ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXVIII. Bandes erstes Heft.

Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen ;

von *Johannes Wislicenus.*

In der Einleitung zu der ersten Mittheilung meiner Untersuchungen zur Geschichte der Milchsäure *) führte ich aus, wie aus Gründen des chemischen Verhaltens sowohl, als der Entstehung der Milchsäure durch Oxydation des Propylenglycols sich für dieselbe die Constitutionsformel

empfehle. Als Hauptstützen dieser Ansicht erwähnte ich (S. 48) einiger noch nicht vollendeter synthetischer Arbeiten, deren Mittheilung jetzt in Nachstehendem erfolgt. Wie ich vermuthete, haben dieselben nicht nur zu einer strengeren Begründung der vorgeschlagenen Constitutionsformel, sondern auch, wie ich glaube, zur Aufklärung des Verhältnisses zwischen der sogenannten gewöhnlichen, durch Gährung erzeugten, und der Para-Milchsäure geführt.

*) Diese Annalen CXXV, 41.

3. *Synthese der Aethylenmilchsäure.*

Der zu obiger Constitutionsformel leitende Gedankengang brachte es mit sich, dafs ich zum Ausgangspunkte meiner ersten synthetischen Arbeiten das Aethylen wählte. Wir kennen schon mehrere Derivate desselben, in welchen das unvollkommene Molecul $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \left\{ \Theta \right.$, d. h. Aethylen, welches zur Hälfte seines Affinitätswerthes im Sinne des Wassertypus neutralisirt ist, mit dem Wirkungswerthe eines monaffinen Alkoholradicales angenommen werden darf. Am Augenfälligsten ist diefs der Fall im „Glycol-Monochlorhydrin“ oder „einfach-salzsäuren Glycoläther“ von Wurtz. Dieser Körper verhält sich in einigen seiner Reactionen wie das Chlorür eines einäquivalentigen Alkoholradicales $\text{C}_2\text{H}_5\Theta$; auch seine Entstehung aus Aethylenglycol und Salzsäure *) oder Halbschwefel **), welche der Bildung des Chloräthyls aus Aethylalkohol analog vor sich geht, weist darauf hin :

Eine der Umwandlungen, welche es als Chlorür eines monaffinen Alkoholradicales erleidet, ist die mit Ammoniak, wobei die von Wurtz entdeckten „Oxyäthylenaminbasen“ ***)

entstehen. Das Radical $\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array} \left\{ \Theta \right. \right)$ wird hier dem Wasserstoff des Ammoniaks gerade so substituirt, wie das Aethyl bei der Einwirkung von Chloräthyl oder Jodäthyl auf Ammoniak :

*) Wurtz, diese Annalen CX, 125.

**) Carius, diese Annalen CXXIV, 257.

***) Diese Annalen CXXI, 228.

Dafs sich in anderen Fällen das Glycolchlorhydrin anders verhält, hat seinen Grund einfach darin, dafs jenes nähere Radical, das unvollkommene Molecul „Aethylenmonhydrat“, von der diaffinen Natur des darin enthaltenen Aethylens abhängig, selbst wieder gewissermafsen einen einäquivalentigen Alkohol repräsentirt.

Dasselbe Radical $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ mufs endlich in der Glycolschwefelsäure angenommen werden, will man ihrer Analogie mit der Aethylschwefelsäure in der Formel Ausdruck geben :

Ist nun in einer der beiden Milchsäuren das Radical Aethylenmonhydrat eben so mit Carbonyl vereinigt, wie das Aethyl im Radicale der Propionsäure, so sollte die erstere, wie Propionsäure aus Cyanäthyl, durch Kochen eines, dem „Glycolchlorhydrin“ (oder bezeichnender *Aethylenmonhydrat-chlorür*) entsprechenden Cyanürs mit Alkalien oder starken Säuren gebildet werden können :

Es galt zunächst, das noch unbekannte *Aethylenmonhydratcyanür* darzustellen. Auch hier gaben die Analogieen der Aethylenderivate mit denen der gewöhnlichen Alkohole den Weg an die Hand.

Erhitzt man Aethylenmonhydratchlorür mit einem Molecul reinen Cyankaliums im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100°, so tritt bald starke Bräunung ein. Dieselbe rührt von in großer Menge entstehenden, die Ausbeute an dem gesuchten Cyanür daher auf ein sehr geringes Maass herabdrückenden secundären Zersetzungsproducten her. In fünf Stunden ist das angewendete Cyankalium bis auf eine geringe Spur in Chlorkalium umgewandelt. Augenscheinlich ganz eben so und mit demselben ungünstigen Erfolge verläuft der Process, wenn dem Röhreninhalte noch absoluter Alkohol in wechselnden Mengen hinzugefügt wird.

Beim Oeffnen des abgekühlten Glasrohres macht sich, wenn das Aethylenmonhydratchlorür vollkommen neutral war, keine Spannung bemerklich, obgleich der Geruch nach Blausäure deutlich wahrzunehmen ist. Absoluter Alkohol löst den größten Theil der organischen Bestandtheile des Röhreninhaltes auf, während Chlorkalium mit einer braunen zähen Substanz zurückbleibt. Die Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten im Wasserbade einen braunen Syrup, der bei öfterem Lösen in wenig absolutem Alkohol unter Rücklassung eines ähnlichen braunen, zähflockigen Körpers nach und nach hellgelb wird. Durch wiederholte Auflösung in Aether-Alkohol und Eindampfen wurde endlich eine im Vergleich zu der angewendeten Menge des Aethylenmonhydratchlorürs geringe Quantität eines hellgelben Syrops erhalten, welcher sich nicht weiter entfärben liefs.

Dieser Syrup ist das *Aethylenmonhydratcyanür* in möglichst reinem Zustande. Bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, riecht er beim Erwärmen deutlich nach gebratenen

Zwiebeln und entwickelt beim Kochen mit Alkalilösungen Ammoniak. Mehrfach angestellte Analysen blieben ohne genügend genaue Resultate, da ich versucht hatte, die Verbindung durch Erhitzen im Wasserbade und unter der Luftpumpe von flüchtigeren Beimengungen zu befreien. Die Stickstoffbestimmungen lieferten dabei regelmäfsig um 3 bis 4 pC. zu niedrige Zahlen. Beim Erhitzen auf 110 bis 120° nahm die vorher im Vacuum getrocknete Substanz regelmäfsig noch an Gewicht ab, dabei aber färbte sie sich jedesmal bald braun und zuletzt blieb nur wenig zurück. Ich schliesse daraus auf wenigstens theilweise unzersetzte Verflüchtigung des Cyanürs. Durch Destillation dasselbe zu reinigen ist aber unmöglich, da es vor dem Beginn des Siedens sich regelmäfsig schwärzte und vollkommen zersetzte.

Einmal indessen erhielt ich ein nahezu passendes analytisches Resultat, als der im Vacuum möglichst ausgetrocknete Syrup im Luftbade nur so lange auf 110° erhitzt worden war, bis er sich eben schwach zu bräunen begann.

0,1482 Grm. gaben, im zugeschmolzenen Glasrohre mit einem Ueberschuß von starker ammoniakfreier Salzsäure zwölf Stunden lang auf 100° erhitzt, beim Vermischen der resultirenden, im Wasserbade stark eingeeengten Flüssigkeit mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak, welcher auf gewöhnliche Weise abgeschieden und durch Glühen in Platin verwandelt wurde. Die Menge des letzteren betrug 0,2100 Grm., woraus sich ein Stickstoffgehalt von 0,029697 Grm. oder 20,04 pC. berechnet. Als die abfiltrirte Flüssigkeit darauf noch einmal mehrere Stunden lang im Glasrohre mit Salzsäure erhitzt wurde, entstand kein Platinsalmiak

mehr. Nach der Formel $\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix} \right\}$ berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 19,72 pC.

Liefert diese Analyse für sich allein auch nicht einen erschöpfenden Beweis dafür, daß der vorliegende Körper der vermuthete ist, so läßt das weitere Verhalten desselben doch keinen Zweifel daran übrig.

Das Aethylenmonhydratcyanür kann übrigens mit denselben Eigenschaften erhalten werden, wenn man Baryum-Aethylenmonhydratsulfat (glycolschwefelsauren Baryt) mit Cyankalium innig mengt, mit etwas Alkohol befeuchtet und das Gemisch in einem Kölbchen im Oelbade einige Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, die braune Masse mit absolutem Alkohol auszieht und den gelösten Syrup wie vorhin angegeben reinigt.

Das Aethylenmonhydratcyanür kann also, entsprechend den Cyanüren monaffiner Alkoholradicale, nach den beiden Gleichungen

Beim Kochen des Aethylenmonhydratcyanürs mit Alkalilösung entwickelt sich Ammoniak in großen Mengen. Ich setzte dieselbe (Natronlauge) immer nur in geringer Menge auf einmal hinzu, da ein sofort angewendeter Ueberschuß die Ausbeute stark zu verringern scheint. Sobald die Ammoniakentwicklung beim Kochen verschwand, wurde eine neue Portion hinzugefügt und damit fortgefahren, bis ein weiterer Zusatz kein Ammoniak mehr frei werden liefs. Der Ueberschuß an Natron wurde darauf durch Kohlensäure neutralisirt, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausge-

zogen. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb ein gelbliches, amorphes, leicht zerfließliches Natronsalz, welches nur schwer ausgetrocknet werden konnte und dann eine gummiartige, spröde Masse bildete.

Dieser dem Natriumlactat äußerlich durchaus ähnliche Körper wurde durch mäßig concentrirte Salzsäure in möglichst geringem Ueberschusse zersetzt und die Flüssigkeit im Wasserbade verdampft. Der Rückstand gab an Aether die nicht flüchtige Säure ab. Er wurde so oft damit geschüttelt, bis eine saure Reaction nicht mehr bemerkbar wurde. Der Aether wurde abdestillirt, die syrupförmige Säure zur Entfernung noch vorhandener Salzsäure mit einer zu diesem Zwecke mehr als hinreichenden Menge Silbercarbonates und Wasser gekocht, die filtrirte Flüssigkeit darauf durch Schwefelwasserstoff entsilbert und endlich von Neuem zur Syrupconsistenz verdunstet.

Die erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der Milchsäure. Bei 100° möglichst concentrirt, war sie in der Kälte schwer flüssig, leichter beim Erwärmen. Sie war von hellgelber Farbe, mischte sich mit Wasser, Alkohol und Aether, reagirte stark sauer und schmeckte ganz wie Milchsäure.

Bei 130 bis 150° verlor sie Wasser und verwandelte sich in eine gleichfalls amorphe, in der Kälte höchst zähe, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol lösliche Masse, welche bei langem Zusammenstehen mit Wasser, unter Wiederhervortreten der sauren Reaction, von diesem von Neuem aufgenommen wurde. Der Versuch konnte vorläufig nur mit so geringer Menge ausgeführt werden, daß ein näheres Studium der auf diese Weise regenerirten Säure und ihrer Salze unmöglich war.

Die ursprüngliche Säure wurde durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt und die Lösung desselben im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand war in der

Kälte fast syrupdick, enthielt aber eine gewisse Menge kleiner Krystalle von den charakteristischen Formen des Zinklactates. Beim Uebergießen mit absolutem Alkohol löste sich die Masse fast vollkommen. Ein geringer weißer Rückstand wurde abgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt; er schloß wieder in der Gestalt des Zinklactates an. Von kaltem Wasser gebrauchte er eine verhältnißmäßig große Menge, von heißem Wasser viel weniger zur Lösung. Bei der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff und nachherigem Verdunsten blieb etwa ein Tropfen einer Säure von allen Eigenschaften der Milchsäure zurück.

Auch das in Alkohol lösliche Zinksalz schied sich aus der heißen concentrirten Lösung ganz in den Formen des Zinklactates ab *). Die Krystalle waren sehr zerbrechlich, so daß die Lösung anfangs breiartig erschien. Nach und nach krystallisirte Alles. Das Salz löste sich in Wasser und Alkohol sehr leicht auf und krystallisirte immer wieder unter denselben Erscheinungen. Durch öfteres Umkrystallisiren und Abpressen wurde es fast weiß erhalten.

Nachdem es an der Luft vollkommen getrocknet war wurde es im Luftbade auf 110° erhitzt. Das Wasser entwich außerordentlich langsam, so daß das vollständige Austrocknen mehrere Tage in Anspruch nahm. Zwischen 130 und 150° wurde das Salz weich und färbte sich unter beginnender Zersetzung stark gelb.

- I. 0,2249 Grm. des lufttrockenen Salzes wogen nach dem Austrocknen bei 110° noch 0,1964 Grm. 0,0285 Grm. Wasser waren also weggegangen.
- II. 0,2236 Grm. verloren 0,0284 Grm. Wasser.
- III. 0,1964 Grm. trockenes Salz hinterließen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0660 Grm. Zinkoxyd (0,052963 Grm. Zink).

*) Funcke, *Physiol. Atlas*, Tafel I, Fig. 5.

IV. 0,1952 Grm. lieferten beim Verbrennen im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome 0,0688 Grm. Wasser (0,007644 Grm. Wasserstoff), 0,2140 Grm. Kohlensäure (0,058363 Grm. Kohlenstoff) und 0,0652 Grm. Zinkoxyd (0,052321 Grm. Zink).

Diese Zahlen characterisiren, in Uebereinstimmung mit den sonstigen Eigenschaften des vorliegenden Salzes, dasselbe als *Zinkparalactat*.

berechnet			gefunden	
			III.	IV.
C_3	36	29,63	—	29,90
H_5	5	4,11	—	3,92
Zn	32,5	26,75	26,97	26,80
Θ_3	48	39,51	—	39,38
	121,5	100,00		100,00.

berechnet			gefunden	
			I.	II.
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Zn}\Theta_3$	121,5	87,10	87,33	87,30
$\text{H}_2\Theta$	18,0	12,90	12,67	12,70
	139,5	100,00	100,00	100,00.

