ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLII. Bandes erstes Heft.

Untersuchungen über Säuren der Milchsäure-Reihe;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppä*.

I. Synthese von Säuren der Milchsäure-Reihe.

Die Untersuchungen, deren Resultate in dem Folgenden zusammengestellt sind, wurden in der Absicht unternommen, nicht nur eine breitere Basis für unsere Kenntniss der Säuren der Milchsäure-Reihe durch Vergrößerung der bis jetzt nur kleinen Zahl hierhergehöriger Säuren zu geben, sondern auch eine klarere Einsicht in die Structur dieser Säuren durch die synthetische Darstellung derselben zu gewinnen. Denn eine der werthvollsten Lehren, welche die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie ergeben haben, ist, dafs aus der Synthese sich mit gröfserer Sicherheit auf die innere Architectur der organischen Verbindungen schliessen läfst, als aus der Analyse, wenn wir unter der letzteren das Studium der Producte der Spaltung der Verbindungen verstehen. — Keine Familie organischer Säuren hat bei den Chemikern gröfseres Interesse erregt oder ist der Gegenstand zahlreicherer Untersuchungen gewesen, als die, zu welcher die Milchsäure gehört. Der

Character dieser Säuren, welcher zwischen dem der einbasischen und dem der zweibasischen Säuren steht, ihre nahen Beziehungen zu den Familien der Essigsäure und der Acrylsäure, und die zahlreichen wichtigen Umwandlungen, welchen sie unterliegen, haben alle dazu beigetragen, jene Familie zu einem anziehenden Gegenstand experimentaler Untersuchungen und einer ausgiebigen Quelle theoretischer Betrachtungen zu machen. Diese Untersuchungen und Betrachtungen haben ferner erheblich zu der Aufklärung der Eigenthümlichkeiten dieser Säuren beigetragen, und mehr noch zu dem allgemeinen Fortschritt der organischen Chemie.

Unsere allgemeine Methode, die Säuren der Milchsäure-Reihe synthetisch darzustellen, beruht auf der Einführung von zwei Atomen monovalenter Alkoholradicale an die Stelle von einem der divalenten Sauerstoffatome in den ätherartigen Salzen der Oxalsäure. Eine solche Substitution wandelt das ätherartige Salz der zweibasischen Oxalsäure zu dem ätherartigen Salz einer einbasischen Säure aus der Milchsäure-Reihe um. Die Natur dieser Umwandlung, eben so wie die Beziehungen der Oxalsäure zu der Milchsäure-Familie, ersieht man deutlich aus der folgenden Vergleichung der Formeln der Oxalsäure und der aus ihr durch Synthese abgeleiteten Dimethoxalsäure :

Der Eine von uns hat bereits die Anwendung dieser Reaction auf die Substitution von zwei At. Aethyl an die Stelle von Einem der Sauerstoffatome in der Oxalsäure beschrieben, wobei die mit der Leucinsäure isomere Diäth-

---

*) In dieser Abhandlung ist O = 16, C = 12, H = 1, Zn = 65, Ba = 137, Cu = 63,5, Ho = (OH) das monovalente Radical Hydroxyl oder Wasserstoffhyperoxyd, Meo = (OCH₃) Methoxyl, Aeo = (OC₂H₅) Aethoxyl u. s. w.

oxalsäure $\begin{Bmatrix} \text{CAe}_2\text{Ho} \\ \text{COHo} \end{Bmatrix}$ gebildet wird *). Wir haben seitdem nachgewiesen, daß die bei dieser Reaction resultirende Säure dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, mag man oxalsaures Aethyl oder oxalsaures Methyl anwenden **); und wir haben auch bereits die entsprechende Substitution von 2 At. Methyl an die Stelle von Einem Atom Sauerstoff unter Bildung von Dimethoxalsäure $\begin{Bmatrix} \text{CMe}_2\text{Ho} \\ \text{COHo} \end{Bmatrix}$ ***)) und die Substitution von 1 At. Methyl und 1 At. Aethyl an die Stelle von 1 At. Sauerstoff unter Bildung von Aethomethoxalsäure $\begin{Bmatrix} \text{CAeMeHo} \\ \text{COHo} \end{Bmatrix}$ †) beschrieben. Wir haben jetzt zum Abschlusse dieses Theils unserer Untersuchung die Einwirkung des Zinks, erstlich auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Aethyl, dann auf eine Mischung von Aethyljodür und oxalsaurem Amyl und endlich auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Amyl untersucht; und wir gehen jetzt dazu über, die Resultate dieser Reactionen zu beschreiben und gewisse theoretische Betrachtungen darzulegen, zu welchen uns die ganze Untersuchung veranlaßt hat.

Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Aethyl.

Wird eine Mischung äquivalenter Mengen von oxalsaurem Aethyl und Amyljodür mit granulirtem Zink bei 70° digerirt, so wird das Zink allmählig gelöst, während viel Amylwasserstoff und Amylen frei wird. Die Mischung nimmt zuletzt eine zähe oder halb feste Beschaffenheit an, und giebt mit Wasser behandelt eine weitere Menge Amylwasserstoff,

*) Diese Annalen CXXVI, 109.

**) Daselbst CXXXV, 25.

***)) Daselbst CXXXIII, 80.

†) Daselbst CXXXV, 36.

welcher bei mäßigem Erwärmen abdestillirt. Bei nachherigem stärkerem Erwärmen geht Wasser zusammen mit Amylalkohol, Amyljodür und einer ätherartigen Flüssigkeit über, welche letzteren drei Substanzen zusammen eine Mischung bilden, deren Scheidung in ihre Bestandtheile wirklich sehr große Schwierigkeiten bietet. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium beginnt die ölige Mischung bei ungefähr 132° zu sieden; das zuerst Uebergehende besteht hauptsächlich aus Amylalkohol mit beigemischtem Amyljodür. Dann steigt das Thermometer rasch auf 200° , und zwischen dieser Temperatur und 205° geht ein beträchtlicher Theil der bis dahin noch rückständigen Flüssigkeit über, welchen wir mit *A* bezeichnen wollen. Dann hat ein abermaliges rasches Steigen des Siedepunktes statt, bis das Thermometer zwischen 222 und 226° stationär bleibt; die zwischen diesen Temperaturen übergehende Portion wollen wir *B* nennen. Endlich steigt der Siedepunkt auf 260 bis 264° , zwischen welchen Temperaturen die noch übrige Flüssigkeit (*C*) überdestillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde der größere Theil der Flüssigkeit *A* mit dem nahezu constanten Siedepunkt 203° erhalten. Dieses Product ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen :

I. 0,2090 Grm. gaben $0,4727 \text{ CO}_2$ und $0,1990 \text{ H}_2\text{O}$.

II. 0,2828 " " $0,6425$ " " $0,2682$ "

Diese Zahlen stimmen sehr nahe zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$, welche sich, interpretirt nach weiter unten zu erörternden

Resultaten, auflöst zu $\begin{cases} \text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$:

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C_9	108	62,07	61,68	61,96
H_{18}	18	10,34	10,58	10,54
O_3	48	27,59	—	—
	174	100,00.		

Die ätherartige Substanz mit dem niedrigsten Siedepunkt, welche bei dieser Reaction gebildet wird, ist also *amylhydroxalsaures Aethyl* oder oxalsaures Aethyl, in welchem 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Amyl und 1 At. Wasserstoff ersetzt ist. Dieser Körper steht auch in sehr naher Beziehung zum milchsäuren Aethyl, denn wenn das Atom Methyl im milchsäuren Aethyl durch Amyl ersetzt würde, so würde *amylhydroxalsaures Aethyl* entstehen :

Die zwei Phasen in der Bildung des *amylhydroxalsäuren Aethyls* erklären sich nach den folgenden Gleichungen :

Wir haben nicht versucht, der Verbindung einen Namen zu geben, aus welcher das *amylhydroxalsäure Aethyl* durch die Einwirkung von Wasser direct entsteht, wie dieß in der zweiten der vorhergehenden Gleichungen verdeutlicht ist. Die Hilfsmittel der chemischen Nomenclatur, welche schon jetzt allzusehr in Anspruch genommen sind, würden kaum hinreichen, eine rationelle Benennung für diese Verbindung geben zu lassen, die aus oxalsaurem Aethyl besteht, in welchem 1 At. Sauerstoff zur Hälfte durch Amyl und zur Hälfte durch Zinkmonamyl ersetzt ist, während ein zweites Atom Zinkmonamyl an die Stelle von 1 At. Aethyl substituirt ist.

