure und Salylsäure, als auch für Säuren mit 3 At. Sauerstoff, wie Oxybenzoësäure und Salicylsäure.

Es bleibt nun noch aufzusuchen, welche Säure — die Acetonsäure oder die Oxybuttersäure — wirklich mit der Milchsäure homolog ist, und auch genauer noch zu untersuchen, ob die von dem Propylglycol abgeleitete Milchsäure wirklich mit der bei Gährungen sich bildenden identisch ist.

Ueber die Umwandlung der Propionsäure zu Milchsäure ;

von *Denselben*.*)

In einer früheren Mittheilung (vgl. den vorhergehenden Aufsatz), in welcher wir die Darstellung der *Oxybuttersäure* beschrieben haben, wurde die Frage aufgeworfen, ob diese Säure oder die Butylmilchsäure als die der durch Gährung entstehenden Milchsäure wirklich homologe Säure zu betrachten ist. Diese Frage suchten wir in der Art indirect zu beantworten, daß wir die Propionsäure in derselben Weise behandelten wie es in jener früheren Mittheilung für die Buttersäure angegeben ist. Wir gingen von der Ansicht aus, daß, wenn bei dieser Behandlungsweise die Propionsäure zu Milchsäure umgewandelt wird**), sich mit einigem Recht auf die Homologie der *Oxybuttersäure* mit der Milchsäure schliessen lasse, so lange nämlich nicht nachgewiesen ist, daß

---

*) Compt. rend. LIII, 408.

**) Vgl. Ulrich in diesen Annalen CIX, 269 f.