Auch das Kalksalz, welches in kleiner Menge durch Sättigung der freien Säure mit Kalkspath dargestellt wurde, zeigte die krystallographischen Eigenschaften des Calciumparalactates. Die erhaltene Quantität reichte zu einer Analyse nicht hin.

Gern hätte ich noch weitere Versuche zur Bestätigung der Identität der Aethylenmilchsäure mit der Fleischmilchsäure angestellt — die geringe Ausbeute aber bot mir bisher nicht das nöthige Material dazu dar. Ich habe die Synthese mehrmals unter Anwendung von jedesmal 20 Grm. Aethylenmonhydratchlorür wiederholt, habe aber niemals mehr als etwa 1 Grm. des Zinkparalactates erhalten, von welcher unbedeutenden Menge durch das Umkrystallisiren immer noch etwas verloren ging. In den meisten Fällen blieb das Resultat sogar noch hinter dem angegebenen zurück, wie auch das

Verfahren modificirt werden mochte. Die zähen gelbbraunen Körper bildeten der Quantität nach stets die bei weitem größte Menge der Producte der Einwirkung von Aethylenmonhydratchlorür auf Cyankalium, wozu noch kommt, daß auch bei der Behandlung des Cyanürs mit Alkali Nebenzersezungen stattzufinden scheinen, namentlich wenn letzteres von vornherein im Ueberschusse angewendet wird.

Auch das Verhältniß zwischen der Ausbeute an Zinklactat und Paralactat ist kein constantes, wenn schon in allen Fällen die Menge des ersteren die weitaus geringere ist.

Wie ich bisher nicht dazu gelangen konnte, so weit Herr des Processes zu werden, daß ich reichlichere Ausbeute erhalten hätte, so bin ich auch nicht im Stande, die Bildung geringer Mengen von gewöhnlichem Zinklactat neben Paralactat schon jetzt genügend zu erklären. Durch den in Nachfolgendem gelieferten Beweis des Entstehens der gewöhnlichen Milchsäure aus Aldehyd auf analogem Wege ist dieselbe indess nicht ganz unverständlich. Ich erinnere nur daran, daß Wurtz *) gezeigt hat, wie aus Aethylen glycol durch Einwirkung von Reagentien, welche Alkohol in Aether verwandeln, nicht Aethylenoxyd, sondern Aldehyd entsteht. Welche Umstände in unserem Falle indessen die Umwandlung des Aethylenmonhydratcyanürs oder der Aethylenmilchsäure in Aldehydmilchsäure bewirkten, vermag ich nicht anzugeben.

Mit dem in Vorstehendem gelieferten Nachweise, daß die Paramilchsäure ohne Zweifel Aethylen enthält, ist übrigens nur der Anfang zu einer Reihe eingehenderer Studien über die Natur dieses chemisch und physiologisch so interessanten Körpers gemacht. Das chemische Verhalten desselben ist, im Vergleich zu unseren Kenntnissen über das der Gährungs-

*) Diese Annalen CVIII, 86.

milchsäure, noch kaum bekannt; der Grund davon liegt in der schwierigen und kostspieligen Bereitungsweise. Leider muß ich gestehen, daß die synthetische Darstellung in Umständlichkeit und geringer Ausbeute die aus der Fleischflüssigkeit noch zu übertreffen scheint. Ich werde indess nicht unterlassen, nach neuen, vortheilhafteren Methoden ihrer Gewinnung zu suchen und habe die Vorbereitungen dazu bereits begonnen. Die Fähigkeit des Aethylenoxydes, sich mit Wasserstoffsäuren direct zu vereinigen, macht es denkbar, daß sich das Aethylenmonhydratecyanür vielleicht vortheilhaft durch directe Verbindung von Aethylenoxyd mit Blausäure erhalten läßt. Ich hoffe, in nicht langer Zeit weitere Mittheilungen in dieser Richtung machen zu können.

4. *Synthese der gewöhnlichen Milchsäure.*

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung erscheint es sofort in hohem Grade wahrscheinlich, daß die gewöhnliche Milchsäure an der Stelle des Aethylens in der Paramilchsäure die Gruppe C_2H_4 aus dem Aldehyd, das sogenannte Aethyliden, enthält. Schon im Jahre 1850 hatte ja Strecker *) die gewöhnliche Milchsäure aus dem Aldehyd, allerdings durch Vermittlung des Alanins, synthetisch dargestellt, nachdem im Jahre vorher Engelhardt **) nachgewiesen hatte, daß sie bei der trockenen Destillation große Mengen von Aldehyd entstehen läßt, welchen kurz zuvor auch Städeler ***) bei Destillation des Eisenoxydulsalzes mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erhalten hatte. Schon Strecker erklärt in der angeführten Arbeit die Milch-

*) Diese Annalen LXXV, 27.

**) Ebendasselbst LXX, 241.

***) Ebendasselbst LXIX, 333.

säure deshalb als ein Paarungsproduct von Ameisensäure mit Aldehyd.

Zur vollkommenen Entscheidung der Frage nach der Constitution der gewöhnlichen Milchsäure können indessen nur Versuche führen, durch welche der Nachweis geliefert wird, daß sie aus Aldehyd auf analogem Wege, wie früher die Paramilchsäure aus Aethylenderivaten, synthetisch erzeugt werden kann.

Ein Aethylidenmonhydratchlorür, welches isomer mit dem Aethyleñmonhydratchlorür wäre, ist bisher nicht bekannt geworden. Meine Versuche, ein solches zu gewinnen, haben nicht zum Ziele geführt, wenigstens ist es mir nicht gelungen einen solchen Körper zu isoliren. Es bilden sich allerdings bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyd unter verschiedenen Umständen noch andere als die von Wurtz, Lieben und Geuther und Cartmell entdeckten Derivate, welche sich indessen alle durch ungemeine Veränderlichkeit auszeichnen. Ich habe die betreffenden Versuche vorläufig unbeendet gelassen und zunächst die bekannten, leichter rein herzustellenden, aus Aldehyd abgeleiteten Körper zu Ausgangspunkten meiner synthetischen Arbeiten gewählt.

Der von Wurtz und Frapolli *) bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Aldehyd mit absolutem Alkohol entdeckte Körper $C_3H_5\Theta Cl$ kann unter Annahme des zweiaffinen Radicales C_2H_1 durch die Formel :

ausgedrückt und als *Aethylidenmonäthyl oxydchlorür* bezeichnet werden. Verhält sich dasselbe wie andere Alkoholradical-

*) Diese Annalen CVIII, 223.

chlorüre, so muß sich das Chloratom gegen Cyan austauschen lassen; das dann entstehende Cyanür sollte sich ferner beim Kochen mit ätzenden Alkalien oder Säuren in eine, mit der Aethylmilchsäure von Wurtz isomere oder identische Säure verwandeln lassen :

Das durch wiederholte Destillation gereinigte *Aethylidenmonäthyl oxydchlorür* wurde mit einem Molecul reinem pulverigem Cyankalium in Glasröhren eingeschmolzen und dieselben einige Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt färbte sich stets nach kurzer Zeit dunkelbraun; beim Oeffnen der Röhren nach dem Erkalten machte sich nur ein schwacher Druck bemerkbar. Blausäuregeruch konnte nicht wahrgenommen werden, dagegen verschwand derjenige der ursprünglichen Flüssigkeit nie ganz vollständig. Augenscheinlich auf dieselbe Weise verlief der Proceß, wenn das Aethylidenmonäthyl oxydchlorür mit absolutem Alkohol vermischt zur Anwendung kam.

Der neutral reagirende Röhreninhalt wurde stets mit einer größeren Menge absoluten Alkohols vermischt und die Flüssigkeit von dem Salzurückstande abfiltrirt. Letzterer bestand vorwiegend aus Chlorkalium, indessen war stets noch etwas Cyankalium unverändert geblieben. Die alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten einen dunkelbraunen Syrup, aus welchem durch Wasser nur wenig gelöst wurde. Der größte Theil blieb als zähe, braune Masse zurück.

Eine Probe der Lösung des Verdunstungsrückstandes in wenig absolutem Alkohol entwickelte beim Kochen mit Alkalilaugen reichlich Ammoniak, wobei gleichzeitig der durch Erwärmen von reinem Aldehyd mit Alkalihydrat auftretende

characteristische zimmtartige Geruch sich sehr stark bemerkbar machte.

Das erwartete Cyanür $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{matrix} \left\{ \Theta \right\}$ aus der braunen Masse

in reinem Zustande abzuschcheiden, gelang mir auf keine Weise: weder durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, noch durch Destillation.

Wurde der ursprüngliche, nach dem Zusatz von Alkohol filtrirte Röhreninhalt in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so ging zwischen 75 und 85° Alkohol über, der schwach nach Blausäure und Aldehyd roch und geringe saure Reaction zeigte. Von 85 bis 95° destillirte eine zimmtartig riechende, mit Wasser vollkommen mischbare Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak entwickelte. Ueber 95° trat, zuerst schwach, Ammoniak, am Geruch deutlich erkennbar, auf; die übergegangene Flüssigkeit reagirte stark alkalisch und liefs bei der Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Gasstabes dicke weifse Nebel entstehen. Bei 150° blieb ein zäher harzartiger brauner Rückstand, welcher im Vergleich zu dem angewendeten Aldehyd bei Weitem die Hauptmenge der Producte ausmachte und bei höherer Temperatur unter Verkohlungs empyreumatische Dämpfe ausstiefs. Im Retortenhalse zeigte sich nach dem Erkalten eine sehr geringe Krystallisation von langen farblosen Nadeln, welche indessen aus den Destillaten nicht zu erhalten waren. Die zwischen 95 und 150° übergegangene Fraction hinterliefs beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure einen gelblichen Syrup, der beim Erwärmen mit concentrirter Kalilösung nur Spuren von Ammoniak entwickelte.

Alle angeführten Erscheinungen deuten darauf hin, dafs während des Erhitzens das erwartete Cyanür, wenn überhaupt vorhanden, zersetzt wird. Ich habe defshalb die noch dazu

nur in unbedeutenden Mengen erhältlichen Destillate nicht weiter untersucht, sondern schritt sofort zur Behandlung des nach dem Verdampfen der ursprünglichen Lösung im Wasserbade erhaltenen und in wenig absolutem Alkohol wieder aufgenommenen Gemisches mit wässriger alkoholischer Kalilösung. Dieselbe wurde nach und nach unter fortwährendem Sieden der Flüssigkeit hinzugefügt, bis ein neuer Zusatz kein Ammoniak mehr frei werden liefs. Die entwickelten Dämpfe wurden in Salzsäure aufgefangen. Platinchlorid brachte einen gelblichen Niederschlag hervor, der vollkommen abgeschieden und durch Bestimmung des Platins geprüft wurde. Er wies sich als reiner Platinsalmiak aus.

Nachdem die Reaction beendet war, wurde der geringe Alkaliüberschufs durch Kohlensäure gesättigt, die wässrige Lösung von reichlich abgeschiedenem braunem Harz abgossen, filtrirt und im Wasserbade möglichst zur Trockne verdunstet. Der Rückstand gab an absoluten Alkohol ein syrupartiges, stark hygroskopisches Kaliumsalz ab. Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung mit durch das gleiche Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die vom Kaliumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit durch Schütteln mit etwas Kalkbrei neutralisirt, durch eingeleitete Kohlensäure alles Calciumhydrat in Carbonat verwandelt und die filtrirte neutrale Flüssigkeit im Wasserbade stark eingedampft. Im Vacuum krystallisirte sie wie Calciumlactat in rundlichen Warzen. Eine Kalkbestimmung zeigte, dafs sie keineswegs aus Calciumäthylolactat bestand, indem der Gehalt an beim Verbrennen und heftigem Glühen zurückbleibenden Calciumoxyd dem des Calciumlactates sehr nahe kam. Es wurden nämlich etwa 17 pC. Calcium erhalten, während Calciumäthylolactat nur 14,6 pC. verlangt, wogegen sich aus der Formel des Calciumlactates 18,35 pC. Calcium berechnen.

Um etwa vorhandene Aethylmilchsäure und Milchsäure von einander zu trennen, wurde die wässrige Lösung des Salzes durch Oxalsäure so genau wie möglich ausgefällt, das saure Filtrat kochend mit Zinkcarbonat neutralisirt und die Zinksalzlösung im Wasserbade verdunstet. Der größte Theil krystallisirte; doch war die feste Masse von einem gelblichen Syrup durchtränkt, welcher sich in absolutem Alkohol leicht lösen liefs. Ein schneeweifses krystallinisches Salz blieb zurück; es wurde aus heißem Wasser umkrystallisirt, abgepresst und an der Luft getrocknet. Krystallform, Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnifs waren die des gewöhnlichen *Zinklactates*.

- I. 0,3371 Grm. verloren in kurzer Zeit beim Erhitzen auf 100° all ihr Krystallwasser. Die Menge desselben betrug 0,0615 Grm.
- II. 0,2300 Grm. des trockenen Salzes hinterliefsen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0766 Grm. Zinkoxyd (0,061469 Grm. Zink).
- III. 0,1601 Grm. einer anderen Portion der getrockneten Substanz gaben 0,0604 Grm. Wasser (0,006711 Grm. Wasserstoff), 0,1734 Grm. Kohlensäure (0,047291 Grm. Kohlenstoff) und 0,0534 Grm. Zinkoxyd (0,042852 Grm. Zink).

berechnet		gefunden	
		II.	III.
C_3	29,63	—	29,54
H_5	4,11	—	4,19
Zn	26,75	26,73	26,77
O_3	39,51	—	39,50
	100,00		100,00
berechnet		gefunden	
		I.	
$2 \text{C}_3\text{H}_5\text{ZnO}_3$	243	81,82	81,76
$3 \text{H}_2\text{O}$	54	18,18	18,24
	297	100,00	100,00.

Das Löslichkeitsverhältnifs wurde für Wasser von 15° wie 1 : 51,76 gefunden.

Auffallenderweise macht das gewöhnliche Zinklactat bei Weitem die Hauptmenge der erhaltenen Salze aus; aus je 20 Grm. des Aethylidenmonäthyloxydchlorürs wurden durchschnittlich 2 Grm. desselben erhalten, während das syropförmige, in absolutem Alkohol lösliche Zinksalz kaum 0,5 Grm. wog.

Um eine zur Untersuchung hinreichende Menge des amorphen Salzes zu gewinnen, wiederholte ich den ganzen Proceß der Darstellung mehrere Male, gegen früher nur mit dem Unterschiede, daß das zuvörderst gewonnene Kalisalz nicht zuerst in Kalksalz verwandelt, die Säuren vielmehr durch Zersetzung mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Verdunsten desselben abgeschieden wurden. Durch Silbercarbonat lies sich die noch vorhandene Chlorwasserstoffsäure, durch Schwefelwasserstoff der Silberüberschuß entfernen. Das Säuregemisch wurde dann durch Kochen mit Zinkcarbonat in Zinksalze verwandelt und diese durch absoluten Alkohol getrennt. Nebenher zeigte sich, daß die Ausbeute sehr bedeutenden Schwankungen unterworfen war und das oben angeführte Verhältniß nie übertraf. Ein Zusatz von absolutem Alkohol zu dem Röhreninhalte vor der Erhitzung erwies sich im Allgemeinen weit vortheilhafter, als wenn nur Aethylidenmonäthyloxydchlorür auf Cyankalium einwirkte.

Als etwa 2,5 Grm. des syropförmigen Zinksalzes vorhanden waren, wurde dasselbe durch wiederholtes Lösen in möglichst wenig absolutem Alkohol und Wiederverdunsten so weit es irgend anging von den letzten Spuren Zinklactates gereinigt, in wässriger Lösung darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Filtriren die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet. Die Säure, welche mit den Wasserdämpfen in geringer Menge überging, blieb als ein gelblicher Syrup zurück. Bei höherer Temperatur verflüchtigte

sich eine Probe zum grofsen Theile; indessen blieb stets ein starker, braun gefärbter Rückstand. Die wässerige Lösung der Säure wurde nun mit chemisch-reinem Calciumcarbonat gesättigt, verdunstet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt das Calciumsalz ganz ähnlich dem Calciumäthylolactat von A. Wurtz *), welches des Vergleichs wegen besonders dargestellt worden war. Leider ergaben indessen auch jetzt die Elementaranalysen nicht die erwarteten Resultate. Der Gehalt an Calcium war zwar niedriger, der an Kohlenstoff und Wasserstoff etwas höher als in dem früheren Calciumsalzgemisch (so war z. B. der Calciumgehalt auf 16 pC. herabgedrückt worden, während sich für Calciumäthylolactat 14,60 pC. berechnen), indessen blieben die gewonnenen Zahlenresultate noch immer zwischen den für Calciumlactat und Calciumäthylolactat berechneten Werthen. Durch diese Versuche war das geringe Material vollkommen aufgezehrt worden, ohne dafs ich im Stande bin, die Frage, ob Aethylmilchsäure gebildet wird, oder nicht, zu beantworten. Dieselbe mufs späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Wie aber soll das unzweifelhafte Factum, dafs bei dem beschriebenen Verfahren anstatt der erwarteten Aethylmilchsäure weitaus vorwiegend gewöhnliche Milchsäure entsteht, erklärt werden? Ich mufs gestehen, dafs mir eine volle Einsicht in die stattfindenden Vorgänge noch fehlt. Liefse sich Aethylmilchsäure durch kochende Alkalilauge in Milchsäure und Alkohol zersetzen, so läge das Verständnifs auf der Hand; da dem aber durchaus nicht so ist, kann die Ursache nicht wohl in die Periode der Umwandlung des Cyanürs in Säure verlegt werden. Eher denkbar wäre es, dafs der bei der Einwirkung des Chlorürs auf Cyankalium gegenwärtige

*) Diese Annalen CXVIII, 326; Ann. chim. phys. LIX, 174.

Alkohol anstatt des Aethylidenmonäthyloxydcyanürs die vorwiegende Bildung von Aethylidenmonhydratcyanür nach folgender Gleichung veranlafste :

Die Entstehung von Aether habe ich indessen nicht beobachtet, wobei allerdings in Betracht zu ziehen ist, daß der Geruch desselben jedenfalls durch den weit intensiveren der zersetzten Aldehydderivate verdeckt sein müßte, da seine Menge nur eine geringe sein konnte. Bei Abwesenheit des Alkohols entstand freilich, wenn auch in weit schwächerem Grade, gewöhnliche Milchsäure, und danach scheint auch die vorstehende Annahme verwerflich. Immerhin ist wohl zu bedenken, daß das Aethylidenmonäthyloxydchlorür eine höchst veränderliche Substanz ist, welche sich sogar in reinem Zustande in luftfreien zugeschmolzenen Glasröhren bald unter Schwärzung zersetzt. Aus allen angestellten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, daß in jedem Falle secundäre Processe in bedeutender Ausdehnung stattfinden. Dieselben klar zu durchschauen ist jedenfalls eine außerordentlich schwierige Aufgabe, weil die Producte, namentlich die harzartigen Abscheidungen, nur schwer zu trennen und zu reinigen sind.

Da es mir vorläufig nur darauf ankam, den Nachweis zu führen, daß die gewöhnliche Milchsäure die Atomgruppe C_2H_4 aus dem Aldehyd enthält, so hielt ich mich nicht länger bei einer sicher langwierigen und wenig erquicklichen Durchsichtung jener secundären Zersetzungsproducte auf. Das Factum der Milchsäurebildung auf synthetischem Wege aus Aldehyd war ja mit Hülfe einer anderen Methode, als der von Strecker, gewonnen.

Ich verkenne jedoch durchaus nicht, daß der Schluss, durch vorstehende Beobachtungen in der gewöhnlichen Milchsäure das Vorhandensein des Aethylidens zweifellos nachgewiesen zu haben, noch zu wenig begründet sein würde. Die studirten Vorgänge entbehren noch der glatten Durchführung und des erwarteten Resultates, so daß die geäußerte Vermuthung schlagender begründet werden muß, wenn sie vollen Anspruch auf Geltung machen will.

Lieben's „Aethylidenoxychlorür“ *) konnte vielleicht einen Ausgangspunkt zu glatteren Synthesen darbieten. Liefse sich der Chlorgehalt desselben gegen Cyan austauschen und das neue Cyanür in der gleichen Weise wie früher durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren zersetzen, so könnte daraus ein Körper von der Zusammensetzung der sogenannten wasserfreien Milchsäure, vielleicht diese selbst, entstehen :

Vermuthlich indessen würde, namentlich bei der Einwirkung von Kalihydrat, noch ein weiteres Wassermolecul in die Umsetzung eintreten, so daß neben Ammoniak zwei Molecule Kaliumlactat zur Entstehung kämen :

Diese Erwartungen wurden indessen schon dadurch getäuscht, daß das reine Aethylidenoxychlorür auf Cyankalium

*) Diese Annalen CVI, 336.

bis zu seinem Siedepunkte hinauf nicht einwirkt. Man kann es oft über Cyankalium destilliren oder es in Kolben mit aufgerichteten Kühler tagelang damit erhitzen, ohne dafs sich die geringste Veränderung zeigt. Das Cyankalium enthält selbst nach längerer Zeit kaum Spuren von Chlor. Das Resultat blieb wesentlich dasselbe beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 150°. Ueber dieser Temperatur tritt allerdings eine Zersetzung ein, die indessen von starker Gasentwicklung begleitet ist, so dafs bei zweimaliger Anstellung des Versuches die stärksten und sorgfältigst hergerichteten Röhren mit furchtbarer Heftigkeit explodirten.

Wird das lange Zeit bei seinem Siedepunkte mit Cyankalium zusammengewesene Aethylidenoxychlorür darauf mit Alkalilaugen gekocht, so läfst sich Ammoniakentwicklung *nicht* nachweisen, vielmehr entstehen grofse Mengen von Chlorkalium und unter starker Verharzung geht eine gewisse Menge von Aldehyd und der zimmtartig riechenden Substanz über.

Kommt das Aethylidenoxychlorür dagegen mit absolutem Alkohol gemischt zur Einwirkung, so wird das Cyankalium unter den gleichen Erscheinungen, wie bei Anwendung des Aethylidenmonäthyloxydchlorürs, schnell und fast vollständig zerlegt. Nach dem oben angegebenen Verfahren gelingt es dann, geringe Mengen von gewöhnlichem Zinklactat, welches durch Bestimmung des Wasser- und Zinkgehaltes erkannt wurde, und auch des amorphen Zinksalzes zu gewinnen. Hier war aber sicher nicht unverändertes Aethylidenoxychlorür zur Einwirkung gelangt. Das Gemisch von diesem mit absolutem Alkohol erhitzt sich nämlich sofort so beträchtlich, dafs eine stattfindende Umsetzung allein diefs bewirken kann. Wie dieselbe aber vor sich geht, ob nach der Gleichung :

oder anders, habe ich vorläufig nicht weiter untersucht, da die Ausbeute an Salzen eine sehr unbedeutende war.

Weit glatter kann die Synthese der Milchsäure aus dem Aldehyd ausgeführt werden, wenn man Aldehyd, Blausäure und Salzsäure auf einander einwirken läßt. Ueberläßt man das Gemisch der drei Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit sich selbst, so kann man sogar nicht unbedeutende Mengen Milchsäure erhalten, ohne daß die geringste Spur von secundären Zersetzungsproducten aus dem Aldehyd gebildet würde.

Eine mit gut schließendem Glasstöpsel versehene Glasflasche wurde fast vollkommen mit einem Gemisch von 16 Grm. Aldehyd, 10 Grm. wasserfreier Blausäure und 64 Grm. einer 22procentigen Salzsäure (circa je 1 Mol.) an schattigem Orte sich selbst überlassen. Schon am anderen Tage hatten sich am Boden einige weißse Krystalle abgesetzt, die sich in der Folge beträchtlich vermehrten und vergrößerten. Sie stellten schöne Combinationen des Octaëders und Würfels, zum Theil mit treppenförmig vertieften Flächen dar und erreichten die Gröfse von 3 bis 4^{mm}. Nach vierzehn Tagen schien die Bildung derselben nicht weiter fortzuschreiten. Die farblose Lösung wurde daher durch Filtration von ihnen getrennt.

Um nicht etwa beim Eindampfen der Flüssigkeit secundäre Umsetzungen hervorzurufen, welche sich beim Erhitzen des Gemisches immer durch Bräunung und Harzausscheidung bemerkbar machen, wurden die freien Säuren mit Natriumcarbonat vollständig neutralisirt und die Lösung dann aus dem Wasserbade so weit als möglich destillirt. Das Destillat bestand aus viel Aldehyd und wenig Blausäure und Wasser. Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit wurde nachher im Wasserbade eingedampft. Alkohol von 85 pC. löste aus dem

Rückstände Salze organischer Säuren, welche nach dem Abdestilliren als ein Gemenge von kleinen Krystallen mit einem farblosen Syrup zurückblieben. Der Alkohol hatte Chlorammonium, Chlornatrium und wenig Natriumcarbonat ungelöst gelassen; mit diesen jedoch war etwas ameisensaures Natron gemengt geblieben, dessen Säure sich bei vorsichtigem geringem Zusatz von Schwefelsäure und gelindem Erwärmen durch den Geruch zu erkennen gab. Das durch Alkohol ausgezogene Salzgemisch wurde darauf in wässriger Lösung mit einer zur Zersetzung nicht hinreichenden Menge von Schwefelsäure vermischt und die Flüssigkeit dann etwa zu drei Viertheilen abdestillirt. Das Destillat reagirte stark sauer und roch nach *Ameisensäure*. Ein Theil desselben wurde so lange mit Natriumcarbonat versetzt, bis die saure Reaction sehr schwach geworden war, und verdampft. Die Lösung des krystallinischen Salzes reducirte Silberlösung unter Entwicklung von Kohlensäure, eben so Goldchlorid; Quecksilberchlorid wurde sofort in Calomel verwandelt. Der größte Theil des Destillates wurde dann mit Bleioxyd gekocht. Beim Erkalten der filtrirten Lösung entstand eine prächtige Krystallisation von *Bleiformiat*. Bei weiterem freiwilligem Verdunsten schied sich noch mehr des Salzes aus, und zwar unverändert bis zuletzt. Essigsäure war daher im Destillate nicht vorhanden gewesen.

Die bei der Destillation in der Retorte zurückgebliebene Lösung wurde von Neuem mit Natriumcarbonat neutralisirt, möglichst zur Trockne gebracht und mit warmem absolutem Alkohol ausgezogen. Derselbe hinterliefs beim Verdunsten ein vollkommen amorphes Natriumsalz, welches mit Salzsäure zersetzt und später so lange mit Aether geschüttelt wurde, als neue Portionen desselben noch sauer reagirten. Die ätherische Lösung hinterliefs einen stark sauren Syrup, welcher nach längerem Erhitzen in offenem Schälchen auf dem

Wasserbade mit Wasser verdünnt und so mit Zinkcarbonat gekocht wurde. Beim Erkalten der eingeeengten filtrirten Lösung krystallisirten blendend weisse Krusten, deren Individuen unter dem Mikroscope alle Formen des Zinklactates erkennen liefsen. Das Salz umzukrystallisiren war nicht nöthig, es ergab sofort bei Wasserbestimmung und Elementaranalyse die für *Zinklactat* berechneten Zahlen.

- I. 0,2474 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° in kurzer Zeit 0,0448 Grm. Wasser.
- II. Die restirenden 0,2026 Grm. des trockenen Salzes hinterliessen bei vorsichtigem Verbrennen 0,0677 Grm. Zinkoxyd (0,054327 Grm. Zink).
- III. 0,2200 Grm. trockenen Salzes gaben beim Verbrennen 0,0802 Grm. Wasser (0,008911 Grm. Wasserstoff) und 0,2401 Grm. Kohlensäure (0,065482 Grm. Kohlenstoff).

berechnet		gefunden	
		II.	III.
C ₃	29,63	—	29,76
H ₅	4,11	—	4,05
Zn	26,75	26,81	—
O ₃	39,51	—	—
<hr/>			
	100,00		

	berechnet	gefunden
		I.
2 C ₃ H ₅ ZnO ₃	81,82	81,89
3 H ₂ O	18,18	18,11
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00.

Die einzigen Umsetzungsproducte des Aldehydes und der Blausäure mit wässriger Salzsäure sind somit Chlorammonium, Ameisensäure, welche durch Salzsäure und Wasser aus der Blausäure allein gebildet wird, und *gewöhnliche* Milchsäure, deren Entstehung die Gleichung :

ausdrückt. Das Gemisch von Aldehyd und Blausäure verhält sich der Salzsäure gegenüber wie Aethylidenmonhydratcyanür

Die Ausbeute war aber auch hier eine geringe — Ameisensäure war in größerer Menge als Milchsäure entstanden. Ich erhielt nämlich bei dem angegebenen Mischungsverhältniß nur etwa 2,5 Grm. reines Zinklactat. Der bei weitem größte Theil des Aldehyds war unverändert geblieben. Ich habe durch Versuche in kleinerem Mafsstabe gefunden, daß man die Ausbeute an Milchsäure bedeutend vermehren kann, wenn man auf ein Molecul Aldehyd mehr als ein Molecul Blausäure und Salzsäure, letztere beiden jedoch immer im normalen Verhältnisse zu einander, anwendet. Es ist kein Zweifel, daß sich auf diese Weise der Aldehyd *vollständig*, ohne irgend in andere Producte überzugehen, zu gewöhnlicher Milchsäure umwandeln läßt.

Ehe ich die zuletzt beschriebenen Versuche anstellte, setzte ich das frisch bereitete Gemisch von Aldehyd, Blausäure, Wasser und Chlorwasserstoff in zugeschmolzenen Glasröhren einige Stunden einer Temperatur von 100° aus. Der Inhalt war dunkelbraun geworden, Aldehydharz und Salmiak hatten sich in großen Mengen abgeschieden. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren machte sich ein höherer Druck nicht bemerkbar. Die von Harz und Salmiakkrystallen abgegossene Flüssigkeit wurde im Wasserbade so weit eingedampft, daß sie zu einem Krystallbrei erstarrte. In den entweichenden stark sauren Dämpfen liefs sich, wenn sie condensirt wurden, Ameisensäure nachweisen. Der zurückbleibende feuchte Krystallbrei gab an Aether freie Säuren

ab, welche wie früher in Zinksalze verwandelt wurden. Beim Eindunsten ihrer Lösung blieben dieselben als eine krystallinische, von einem gelblichen Syrup durchdrungene Masse zurück. Der Syrup erwies sich als ein in absolutem Alkohol lösliches amorphes Zinksalz, welches seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. Die nach der Behandlung mit absolutem Alkohol zurückbleibende schneeweiße Krystallmasse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Zuerst fand reichliche Ausscheidung von *Zinklactat* statt.

- I. 0,1860 Grm. des vollkommen lufttrockenen Salzes verloren bei 100° in kurzer Zeit 0,0336 Grm. Wasser oder 18,06 pC.
- II. 0,2874 Grm. verloren 0,0520 Grm. oder 18,09 pC. Wasser.
- III. 0,1524 Grm. des trockenen Salzes hinterliessen nach vollständigem Verbrennen 0,0512 Grm. Zinkoxyd oder 0,041086 Grm. Zink = 26,94 pC.
- IV. 0,2085 Grm. lieferten 0,0751 Grm. Wasser oder 0,008344 Grm. = 4,00 pC. Wasserstoff und 0,2256 Grm. Kohlensäure oder 0,061527 Grm. = 29,51 pC. Kohlenstoff.

Die Uebereinstimmung dieser Ergebnisse mit den für *Zinklactat* berechneten Zahlen ist bei Vergleichung mit den weiter oben wiederholt gegebenen Tabellen augenfällig.

Als aus der Lösung der grösste Theil des *Zinklactates* entfernt war, nahmen die krystallinischen Absätze ein anderes Aussehen an. Ihr Zinkgehalt, bedeutend höher als der des *Zinklactates*, wurde zu 30,53 und 30,66 pC. gefunden. Die Verbrennungsanalyse ferner ergab Resultate, welche wie die gefundene Zinkmenge für die Zusammensetzung der Krystallisation annähernd die Formel $C_5H_5Zn_2O_5$ berechnen liefs. Ich vermuthete danach, vielleicht ein Doppelsalz von *Zinklactat* und *Zinkacetat* vor mir zu haben; die Essigsäure mochte während des Erhitzens des ursprünglichen Gemisches im Glasrohr aus einem Theile des Aldehydes, der sich auf Kosten des Sauerstoffes jenes in Harz verwandelten Antheiles

oxydirt haben konnte, entstanden sein. Diese erste Vermuthung zeigte sich jedoch bald als unrichtig, indem sich die durch Schwefelwasserstoff von Zink befreite Säure nur als ein Gemisch von Milchsäure mit Ameisensäure auswies. Die vom Zinksulfuret abfiltrirte und durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite wässerige Lösung wurde nämlich zur Hälfte mit Natriumcarbonat neutralisirt und nach Zufügung der anderen Hälfte gröfstentheils abdestillirt, und dasselbe Verfahren mit dem sauren Destillate noch einmal wiederholt. Es war jetzt nur Ameisensäure übergegangen, welche sowohl durch Geruch und reducirende Eigenschaften, als auch in ihrem charakteristischen Bleisalze zweifellos erkannt wurde. Das rückständige fast ganz amorphe Natriumsalz enthielt nur noch kleine Mengen von Natriumformiat, keine nachweisbaren Mengen von Acetat, dagegen vorwiegend *Lactat*. Letzteres wurde in Zinksalz verwandelt und dieses an seiner Schwerlöslichkeit und Krystallform, sowie durch eine Wasser- und Zinkbestimmung als solches nachgewiesen.

Es bleibt nach diesen mehrfachen synthetischen Versuchen nicht der geringste Zweifel mehr übrig, dafs die gewöhnliche Milchsäure die Elemente des Aldehydes enthält und schon einfach dieser Thatsache wegen als *Aethylidenmilchsäure* bezeichnet werden darf.

5. Theoretische Betrachtungen.

In den ersten einleitenden Bemerkungen zu diesen Arbeiten habe ich die allgemeinsten theoretischen Gründe entwickelt, welche mich zu der vorgeschlagenen rationellen Formel der Milchsäure leiteten. Dieselben waren vorzugsweise auf ihre zweifache Natur, durch welche sie sowohl mit den gewöhnlichen einbasischen Säuren, als auch mit den einsäurigen Alkoholen in Analogie tritt, und auf ihre Entstehung aus dem Propylenglycol gestützt, welche letztere durchaus

der Bildung von Propionsäure aus Propylalkohol entspricht, wenn man für diesen Fall die gewöhnliche Formel des Propylenglycols dahin abändert, daß dasselbe als monaffiner

Alkohol mit dem näheren Radicale $\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_6 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \left\{ \Theta \right.$ erscheint :

Die Resultate meiner in vorstehenden Mittheilungen beschriebenen synthetischen Versuche rechtfertigen die aufgestellte Milchsäureformel auf das Allerbestimmteste. Ich habe nachgewiesen, daß das aus dem Aethylenmonhydratchlorür dargestellte Aethylenmonhydratcyanür, wie die Cyanüre monaffiner Alkoholradicale überhaupt, durch Kochen mit Alkalien unter Ammoniakentwicklung in eine Säure übergeht, welche mit der Milchsäure isomer und mit der von Liebig in der Fleischflüssigkeit zuerst entdeckten Paramilchsäure, so weit sie untersucht werden konnte, identisch ist. Die neu dargestellte Cyanverbindung enthält aber, wie das erste Chlorür des Glycols, unzweifelhaft noch das Radical Aethylen, welches zu seinem halben chemischen Wirkungswerthe im Sinne des Wassertypus neutralisirt ist und sich so, wegen des noch unbefriedigten einfachen Aequivalenzwerthes, wie ein monaffineres Alkoholradical verhalten kann :

Bei der Umsetzung des Cyanäthyls zu Propionsäure tritt das Alkoholradical unverändert in das Radical derselben ein; die Anschauung, das Gleiche geschehe auch mit dem Aethy-

lenmonhydrat, ist also sicher eine vollberechtigte, so lange nicht das Gegentheil dargethan wird :

Wie man die Propionsäure wohl als Aethylcarbonsäure oder Aethylameisensäure bezeichnet, so sind die Namen *Aethylenmonhydratcarbonsäure* oder *Aethylenmonhydratameisensäure* auf die Paramilchsäure anwendbar.

Auf fast vollkommen analogen Wegen bin ich von dem Aldehyd aus zur gewöhnlichen Milchsäure gelangt. Ist es gerechtfertigt, in denjenigen Derivaten desselben, welche mit Aethylenverbindungen isomer sind, das Radical Aethyliden C_2H_4 , welches dem Aethylen metamer ist, anzunehmen, so wird auch für die gewöhnliche Milchsäure dieselbe Constitutionsformel wie für die Paramilchsäure zu beanspruchen sein, immer mit dem Vorbehalt, in ersterer unter dem Radical C_2H_4 Aethyliden und nicht Aethylen verstehen zu wollen. Die gewöhnliche Milchsäure wird also nach der oben angewendeten Art der Nomenclatur als *Aethylidenmonhydratcarbonsäure* oder *Aethylidenmonhydratameisensäure* anzusprechen sein. Ich werde in Folgendem vorläufig die kürzeren Namen *Aethylenmilchsäure* und *Aethylidenmilchsäure* gebrauchen.

Ich gebe ausdrücklich zu, dafs durch den Nachweis des angedeuteten inneren Unterschiedes beider Milchsäuremodifikationen ihre Isomerie noch nicht vollkommen aufgeklärt ist, aber gewifs ist sie dadurch der Aufhellung näher gerückt : mit der Erkenntnifs der Metamerie der vorläufig als Isomere angenommenen Radicale Aethylen und Aethyliden ist jetzt zugleich auch die der Milchsäuremodifikationen begriffen. Eine

solche engere Begrenzung unverstandener Thatsachen ist aber an sich schon ein Schritt zu wissenschaftlicher Erkenntniss.

Es wird mir eingeworfen werden, dafs es unnöthig sei, die gewöhnliche Milchsäure durch dieselbe Formel zu bezeichnen, welche der Paramilchsäure ertheilt worden ist, indem schon früher für beide verschiedene Schreibweisen vorgeschlagen worden sind, die nicht dunkel lassen, welche von ihnen gemeint sein soll. Ich werde späterhin zu zeigen haben, wie auch jetzt schon in gewissem Grade eine besondere Bezeichnung der Aethylidenmilchsäure innerhalb meiner Formel möglich ist, vorläufig indessen die hauptsächlichsten, von anderen Forschern vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen einer kurzen kritischen Besprechung unterwerfen.

Verschiedene rationelle Ausdrücke für die beiden Milchsäuremodificationen sind vor einigen Jahren in Städeler's *Milchsäureformeln* gegeben worden. Dieselben gründen sich auf die von Strecker *) zuerst ausgesprochene Ansicht, die Milchsäure könne als ein Paarungsproduct von Ameisensäure mit Aldehyd angesehen werden. Strecker selbst hat meines Wissens diese Anschauung nicht weiter ausgeführt, wogegen sie neuerdings von Städeler **) zur Erklärung der wichtigsten Verhältnisse der Milchsäure angewandt worden ist. Städeler drückt die Constitution derselben durch die Formel

und die der Paramilchsäure durch

aus. Abgesehen von letzterer Formel, welcher alle thatsächlichen Stützen fehlen, reicht auch die erstere nach den

*) Diese Annalen LXXV, 27.

**) Diese Annalen CXI, 325.

Resultaten neuerer Arbeiten nicht mehr zur Erklärung aller Metamorphosen, deren die Milchsäure fähig ist, aus.

Der erste Grund, welchen ich gegen die Schreibweise Städeler's anzuführen habe, ist ein rein theoretischer, von welchem ich gern zugebe, daß sein Werth ein relativer, von dem persönlichen Standpunkte abhängiger ist; 'ich würde ihn gegen alle ähnlichen Paarungsformeln überhaupt geltend machen. Solchen Bezeichnungen fehlt nämlich der Character der nothwendigen Einheit des Moleculs; es erscheint nach ihnen das Factum des doch immerhin ziemlich intensiven Zusammenhaltens der beiden Paarlinge, einfacherer, aber je für sich allein existenzfähiger Molecule, eben nur als unerklärte und unerklärbare Thatsache. Es ist aus den Formeln keines der Paarlinge der Grund ihres Zusammenhaltens ersichtlich. Ihre Verbindungsfähigkeit fällt in Parallele mit der in sich äquivalent neutralisirter Salz molecule mit gleichfalls in sich abgeschlossenen Wassermoleculen in den Krystallmoleculen. Kann die neuere Chemie auch allerdings für die Addition von Wassermoleculen zu denen der Salze keinen eigentlichen Grund angeben, so hat sie sich doch einer Ausdehnung der bloßen unbegriffenen Anerkennung derartiger Thatsachen über die Grenzen des absolut Nothwendigen hinaus möglichst zu enthalten. In der Lehre von der Atomigkeit, oder besser von den Aequivalenzverhältnissen, oder wie andere wollen: Pollenz der Elementar- oder Radicalatome aber hat die Chemie in letzterer Zeit einen neuen Boden des Verständnisses der Thatsachen gewonnen, von welchem aus so viele der inneren Verhältnisse und äußereren Wirkungsfähigkeiten zusammengesetzter Körper begriffen und so manche bisher ungeahnte Beziehungen erkannt und thatsächlich nachgewiesen worden sind, daß es wenigstens vorläufig Hauptaufgabe der chemischen Wissenschaft ist, diese Principien so weit als irgend thunlich zur Erklärung chemischer Verhält-

nisse anzuwenden. In der Anerkennung dieser Aufgabe sind auch die Mehrzahl der heutigen Vertreter unserer Wissenschaft einig : die Anhänger der Typentheorie eben so gut wie Kolbe und seine Schüler suchen, mehr oder weniger vollbewußt, die Consequenzen dieser Anschauungsweise überall zu ziehen, daher auch die in den letzten Jahren an Zahl so geringe Vertretung und Unterstützung solcher Paarungsformeln.

Es ist indessen nicht dieser rein theoretische Grund allein, welchen ich gegen die Anwendung der Paarungstheorie auf die Formulirung der Milchsäure geltend machen wollte; ich selbst lege vielmehr das Hauptgewicht in der Kritik der Formeln Städeler's auf einige neuere Thatsachen, welche ohne Zwang mit ihnen nicht mehr vereinigt werden können. Es betrifft dies namentlich die leichte Vertretbarkeit des einen, durch Metalle im Allgemeinen nicht leicht substituierbaren Wasserstoffatoms durch negative Radicale. Es ist ohne Zweifel dasselbe, an dessen Stelle Städeler in den von Engelhardt und Maddrell*) und von Brüning**) untersuchten basischen Kupfer- und Zinnsalzen je das zweite Metalläquivalent annimmt : das vermeintlich extraradicale Wasserstoffatom des als Acetylwasserstoff aufgefaßten Aldehydes :

Innerhalb der Radicale Formyl und Acetyl dieses durch negative Atome vertretbare Wasserstoffatom zu suchen, wird Niemand unternehmen wollen, da solchem Vorgange die Analogieen fehlen würden.

*) Diese Annalen LXIII, 93 u. 97.

**) Ebendaselbst CIV, 191.

***) A. a. O. S. 325.

Die Benzoëmilchsäure sieht Städel er als durch Paarung von Benzoësäure mit Lactid (Acetyl-Formyl) entstanden an :

nicht wohl eine entsprechende Constitutionsformel kann aber der Milchbuttersäure von Wurtz *) und noch weniger der von mir untersuchten Acetylomilchsäure, wenn anders die Genesis dieser Körper auf ihre Formeln influiren soll, ertheilt werden. Letztere müßte vielmehr, da ihr Aether aus Milchsäureäther und Chloracetyl entsteht, durch den Ausdruck

bezeichnet, bei der Einwirkung von Chloracetyl also der Aldehyd als der metamorphosirte Paarling angesehen werden. Nun hat indessen Simpson **) nachgewiesen, daß Chloracetyl sich mit dem Aldehyd leicht direct verbindet :

Es ist mir nicht verständlich, warum derselbe Vorgang nicht auch in unserem Falle stattfinden soll. Man kann freilich einwenden, daß der Aldehyd schon an Ameisensäure gebunden, seine Fähigkeit, mit anderen Moleculen sich zu vereinigen, aber erschöpft sei. Freilich muß dann weiter gefragt werden, warum bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Milchsäure nicht eine Zersetzung letzterer stattfindet. Die Verbindung von Aldehyd mit Acetylchlorür läßt sich sehr leicht bewerkstelligen, während einbasische Säuren, wie Geuther ***) für die Essigsäure bestimmt nachwies, überhaupt nicht auf Aldehyd einzuwirken scheinen, woraus doch

*) Diese Annalen CXII, 235.

**) Ebendasselbst CIX, 156.

***) Ebendasselbst CVI, 249.

unzweifelhaft auf geringere Affinität derselben zum Aldehyd, als die des Chloracetyles ist, geschlossen werden muß.

Einen noch triftigeren Grund gegen die Paarungsformeln bieten aber Entstehung und Verhalten des von A. Wurtz *) entdeckten Lactyldichlorides, welches aus Milchsäure und Phosphorsuperchlorid nach der Gleichung :

gebildet wird. Das entstandene Chlorür müßte nach den Paarungsformeln durch

ausgedrückt werden, also eine Verbindung von Chlorformyl mit dem Chloraceten von Harnitz-Harnitzky **) sein. Halten wir fest, daß bei dieser Reaction durch das eine der beiden Phosphorpentachloridmolecule das Aldehydmolecul der Milchsäure umgewandelt wird, so fällt sofort der Widerspruch in's Auge, in welchem obige Reaction zu dem sonstigen Verhalten des Phosphorpentachlorides zum Aldehyd steht. Das Product einer solchen Metamorphose ist in der That das Aethylidendichlorür :

Nach dieser Erfahrung sollte man vermuthen, der Vorgang zwischen Fünffach-Chlorphosphor und Milchsäure sollte vielmehr nach der Gleichung

stattfinden, das Product also durch die Paarungsformel

ausgedrückt werden.

Vorausgesetzt nun auch, es sei die Bildung des Lactyldichlorürs aus der fraglichen Milchsäureformel noch ohne

*) Diese Annalen CVII, 194.

**) Ebendasselbst CXI, 192.

entschieden gewaltsame Interpretation erklärbar, so widerspricht weiter diesem Ausdrucke

das Verhalten unseres Körpers zu Wasser durchaus. Harnitz-Harnitzky zeigte, daß das Chloraceten in Berührung mit Wasser schnell in Aldehyd und Salzsäure zersetzt wird :

Daß das hypothetische Formylchlorür durch Wasser noch leichter eine Umsetzung in Ameisensäure und Chlorwasserstoff erfahren müßte, liegt nach dem Verhalten der Chlorverbindungen aller Säureradiale auf der Hand. Aus alledem aber ist für unseren Fall der Schlufs zu ziehen, daß aus Lactyl-dichlorür und Wasser die Milchsäure in kurzer Zeit regenerirt werden sollte :

In Wahrheit aber wird nur das eine Chloratom durch HO wieder vertreten, das andere bleibt vorläufig in dem Molecule unverändert zurück; es entsteht anstatt der Milchsäure Monochlorpropionsäure und anstatt zweier Chlorwasserstoffmolecule wird nur ein einziges ausgeschieden.

Es könnten derartige Beispiele von anderem Verhalten der Milchsäure, als nach der Formel vorausgesetzt werden sollte, noch mehrere angeführt werden. Da indessen solche neue Einwürfe wesentlich auf die schon angeführten analogen Widersprüche hinauslaufen würden, erwähne ich zum Schlusse nur noch, daß die Formel Städeler's die Beziehungen der Milchsäure zur Propionsäure *nicht* erkennen läßt :

Indem ich mich jetzt zu Kolbe's *Milchsäureformel* *) wende, schicke ich voraus, daß dieselbe meiner Meinung nach die Fähigkeit, die abnormen Verhältnisse der Milchsäure im Vergleich zur Natur der gewöhnlichen einbasischen Säuren möglichst gleichmäÙig und umfassend zu erklären, in höherem Maße besitzt, als alle anderen bisher vorgeschlagenen Bezeichnungsweisen. Ich selbst schliesse mich ihr in so fern an, als ich die Milchsäure als einbasische Säure ansehe und ihr unter dieser Voraussetzung anzunehmendes Radical in Carbonyl und ein positives Alkoholradical auflöse, wodurch sie bei deutlicher Verschiedenheit doch in augenfällige Analogie zur Propionsäure tritt.

Während Städelers Formel ihre Stütze namentlich in den sogenannten basischen Salzen der Milchsäure hat und auch zur Erklärung der Natur des Dinatriumlactates vollkommen ausreichen würde, dagegen an den negative Atome enthaltenden Derivaten scheitert und die nahe Beziehung zur Propionsäure nicht ausdrückt, so liegt umgekehrt die Hauptstärke der Bezeichnungsweise Kolbe's gerade in dem auffälligen Zusammenhange mit der Propionsäureformel und in der Erklärung der Natur des s. g. Lactyldichlorürs, so wie des von Wurtz entdeckten, zwei Atome Aethyl enthaltenden Milchsäureäthers. Dagegen formulirt Kolbe die basischen Salze von Engelhardt und Maddrell und Brüning gar nicht, sondern übergeht dieselben mit der an sich gewiß richtigen Bemerkung, daß Zinn- und Wismuthsalze am Wenigsten zur Ermittlung der Basicität einer Säure geeignet seien. Seitdem sind aber neue Metallderivate der Milchsäure entdeckt, deren Natur schwer mit Kolbe's Formel vereinbar sein dürfte.

*) Diese Annalen CXIII, 223.

Wenn Kolbe die Milchsäure als Oxypropionsäure, d. h. Propionsäure, in welcher das dem Carbonyl verbundene Aethyl durch Oxyäthyl (Aethyl, in welchem anstatt eines Atomes Wasserstoff Wasserstoffsuperoxyd oder ein diesem isomerer Körper sich befindet) vertreten ist, ansieht :

so muß dem von Wurtz und Friedel *) durch die Einwirkung von Kalium auf Milchsäureäther dargestellten Körper die Formel

der von mir **) entdeckten, vorläufig „Dinatriumlactat“ genannten Verbindung der Ausdruck

ertheilt werden. Dagegen indessen ist Einiges einzuwenden. Kommt auch dem Natriumsuperoxyd vielleicht in der That die Formel NaO_2 zu, so kennen wir doch kein Superoxyd des Kaliums von dieser Zusammensetzung. Letzteres ist vielmehr immer als KO_3 angesehen worden, bis ganz neuerlich Harcourt ***) es für KO_4 erklärte. Es müßte also der Körper KO_2 in dem Kaliummilchsäureäther ein bisher noch nicht beobachtetes Radical sein; damit aber ist die Annahme desselben eine rein hypothetische, welche, wenn sie umgangen werden kann, auch umgangen werden sollte, vorausgesetzt, daß sie nicht durch experimentelle Beweise anderer Art gestützt wird.

Läßt man indessen vorläufig diesen Einwand unberücksichtigt und obige Formeln als an sich plausibel gelten, so sind sie doch auch von anderer Seite her angreifbar.

*) Diese Annalen CXIX, 371.

**) Ebendasselbst CXXV, 49.

***) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. IV, 665.

Die Einführung eines zweiten Atomes Natrium für Wasserstoff in das Natriumlactat, wie auch die Darstellung des Kaliummilchsäureäthers beruhen auf einer einfachen Substitution von Wasserstoff durch die Alkalimetalle, nach Kolbe's Formel jedenfalls innerhalb des Radicales HO_2 . So weit wir das chemische Verhalten der Superoxyde der Alkalimetalle indessen kennen, sollten dabei ganz andere Vorgänge erwartet werden; eine Bildung von solchen Superoxyden aus Wasserstoffsuperoxyd unter Elimination von Wasserstoff ist vorläufig undenkbar; viel eher sollte die Vermuthung Raum gewinnen, dafs hierbei sich zunächst Hydrate bilden würden, vielleicht unter totaler Zersetzung des Milchsäuremolecules. Dabei mufste, wenigstens in dem von mir angestellten Versuche, ziemlich starke Hitze zur Bildung des Natriumderivats angewendet werden, ohne dafs eine Auflösung des Moleculs eingetreten wäre.

Aehnliche Einwendungen lassen sich betreffs der Einwirkung von Chloracetyl auf Milchsäureäther erheben. In der Acetylmilchsäure müfste nach Kolbe Aethyl enthalten sein, dessen eines Wasserstoffatom durch Acetylsuperoxyd vertreten wäre :

Auch dafür scheint mir der Aether und auch die Säure selbst bei hoher Temperatur viel zu beständig zu sein; letztere ist sogar weit beständiger als die Milchsäure selbst, denn sie erträgt Temperaturen bis zu 200° ohne Zersetzung. Ferner kommt dabei in Betracht, dafs wir in der Benzoëmilchsäure, Buttermilchsäure und Acetylmilchsäure drei Säuren haben würden, welche trotz analogen Verhaltens von verschiedener Constitution wären :

Ich vermuthe indessen, daß Kolbe selbst seine im Jahre 1860 aufgestellte Buttermilchsäureformel nicht mehr aufrecht erhalten wird, da die von ihm damals ausgesprochene Ueberzeugung, dieselbe werde beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Propionsäure und Oxybuttersäure zerfallen *), sich nicht bestätigt hat. Wurtz **) hat vielmehr nachgewiesen, daß sie, analog der Benzoëmilchsäure, in Milchsäure und Buttersäure umgewandelt wird. Dennoch kann man der Buttermilchsäure keinen der Benzoëmilchsäure entsprechenden Formelausdruck ertheilen :

da dieser mit ihrer Entstehungsweise nicht vereinbar wäre. Sie muß vielmehr in Analogie zur Acetylmilchsäure treten :

indem sie ihrer Synthese zufolge eine Chlorpropionsäure ist, deren Chloratom durch den im Kaliumbutyrat mit dem Metall verbunden gewesenen Atomencomplex $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4$ ersetzt worden ist. Dadurch, daß die drei Säuren in analoger Weise zerfallen, ist übrigens auch eine entsprechende Constitution von vornherein bei allen angedeutet. Dieselbe wird vollkommen bewiesen sein, wenn es gelingt, die Benzomilchsäure und Acetylmilchsäure nach denselben Methoden darzustellen. Ich habe die betreffenden Versuche bereits begonnen und hoffe bald darüber berichten zu können. Daß das Benzoyl-

*) Diese Annalen CXIII, 234.

**) Ann. chim. phys. LIX, 179.

chlorür auf Milchsäureäther eben so einwirkt wie Acetylchlorür, habe ich schon beobachtet. Es entsteht dabei neben Chlorwasserstoff ein bei etwa 280° unzersetzt siedender Aether — jedenfalls *Benzoylmilchsäureäther*. Ist die Kolbe'sche Formel richtig, so muß dieser das Aethylderivat einer der Benzomilchsäure von Strecker isomeren aber nicht identischen Säure sein — im umgekehrten Falle tritt die Benzomilchsäure zur Acetylmilchsäure in die entschiedenste Uebereinstimmung. Vorläufig werde ich weiter unten den Beweis zu liefern haben, daß die Uebereinstimmung in der Constitution der drei genannten Säuren durchaus nicht in Widerspruch zu ihren Entstehungsweisen tritt, wenn man die von mir angewendete Formel gelten läßt.

Ein hier noch zu erwähnender Mangel der Formel Kolbe's ist der, daß dieselbe die Beziehungen der Milchsäure zum Aldehyd, namentlich den in vorstehender Abhandlung beschriebenen Weg ihrer Entstehung aus diesem Körper, nicht deutlich erkennen läßt, wenigstens so weit die Formeln der betreffenden Körper meines Wissens von Kolbe publicirt worden sind. Der Sinn der Bezeichnungsweise Städelers dagegen culminirt in diesem Verhältniß und darin gerade liegt ihr unleugbarer früherer Werth und ihre fortdauernde historische Bedeutung. Kolbe *) schreibt die Formel des Aethylalkohols

die des Aldehydes dagegen

Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff geht, wie

*) Diese Annalen CXIII, 303.

neuerdings *) nachgewiesen wurde, der Aldehyd in Alkohol über :

Bei der Synthese der Milchsäure dagegen müßte durch Aufnahme von einem Atom Wasserstoff, dem nicht durch Metalle ersetzbaren der Ameisensäure, Oxyäthyl gebildet werden :

In beiden Fällen müßte also eine totale Umlagerung des Sauerstoffes stattfinden, die aber für jeden Fall eine durchaus verschiedene wäre. Mir scheinen diese Vorgänge so complicirter Natur, daß man eine einfachere Ansicht, wenn sie gefunden werden kann, vorziehen sollte. Meiner Meinung nach liegt dieselbe in der Annahme, daß der Aldehyd überhaupt nicht Acetylwasserstoff, sondern das Oxyd des Aethylidens ist. Lieben **) hat, aus dem Bedürfnisse nach einer für alle Metamorphosen des Aldehydes passenden rationellen Formel desselben, den Ausdruck

vorgeschlagen, den man auch

schreiben, oder in

auflösen könnte. In der That scheinen mir darin alle Beziehungen des Aldehydes gleichmäÙig deutlich ausgesprochen

*) Wurtz, diese Annalen CXXIII, 140.

**) Diese Annalen Suppl. I, 114.

zu sein. Das Sauerstoffatom wird hier extraradical gedacht und es kann so bei allen Umwandlungen, durch welche es nicht überhaupt eliminirt wird, seine Stelle behalten. Dafs es *dieses* Sauerstoffatom gerade sei, welches sich bei der Oxydation zu Essigsäure im Carbonyl vorfindet, ist ja eine durchaus unbewiesene Annahme.

Ehe ich die Discussion der wichtigsten in neuerer Zeit veröffentlichten Ansichten über die Constitution der Milchsäure verlasse, habe ich noch mit einigen Worten der Formel von Wurtz zu gedenken. Dieselbe beschränkt sich darauf, die zweiatomige Natur des gesammten Milchsäuremolecules, d. h. die Existenz zweier extraradicaler Wasserstoff- und Sauerstoffatome zum Ausdrucke zu bringen. Sicherlich ist sie, wenn eben nichts Anderes damit ausgedrückt werden soll, vollkommen ausreichend; sie bedarf der hypothetischen Annahme eines neuen Radicales *Oxyäthyl* nicht; die wichtigsten Metamorphosen, auch diejenigen, welche beide extraradicalen Wasserstoff- und Sauerstoffatome betreffen, bleiben in Analogie zu den Umsetzungen der dem Typus Wasser untergeordneten Molecule überhaupt. Seitdem Wurtz die Milchsäure nicht mehr als zweibasische bezeichnet, sondern sie als zweiatomig-einbasische ansieht, ist auch der Opposition Kolbe's gegen die Bezeichnungsweise von Wurtz die Spitze genommen. Dennoch bleibt immerhin eine bedeutende Differenz unausgeglichen: von dem die Monobasicität der Milchsäure betonenden Standpunkte kann der Wurtz'schen Formel

der Einwurf gemacht werden, dafs sie diese Monobasicität nicht ohne Weiteres erkennen läfst, auch dann nicht, wenn Wurtz, die Anordnung seiner Formel etwas verändernd, sie

schreibt. Eben so bleibt es dunkel, warum sich das eine Wasserstoffatom des Milchsäuremolecules als vorwiegend negatives verhält, woher die Existenz zweier isomerer aber verschiedener Monäthylderivate und zweier eben solcher Monamine stammt, warum das Lactyldichlorür mit Wasser Chloropropionsäure und nicht Milchsäure entstehen läßt u. s. w.

Die von mir vorgeschlagene Formel der Milchsäure stimmt nun in so fern mit der Anschauungsweise von Wurtz wesentlich überein, als sie die zweiatomige Natur der Milchsäure, d. h. die Existenz *zweier* extraradicaler Wasserstoff- und Sauerstoffatome mit aller Schärfe zum Ausdruck bringt, sie geht über die Bezeichnungsweise von Wurtz hinaus, indem in ihr die verschiedene Natur der beiden Wasserstoffatome — die zweifache Natur der Milchsäure, wie ich es oben nannte, augenfällig sichtbar wird :

Das Wesentliche meiner, in ihr ausgedrückten Anschauung ist also Folgendes :

Wie andere einbasische Säuren enthält die Milchsäure zwei nähere Radicale : das anscheinend in allen, nur aus den vorzugsweise als „organischen“ bezeichneten Elementen bestehenden organischen Säuren die negative Natur bedingende diaffine Radical Carbonyl CΘ und ein monaffines Alkoholradical. Durch dieses relativ-positive Alkoholradical wird der gesammte negative chemische Wirkungswerth des Carbonyls zur Hälfte neutralisirt; die andere Hälfte desselben,

d. h. noch ein negativer Aequivalenzwerth, bleibt ferner wirksam und findet seine äquivalente Sättigung im Sinne des Wassertypus, wodurch dem damit verbundenen Wasserstoffatom der positive Character, d. h. die vorwiegend leichte Substituierbarkeit durch positive Radicale, verliehen wird. Während dieses Alkoholradical in den gewöhnlichen einbasischen Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff an sich ein monaffines, also mit seiner ganzen chemischen Wirkungsfähigkeit durch die Hälfte des negativen Wirkungswerthes des Carbonyls gebundenes ist, so enthalten die einbasischen s. g. Oxysäuren polyaffine, die Milchsäure mit ihren Homologen und Analogen speciell diaffine fernere Alkoholradicale, welche dadurch zu den monaffinen, näheren, werden, daß ihr nicht durch die Verbindung mit einer negativen Pollenz des Carbonyls neutralisirter positiver Aequivalenzwerth auf andere Weise (in den Milchsäuren im Sinne des Wassertypus) zu äquivalenter Neutralisation gelangt. Durch die Vereinigung des betreffenden Wasserstoffatoms mit dem positiven Alkoholradicale wird ersterem selbst relativ negative Natur, d. h. leichtere und energischere Substituierbarkeit durch negative als durch positive Radicale verliehen.

Auf diese Weise entsprechen die Milchsäuren auch in ihren Formeln den einbasischen Säuren, unterscheiden sich aber auch gleichzeitig von ihnen :

Wir können die Milchsäureformel indessen auch anders schreiben, ohne den Sinn ihrer inneren Constitution dadurch zu ändern. Werden z. B. nur das dem diaffinen Alkoholradicale C_2H_4 associirte Wasserstoff- und Sauerstoffatom irgend welcher Substitution unterworfen, so verhält sich die Milch-

säure in diesem Falle wie ein monaffiner Alkohol. Den bequemsten Ausdruck für derartige Metamorphosen liefert die Formel

Die Milchsäure, gleichzeitig als einbasische Säure und einsäurige Basis aufgefaßt, würde dagegen den beide Seiten ihrer Natur gleichwerthig zur Darstellung bringenden Ausdruck

verlangen, welcher auch in

umgeschrieben werden könnte.

Ich muß hier mit einigen Worten meine Ansichten über Zulässigkeit oder Unzulässigkeit mehrerer rationeller Formeln für einen und denselben Körper aussprechen. Derartige Formelunterschiede werden von vielen Chemikern auf das Entschiedenste verworfen, am Heftigsten aber von Kolbe bekämpft. Dieser rügt z. B. *), daß Wurtz dem Chlorpropionsäureäther die beiden Formeln

ertheilt, um die gleichzeitigen Relationen desselben zur Milchsäure und Propionsäure zum Ausdrucke zu bringen. Jene beiden Formeln mit ihren total verschiedenen Radicalen können allerdings nur als Ausdruck verschiedener

*) Diese Annalen CXIII, 225 u. 226.

Constitution gelten; ein und derselbe Körper aber kann, wie Kolbè gewifs richtig bemerkt, nur *eine* Constitution haben, seine Elemente können nur auf eine einzige Art und Weise zu molecularer Gesamtheit vereinigt sein. Die oben von mir gegebenen Milchsäureformeln bezeichnen aber nicht verschiedene, sondern eine und dieselbe *Art* der Vereinigung aller im Milchsäuremolecul zu molecularer Existenz gelangender Bestandtheile; die Radicale sind in ihnen allen dieselben, die *Art* ihrer gegenseitigen Sättigung bleibt sich ebenfalls gleich, nur in der *Reihenfolge* wird gewechselt. Ein solcher Wechsel in der Reihenfolge wird aber immer gerechtfertigt bleiben, selbst wenn wir wirklich die *räumliche Lagerung* der Atome in einer Verbindung je kennen lernen sollten, weil unsere Formeln höchstens *Bilder des Körpers, in einer Ebene entworfen*, sein können. Will man aber die sichtbaren Eigenschaften eines Körpers allseitig darstellen, so gehören dazu *mehrere, von verschiedenen Standpunkten aufgenommene Bilder*. So weit chemische Formeln nur solche von verschiedenen Seiten aufgenommene Bilder ein und desselben chemischen Körpers sind, d. h. dieselben näheren Bestandtheile nur in verschiedener *Reihenfolge*, nicht nach verschiedener *Art* des gegenseitigen Verbundenseins vereinigt zeigen, so lange kann, meiner Ansicht nach, das rigoroseste chemische Gewissen dagegen nichts einwenden.

Wurtz und die Anhänger der Typentheorie werden gegen diese Verschiedenheit meiner Formeln principiell von vorn herein nichts einzuwenden haben; auch von dem Standpunkte Kolbe's ist dieselbe gerechtfertigt, denn sie ist nicht bedenklicher, als wenn man die Ameisensäure in den Ausdrücken

schreiben würde. Will man das Entstehen der Ameisensäure aus Kohlensäure nach den von Kolbe entwickelten Grund-

sätzen scharf ausdrücken, so würde die letzte Formel die richtigere sein, da hier allein das intraradical Wasserstoffatom wirklich die Stelle des substituirten Sauerstoffäquivalentes einnimmt. Kolbe sagt ausdrücklich selbst darüber *): „Wie schon Bd. CI, S. 263 bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und namentlich die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituierenden positiven Elemente . . . u. s. w. . . . zur Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen.“

Ich werde es aus demselben Grunde in dem nun vorzunehmenden Nachweise, dafs mit Hülfe meiner Anschauung über die Constitution der Milchsäure alle Metamorphosen und Derivate derselben gleich naturgemäfs abgeleitet und erklärt werden können, den Gebrauch verschiedener Gestalten meiner Milchsäureformel nicht ängstlich vermeiden.

1) *Benzomilchsäure, Butyromilchsäure und Acetylomilchsäure.* — Die hauptsächlichsten Methoden, um die sogenannten zusammengesetzten Aether, d. h. Verbindungen von Alkoholradical und Säureradical mit Sauerstoff, darzustellen sind,

- a) Erhitzen der betreffenden Säure mit dem Alkohol;
- b) Einwirkung des Säurechlorürs auf den Alkohol,
- c) oder der Halogenverbindung des Alkoholradicales auf ein Salz der Säure;
- d) Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Säure und Alkohol;
- e) Destillation eines Salzes der betreffenden Alkoholschwefelsäure mit einem solchen der zu ätherificirenden Säure.

Letztere beiden Methoden lassen sich zum Theil auf einander, zum Theil auf den Fall c) ohne Zweifel zurückführen.

*) Diese Annalen CXIII, 300.

Wenn nun Benzomilchsäure beim Erhitzen von Benzoësäure mit Milchsäure, Acetylmilchsäureäther beim Zusammentreffen von Acetylchlorür mit Milchsäureäther, Buttermilchsäureäther durch die Einwirkung von Chlorpropionsäureäther auf Kaliumbutyrat entstehen, so entsprechen diese drei Vorgänge durchaus den ätherbildenden Methoden a, b und c, wenn die Milchsäure in der That nicht nur einbasische Säure, sondern gleichzeitig auch einsäuriger Alkohol ist. Als solcher verhält sie sich aber hier offenbar, denn nicht das salzbildende, dem Carbonyl direct vergesellschaftete Wasserstoffatom, sondern das mit dem positiven Radicale C_2H_4 , Aethyliden verbundene, wird durch die Säureradiale vertreten. Danach erhalten wir folgende genetische Gleichungen, denen ich einfachste entsprechende, gewissermaßen typische Ausdrücke beifüge :

Danach könnten die drei Säuren auch durch folgende Formeln bezeichnet werden :

Es erscheint also in allen das monaffine Säureradical für das mit dem positiven Alkoholradicale direct vereinigte, also negative Wasserstoffatom eingetreten. Auch die Zersetzbarkeit dieser drei substituirten Milchsäuren durch Wasser und Alkalilaugen harmonirt mit dieser Anschauung vollkommen, indem alle zusammengesetzte Aether durch dieselben Agentien in Alkohol und Säure wieder zerlegt werden. In unserem Falle wird naturgemäfs an der Stelle des Alkohols die Milchsäure in ihrer theilweisen Natur eines solchen regenerirt werden.

2) *Lactylchlorid und Chloromilchsäure.* — Durch die gleichartige Einwirkung des Phosphorpentachlorürs auf Säuren wie auf Alkohole erklärt sich die Reaction dieses Körpers auf Milchsäure, also die Bildung eines zwei Chloratome, welche an der Stelle je eines Wasserstoff- und Sauerstoffatoms stehen, enthaltenden Derivates, vollständig.

Die beiden Vorgänge

verbinden sich zu dem einen :

Das chemische Verhalten des Wurtz'schen Lactylchlorides unterstützt diese Anschauung vollkommen. Während sich die Chlorverbindungen der Säureradicalen mit Wasser unter Bildung der Säure, mit Alkoholen unter der ihres Aethers umsetzen, werden die Alkoholradicalchlorüre von Wasser und

Säuren unter gewöhnlichen Umständen nicht verändert. Das Lactyldichlorür wird nach unserer Grundvoraussetzung abermals diese beiden Charactere vereinigen müssen. Das dem negativen Radicale Carbonyl direct vereinigte Chloratom kann nicht so innig gebunden sein, als das dem positiven Radicale C_2H_1 zunächst verbundene. Ersteres wird in der That beim Hinzutreten von Wasser oder Alkohol zu dem Molecule sofort durch HO oder C_2H_5O substituirt, während das letztere vorläufig an seiner Stelle bleibt. So entstehen Chloromilchsäure und der Aether derselben :

Alle Halogenverbindungen der Alkoholradicale dagegen werden durch stark positive Elemente enthaltende Molecule ohne Schwierigkeit umgewandelt. Wie z. B. aus Chloräthyl durch Kaliumhydrat unter Bildung von Chlorkalium der Alkohol regenerirt wird :

Kaliumalkoholat dagegen Anlaß zur Bildung des Diäthyl-oxides Veranlassung giebt :

so werden durch ganz analoge Processe aus der Chloromilchsäure und ihrem Aether Milchsäure oder die entsprechenden Verbindungen der äthylisirten Milchsäure gebildet :

und

u. s. w.

Während ich auf die Entstehung des Alanins aus der Chloromilchsäure später zurückkommen werde, glaube ich es hier am Platze, der Ueberführung der Propionsäure in Milchsäure mit einigen Worten zu gedenken. Es folgt aus dem Früheren die Annahme, dafs bei der Substitution eines Wasserstoffatoms im Radicale Aethyl durch Chlor, das gleichfalls monaffine nähere Radical Aethylidenmonochlorür $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{array}$ gebildet werden mufs, in welchem der Kohlenwasserstoffrest die Functionen eines diaffinen positiven Radicales erhält. Dafs Aethylverbindungen bei dieser Substitution in Aethylidenverbindungen übergehen, geht auch aus dem von Beilstein *) geführten Nachweise der Identität des Monochloräthylchlorürs mit dem aus Aldehyd dargestellten Aethylidenchlorür hervor. Aufser dieser weisen ja noch zahlreiche andere Thatsachen darauf hin, dafs bei der Vertretung von Wasserstoff durch negative Atome der Aequivalenzwerth des restirenden Kohlenwasserstoffradicales um eben so viele Einheiten zunimmt, als Wasserstoffatome unter derartiger Vertretung eliminirt werden. Die alte Definition von dem Wesen der Substitution, dafs bei äquivalenter Ersetzung des Wasserstoffes durch andere Elemente der allgemeine Character der Verbindung nicht verändert werde, kann gegenüber der Entwicklung unserer Wissenschaft in neuerer Zeit nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es hat sich vielfach gezeigt und

*) Diese Annalen CXIII, 110.

wird sich sicher immer allgemeiner herausstellen, dafs bei Substitutionen der Character des Molecules sich immer gerade um so viel ändert, als das substituierende Element, hier das Chloratom, auch in anderen Fällen seiner Existenz innerhalb eines Molecules andere chemische Eigenschaften als ein Wasserstoffatom zeigt; es verhält sich die Propionsäure zur Chlorpropionsäure sicherlich nicht anders als Aethylwasserstoff zum Aethylchlorür; die Chlorpropionsäure nimmt zur Milchsäure dieselbe Stellung ein, wie das Chloräthyl zum Aethylalkohol. Die Formeln

sind Ausdruck derselben Constitution, — unterscheiden sich nicht weiter von einander, als dafs in ersterer nur der gleichbleibende Gesamtwirkungswerth des Radicales, in letzterer ausserdem aber auch noch die innere Gliederung, welche sich in den mannigfachsten factischen Vorgängen kund giebt, zu einem Ausdruck gelangt, welcher diese Vorgänge in Uebereinstimmung mit der jetzt herrschenden chemischen Anschauung überhaupt bringt.

3) *Dinatriumlactat und Kaliummilchsäureäther*. — Alkohole nehmen, wiewohl weit schwerer als Säuren, Alkalimetalle unter Wasserstoffentwicklung auf. Die dabei entstehenden Metallalkoholate aber sind höchst unbeständig: mit Wasser zerfallen sie sofort in den Alkohol und das betreffende Alkalimetallhydrat; mit den Halogenverbindungen der Alkoholradicale dagegen setzen sie sich leicht in Doppeläther und Haloïdsalze der Alkalimetalle um. Genau so, nach Entstehung wie nach ihren chemischen Eigenschaften, verhalten sich das Dinatriumlactat und die von Wurtz und Friedel*) aus

*) Diese Annalen CXIX, 371.

Milchsäureäther und Kalium gewonnene Verbindung $C_5H_9KO_3$. Früher schon habe ich mitgeteilt, daß das Dinatriumlactat beim Zusammentreffen mit Wasser unter Rückbildung von Natriumlactat sofort Natriumhydrat entstehen läßt :

Neuerdings habe ich beobachtet, daß der Kaliummilchsäureäther von Wurtz und Friedel sich mit Wasser in kurzer Zeit in Kaliumlactat und Alkohol zerlegt. Vor der Beendigung dieser Zersetzung ist indessen starke Causticität durch Reagenspapier und Zunge wahrnehmbar. Daraus folgt, daß die Zersetzung in folgenden zwei Stadien vor sich geht :

Beim Erhitzen beider betreffenden Verbindungen mit den Jodüren des Methyls und Aethyls entstehen entsprechende Derivate der Methylo- und Aethylmilchsäure. Wie

so hier :

4) *Aethylmilchsäure und ihre Analogen.* — Die beiden Entstehungsweisen dieser Säuren und ihrer Derivate sind in Vorstehendem (3 und 4) bereits besprochen worden; ich kann mich daher jetzt auf den Nachweis beschränken, daß die chemischen Eigenschaften dieser Säuren sich aus der empfohlenen Formel vollkommen verstehen lassen, also ihrerseits auch zur Begründung derselben wesentlich mit beitragen.

Wurtz gründete früher vorzugsweise auf die Existenz des Milchsäureäthers mit zwei Atomen Aethyl die Bekaupung der Bibasicität der Milchsäure, während Kolbe den nach Wurtz's Entdeckung scheinbar paradoxen Satz: es existire kein sogenannter neutraler, zwei Atome basisches Äthyl oxyd enthaltender Aether der Milchsäure, damit vollkommen begründete, daß er darauf aufmerksam machte, wie der s. g. neutrale Milchsäureäther nicht, wie die Aether aller zweibasischer Säuren es thun, durch Kochen mit Alkalien unter Eliminirung alles Aethyls in der Form von Alkohol vollkommen zersetzt wird. Das dabei entstehende Kaliumsalz der äthylisirten Milchsäure liefs Kolbe schliessen, dieselbe sei eine Propionsäure, in deren Aethyl ein Wasserstoffatom durch Oxyäthyl substituirt sei. Die äthylisirte Milchsäure ist also Oxyäthylpropionsäure:

Es kann in dieser Formel der Anschauung Kolbe's ein neuer Einwand gemacht werden: Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die äthylisirte Milchsäure bleibt nämlich nach

*) Wurtz und Friedel a. a. O.

ihr unverständlich. Butlerow *) hat gezeigt, daß durch Jodwasserstoff zunächst ein Atom Aethyl als Jodäthyl eliminiert wird, wobei gewöhnliche Milchsäure entsteht. Diese wird erst durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff zu Propionsäure reducirt. Wenn nun, nach Kolbe's Formel, das einfache Oxyäthyl der Milchsäure so leicht durch das genannte Reagens zu Aethyl reducirt wird, so sollte man denselben Vorgang auch für das dem Wasserstoff des Aethyls substituirte Oxyäthyl der äthylisirten Milchsäure erwarten, d. h. es sollte, wie Butlerow ursprünglich auch vermuthete, eine Milchsäure von um je vier Aequivalente höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entstehen :

während der Proceß in der That zuerst nach der Gleichung

verläuft. Erst durch drei Molecule HJ entsteht eine Säure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Nach meiner Anschauungsweise erscheint der Vorgang nichts weniger als auffallend :

Das positive Radical Aethyl, welches durch Alkalien nicht aus seiner Verbindung mit dem gleichfalls positiven Aethyliden ausgelöst werden kann, wird bei der Einwirkung des Jodwasserstoffes als Jodäthyl unter Substitution durch

*) Diese Annalen CXVIII, 325.

Wasserstoff eliminirt. Dafs die Affinität des Jods zu jenem Aethylatom stärker ist, als die des nicht nur mit Carbonyl, sondern gleichzeitig mit Aethyliden verbundenen Sauerstoff-atomes zum Wasserstoff des Jodwasserstoffes, scheint mir weder auffallend noch gar undenkbar zu sein, um so weniger, als sich eben dieses erste Stadium des Processes schon durch die Einwirkung eines einzigen Moleculs Jodwasserstoff vollendet.

Es möge mir gestattet sein, an diesem Orte das Princip der von mir befolgten Nomenclatur anzudeuten. Wurtz nennt die äthylisirte Milchsäure einfach Aethylmilchsäure und stellt sie damit in Analogie zur Aethylschwefelsäure, überhaupt zu den sauren Aethern der ächt zweibasischen Säuren. Es ist klar, dafs dieses Verfahren nach meiner, eben so wie nach Kolbe's Anschauung nicht statthaft sein kann. Ich habe deshalb dem Unterschiede von derartigen Verbindungen durch die leicht hörbare Einschiebung des O-Lautes Ausdruck zu geben versucht. Aus ähnlichen Gründen bezeichnete ich schon früher die acetylisirte Milchsäure als Acetylomilchsäure, um sie nicht in irgend welche Beziehungen zu den Doppelanhydriden der Säuren zu bringen u. s. w.; die Chlorpropionsäure endlich habe ich Chloromilchsäure genannt, da sie unter dem Namen Chlormilchsäure für ein einfaches Product der Substitution eines Wasserstoffatomes des Milchsäureradicales durch Chlor genommen werden könnte.

Das von Wurtz entdeckte Diäthylderivat der Milchsäure erscheint auch nach meiner Schreibweise nicht mehr als neutraler Milchsäureäther, den wir vielmehr in der von Strecker schon früher*) dargestellten Verbindung besitzen, es ist vielmehr der Aethyläther der Aethylmilchsäure, das *Aethyl-Aethylolactat* :

*) Diese Annalen LXXXI, 247.

Dafs dieser Aether mit Ammoniak kein den Amiden zweibasischer Säuren entsprechendes Diamid liefert, ist danach vollkommen verständlich, denn die Alkoholdoppeläther werden durch Ammoniak unseres Wissens nicht zersetzt. Das dem Aethyliden direct verbundene Aethylatom kann durch Ammoniak nicht entfernt werden. Wie aus dem Aethyl-Lactat Lactamid entsteht :

so liefert das Aethyl-Aethylolactat unter denselben Umständen Aethylolactamid *) :

5) *Lactamid und Alanin*. — Die eigenthümliche Natur der Milchsäure bethätigt sich ganz besonders augenfällig in der Existenz dieser beiden isomeren und doch in ihren Eigenschaften so sehr von einander abweichenden Amidderivate.

Wie Kolbe schon gezeigt hat, ist das Lactamid das eigentliche neutrale Amid der Milchsäure; nach Entstehung sowohl als nach seinen allgemeinen Eigenschaften steht es zur Milchsäure in demselben Verhältnisse, wie das Acetamid zur Essigsäure. Oben wurde seine genetische Gleichung bereits angeführt und daraus die Formel

*) Diese Annalen CXII, 234.

abgeleitet. Die chemische Indifferenz der Verbindung erklärt sich wie die aller Amide einbasischer Säuren durch den Umstand, daß der ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks substituierende Atomencomplex $\text{C}_2\text{H}_5\Theta_2$ durch den einen *negativen* Wirkungswerth des Carbonyls an den einen *positiven* Wirkungswerth des Stickstoffatoms gebunden ist — die beiden Gegensätze gleichen sich dadurch vollkommen aus: das Lactamid zeigt weder die Eigenschaften einer Säure noch die einer basischen Verbindung.

Ganz anders das *Alanin*. Dasselbe ist zweifellos als organische Säure zu betrachten, eben so zweifellos aber hat es auch die Natur eines basischen Amides, das mit den Alkoholaminbasen in Parallele zu stellen ist, denn es vereinigt sich wie diese und das Ammoniak mit den Säuremoleculen ohne Elimination von Wasser zu salzartigen Verbindungen.

Kolbe hat in seiner Alaninformel nur die erstere Eigenschaft zum Ausdruck gebracht:

das Alanin ist danach Amidopropionsäure. Die zweite Seite in der Natur dieses Körpers dagegen tritt durchaus nicht hervor.

Könnte man nun zwar auch nach jenem Ausdrucke das salzsaure und salpetersaure Alanin formuliren:

so fehlt diesen Formeln doch jede Analogie mit anderen ähnlichen Verbindungen.

Dafs nach meiner Anschauungsweise das Alanin einen Ausdruck erhalten mufs, der diese Doppelnatur als basisches Amid und Amidsäure gleichmäfsig zur Anschauung bringt, halte ich für eine ihrer Hauptstützen. Entstehung und Eigenschaften des Alanins führen auf die Formel :

Nach Kolbe *) entsteht es aus der Chloromilchsäure durch Einwirkung von Ammoniak wie andere basische Amide aus den Halogenverbindungen der Alkoholradicale :

Das Alaninmolecul hat die Eigenschaften *basischer* Amide, weil in ihm wie in diesen der ein Wasserstoffatom substituierende Atomencomplex $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ mit einem *positiven* Aequivalenzwerthe des Aethylidens dem Stickstoffatom vereinigt ist -- es ist aber zugleich auch eine *Säure*, weil das, dem Carbonyl direct vergesellschaftete, defshalb durch positive Radicale vertretbare Wasserstoffatom sich noch unverändert darin findet. Danach ist

*) Diese Annalen CXIII, 220.

und auch die Verbindungen des Alanins mit Salzen finden ihren rationellen Ausdruck in der Formel; so z. B. :

6) *Wasserfreie Milchsäure, Lactid und die Polymilchsäuren.* — Die s. g. wasserfreie Milchsäure von Pelouze verhält sich zur Milchsäure ihrer Zusammensetzung nach wie die Anhydride einbasischer Säuren zu diesen; sie bildet sich aber durch bloßes Erhitzen auf 130°, während die einbasischen Säureanhydride durchaus nicht durch Erwärmen der Säuren dargestellt werden können.

Im Lactid dagegen hat die Milchsäure ein zweites Anhydrid, welches zu ihr in demselben Verhältnisse steht, wie die Anhydride acht zweibasischer Säuren zu diesen. Seine Entstehungsweise stimmt mit diesem Verhältnisse überein; die Milchsäure aber ist eine einbasische und nicht eine zweibasische Säure.

Da ich gegenwärtig mit ausführlicherer Untersuchung der wasserfreien Milchsäure und ihrer Metamorphosen beschäftigt bin, so begnüge ich mich mit einer kurzen Andeutung ihrer vermuthlichen Constitution.

Betrachtet man sie einfach als Anhydrid der einbasischen Milchsäure, so würde sie die Formel

entsprechend dem Propionsäureanhydrid

erhalten. Dann aber bleibt ihre Entstehung ganz unerklärlich. Ich vermute, und glaube schon jetzt Bestätigungen für diese Vermuthung zu besitzen, daß sie vielmehr die Natur eines zusammengesetzten Aethers hat. Solche entstehen oft bei einfachem Erhitzen einer Säure und eines Alkohols unter Austritt von Wasser. Da wir oben gesehen haben, wie sich die Milchsäure bald als Säure, bald als Alkohol verhalten kann, je nachdem das mit dem Carboxyl oder das mit dem Aethyliden verbundene Wasserstoffatom substituirt wird, so hat die Annahme viel Wahrscheinlichkeit für sich, daß beim Erwärmen auf 130° ein Molecul Milchsäure als Alkohol sich mit einem anderen Molecul, welches als Säure wirkt, zu s. g. wasserfreier Milchsäure umsetzt :

Die bisher bekannten Eigenschaften der s. g. wasserfreien Milchsäure — ihre Unlöslichkeit in Wasser, doch allmälige Umsetzung mit diesem, namentlich beim Kochen und vorzugsweise bei der Gegenwart stark basischer Hydrate — widerstreiten dieser Anschauung durchaus in keinem Punkte, denn auch die zusammengesetzten Aether sind meist unlös-

lich in Wasser, setzen sich beim Erhitzen mit diesem in Alkohol und Säure um und werden durch kochende Alkalilösungen zerlegt. Ich hoffe bald thatsächliche Mittheilungen aus den Resultaten meiner betreffenden Arbeiten machen zu können und werde dann ausführlicher auf diese und andere Verhältnisse zurückkommen.

Auch die Entstehung des *Lactides* aus unserem s. g. Anhydrid wird dann seine Erklärung finden. Ich will vorläufig nur erwähnen, dafs man die Constitution desselben ohne Zweifel so wird auffassen müssen, dafs Aethyliden und Carbonyl noch wie in der Milchsäure selbst durch den Gegensatz je eines Aequivalenzwerthes beider diaffiner Radicale verbunden sind. Die beiden restirenden Wirkungswerthe, je einer in beiden Radicalen, erhalten ihre äquivalente Neutralisation durch den gemeinschaftlichen Gegensatz zu dem diaffinen Sauerstoffatome. Ein anschauliches Bild dieser Constitution gäbe die Formel

Auch die Besprechung der von Wurtz und Friedel entdeckten Polylactylverbindungen verschiebe ich bis dahin und bemerke hier nur, dafs die Entstehung des sogenannten Dilactyläthers, wenn derselbe, wie die Verfasser behaupten, wirklich der s. g. wasserfreien Milchsäure entspricht, meine Auffassung der Natur derselben entschieden unterstützt.

Um diese theoretischen Erörterungen nicht allzuweit auszudehnen, übergehe ich die Formulirung der Homologen und Analogen der Milchsäure. Es versteht sich von selbst, dafs für dieselben die vorstehend entwickelten Anschauungen anwendbar sein werden, und dafs jeder Chemiker diese Anwendung für jeden speciellen Fall selbst mit Leichtigkeit vor-

nehmen kann. Bezüglich der Formeln für die Derivate der Glycolsäure verweise ich auf die ausführlichen und reichhaltigen Untersuchungen von Heintz *) und die in diesen enthaltenen eingehenden theoretischen Erörterungen, welche zu ganz ähnlichen Ansichten über die Natur der betreffenden Körper gelangen, wie ich sie in Vorstehendem für die Milchsäure und ihre Derivate ausführlicher entwickelt habe.

Durch die von mir eingeschlagenen synthetischen Methoden sind, wie ich glaube, die Wege zur Gewinnung entsprechender, homologer wie analoger Verbindungen angedeutet. Ich lasse die allgemeine Anwendbarkeit derselben gegenwärtig prüfen und bin zum Theil auch selbst mit Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigt. Ich glaube, daß zu jeder der gewöhnlichen Milchsäure entsprechenden Säure eine isomere Parasäure wird dargestellt werden können. In der aromatischen Gruppe liegen derartige Verhältnisse zwischen Oxybenzoësäure und Salicylsäure, Mandelsäure und Kresotinsäure u. s. w. entschieden schon vor.

So wird z. B. der von Wurtz aus dem Butylenglycol gewonnenen Butolactinsäure eine Parabutolactinsäure entsprechen, welche beide nach der Formel

zusammengesetzt sein werden, nur mit dem Unterschiede, daß die eine von ihm Propylen, die andere „Propylen“ enthält. In der Acetonsäure **) kennen wir eine diesen

*) Vorzugsweise : Ueber die Constitution der Oxacetsäuren, Pogg. Ann. CXIV, 440 und Ueber dem Ammoniaktypus angehörige org. Säuren, diese Annalen CXXII, 257.

**) Stüdel, diese Annalen CXI, 320.

beiden isomere dritte Säure. Städeler hält sie für das Analogon der Paramilchsäure :

ich glaube indessen diese Ansicht auf Grund der Synthese der Paramilchsäure fallen lassen zu müssen. Das Analogon der letzteren muß Propylen C_3H_6 enthalten; das Aceton ist indessen weder dem Propylenoxyd identisch, noch hat die Annahme, daß seine Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sich beim Eintritte in das Acetonsäuremolecul zu diesem umgruppieren, irgend welche Wahrscheinlichkeit für sich.

Ganz einfach und mit den Thatsachen vereinbar dagegen ist die Annahme, daß die Acetonsäure zur Butolactinsäure in demselben Verhältniß stehe wie Aceton zum Propionaldehyd, zur gewöhnlichen Milchsäure dagegen wie Aceton zum Acetaldehyd :

Zum Schlusse füge ich noch einige Bemerkungen zur Beantwortung von Einwürfen bei, welche Erlenmeyer *) meiner Milchsäureformel macht. Er fufst dabei auf der kurzen

*) Zeitschrift für Chemie u Pharmacie VI, 91 bis 94.

theoretischen Einleitung, welche ich meinen ersten Mittheilungen voranstellte und die ich dadurch selbst als nicht erschöpfende characterisirt habe, dafs ich die in Vorstehendem gebrachten Entwicklungen als theoretische Monographie der Milchsäure ankündigte.

Wenn Erlenmeyer sagt, er sehe nicht ein, was meine Anschauungsweise vor der von Kolbe voraus habe, ja sogar was sie von dieser unterscheide, so hoffe ich nunmehr wenigstens letzteres genügend dargethan zu haben. Wenn Erlenmeyer ferner findet, man könne ohne Scrupel behaupten, dafs das Oxyäthyl von Kolbe ein unvollkommenes, Aethyliden enthaltendes Molecul sei und als solches wie ein monaffines Radical wirke, so liegt eben in dieser Behauptung der Grundgedanke, von dem meine ganze Ansicht getragen wird und welchen ich von vornherein unzweideutig entwickelt habe. Ja ich gehe so weit, zu behaupten, dafs alle zusammengesetzten Radicale unvollkommene Molecule sind, d. h. nach den Gesetzen der äquivalenten Neutralisation, was ihre allgemeineren Eigenschaften und namentlich ihren chemischen Wirkungswerth anbetrifft, aus ihren Elementaratomen abgeleitet werden können, und dafs die Erkenntnifs dieses Zusammenhanges zwischen Aequivalenz der zusammengesetzten Radicale mit Aequivalenz und Zahl der sie constituirenden Elementaratome eine der Hauptaufgaben ist, nach denen die theoretische Chemie zu streben hat. Dafs die Theorie Kolbe's diesen Weg ihrer ganzen Anlage nach gehen mufs und ihn in der That auch am consequentesten von allen Anschauungsweisen verfolgt, halte ich, nicht wie einige Chemiker wollen für ein voreiliges, überkühnes und willkürliches Verfahren, sondern gerade für ihr Hauptverdienst. Wenn ich mich nun auch der Kolbe'schen Schreibweise nicht bedienen kann, schon aus dem einfachen Grunde nicht, weil Kolbe, alle physikalischen und chemischen Verhältnisse

unbeachtet lassend, das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs für das Atomgewicht hält und eben so auch das Kohlenstoffatom = 6 u. s. w. annimmt, so bin ich doch der festen Ueberzeugung, daß die Vorzüge der Kolbe'schen Anschauungs- und Schreibweise mit den Fundamentalanschauungen einer sachgemäßen, nicht in todten Mechanismus zurücksinkenden Typentheorie, welche den „Typus“ nicht für das Wesentlichste an der Constitutionsformel hält, durchaus vereinbar sind. Wenn daher Erlenmeyer behauptet, es sei gleichgültig, ob man das in der Milchsäure als monaffines

Radical wirkende Molecul $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H} \end{matrix} \bigg| \Theta$ oder mit Kolbe $\text{C}_2 \bigg\{ \begin{matrix} \text{H}_4 \\ \text{H}\Theta \end{matrix} \right\}$

schreibe, oder wohl auch $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{H}\Theta \end{matrix} \bigg)'$, so könnte ich mich damit

einverstanden erklären, wenn man darin *consequent* verfahren, d. h. wenn man überhaupt den extraradicalen Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von $\text{H}\Theta$ mit den Radicalen verbunden schreiben will. Dann würde der Aethylalkohol zu Aethylwasserstoff, in welchem ein Wasserstoffatom durch $\text{H}\Theta$ substituirt ist :

In ähnlichem Verhältniß zu einander würden dann der Aldehyd und die Essigsäure stehen, sobald man nämlich den Aldehyd als Acetylwasserstoff auffaßt :

Dann aber gebraucht man nur den Typus Wasserstoff als Ausdruck aller Constitutionsverhältnisse. Es ist nur sehr fraglich, ob unter jetzigen Verhältnissen diese Vereinfachung zweckmäßig ist.

Diese Consequenzen hat aber weder Erlenmeyer noch Kolbe gezogen; im Sinne Kolbe's liegt im Gegentheile nach seiner eigenen Darstellung ganz unzweifelhaft, dafs das Radical HO_2 , welches im Oxyäthyl für H steht, ein ganz besonderer Körper : „entweder Wasserstoffsuperoxyd oder eine isomere Substanz“ ist. Dadurch wird auch das Radical Oxyäthyl zu einem ganz besonderen, es wird in ihm gewissermassen eine *neue Art* von Alkoholradicalen entdeckt. Wenn man aber zwei Anschauungsweisen für identisch erklären, den Unterschied derselben nur „in der Schreibweise und Benennungsweise“ finden will, so mufs man sicher jede wirklich streng in dem Sinne dessen, der sie ausgesprochen hat, nehmen.

Ich habe früher *), gewissermassen als theoretisches Programm meiner Arbeiten über den vorliegenden Gegenstand, ausgesprochen, dafs ich mir die Aufgabe gestellt habe, da die Ansichten von Wurtz und Kolbe „der noch mangelnden Verschmelzung fähig sein müssen“, die „Frage nach der Constitution der Säuren der Milchsäurereihe wo möglich einer versöhnenden Entscheidung zuzuführen.“ Zugleich aber suchte ich auch den Ansichten, welchen Städeler und, in Bezug auf die Derivate der Glycolsäure, Heintz in ihren Formeln Ausdruck geben, gerecht zu werden. Dafs ich mir nicht einbilde, etwas total Neues in meinen theoretischen Erörterungen geliefert zu haben, geht, denke ich, aus der ganzen Behandlungsweise des Gegenstandes von Anfang bis Ende genugsam hervor.

Zürich, den 22. Mai 1863.

*) Diese Annalen CXXV, 43.