Das *amylhydroxalsäure Aethyl* ist eine etwas ölige, durchsichtige, schwach strohgelb gefärbte Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 0,9449 bei 13° hat, einen angenehmen aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack be-

sitzt. Es siedet bei 203° , und eine Dampfdichtebestimmung ergab folgendes Resultat :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1662 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	49,04 CC.
Temperatur des Bades	230°
Barometerstand	766,5 MM.
Differenz der Quecksilberstände außerhalb und innerhalb der Röhre	113 MM.
Höhe der Wallrathssäure, auf Quecksilber reducirt	16,5 MM.

Aus diesen Daten berechnet sich die Dampfdichte zu 5,47; die der oben gegebenen Formel entsprechende theoretische Dampfdichte ist 6,0. Auf die Differenz dieser beiden Zahlen werden wir alsbald zurückkommen.

Die Portion *B* der öligen Flüssigkeit ergab nach sorgfältig geleiteter Rectification ein bei 224 bis 225° siedendes Product, und dieses bei der Analyse die folgenden Resultate :

I.	0,2858 Grm.	gaben	0,6787 CO_2	und	0,2803 H_2O .
II.	0,3508	"	"	0,8357	" " 0,3484 "
III.	0,4960	"	"	1,1778	" " 0,4862 "

und die daraus berechneten Zahlen stimmen zu der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$:

berechnet			gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	132	65,34	64,77	64,97	64,72
H_{22}	22	10,89	10,90	11,04	10,89
O_3	48	23,77	—	—	—
	202	100,00.			

Die eben gegebene Formel läßt sich deuten als die des *amyläthoxalsauren Aethyls*, dessen rationelle Formel sein würde : $\begin{cases} \text{CAmAeHo} \\ \text{COAeo} \end{cases}$. Wir waren zuerst geneigt, der neuen Aetherart wirklich diese Constitution beizulegen, da wir es für möglich hielten, daß das oxalsaure Aethyl und das Amyljodür sich wechselseitig zersetzen und so eine Mischung von

oxalsaurem Amyl und oxalsaurem Aethyl mit Amyljodür und Aethyljodür hervorbringen; auf eine analoge Zersetzung gemischter ätherartiger Salze von Sauerstoffsäuren ist vor Kurzem aufmerksam gemacht worden; aber die Entscheidung des Versuches nöthigte uns von dieser Art, den Vorgang zu betrachten, abzugehen. Wir fanden allerdings bei dem Mischen von 1 At. oxalsaurem Aethyl mit 1 At. Amyljodür eine beachtenswerthe, bis zu 9,3° betragende Erniedrigung der Temperatur; aber als wir die Mischung der Destillation unterwarfen, stieg das Thermometer bis zu dem Siedepunkt des Amyljodürs (147°), bevor das Sieden begann, zum Beweise daßs Nichts von dem flüchtigeren Aethyljodür gebildet worden war. Es findet also keine Umsetzung der Radicale statt, wenn oxalsaures Aethyl mit Amyljodür erhitzt wird, und hiernach kann auch bei der Einwirkung von Zink auf diese Mischung kein Zinkäthyl gebildet werden. Wir ziehen es defshalb vor, den eben in Rede stehenden Aether als äthylirtes amyldihydroxalsaures Aethyl zu betrachten, welche Verbindung bezüglich ihrer Constitution Wurtz' äthylirtem milchsaurem Aethyl analog wäre *) :

---

*) Es verdient Erwähnung, daßs die Identität der Siedepunkte dieses Aethers und des mit ihm isomeren diäthoxalsauren Amyls, welches weiter unten beschrieben wird, diese Betrachtungsweise nicht begünstigt, da eine Vergleichung der Siedepunkte des äthylirten milchsauren Aethyls und der mit ihm isomeren Verbindungen : des äthomethoxalsauren Aethyls und des diäthoxalsauren Methyls, zeigt, daßs die Substitution von Aethyl an die Stelle von Wasserstoff im Hydroxyl von einer Erniedrigung des Siedepunktes um 8,5° begleitet ist, wobei die procentische Zusammensetzung der Verbindung constant bleibt.

Nach dieser Betrachtung repräsentiren die folgenden Gleichungen die Bildung dieses Aethers :

Das äthylirte amylhydroxalsäure Aethyl ist eine strohgelbe ölige Flüssigkeit von aromatischem aber etwas amyliartem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht wurde = 0,9399 bei 13° gefunden. Es siedet zwischen 224 und 225°. Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Gay-Lussac's Verfahren ergab folgende Zahlen :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1729 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	46,57 CC.
Temperatur des Bades	261°
Barometerstand	768 MM.
Differenz der Quecksilberstände außerhalb und innerhalb der Röhre	110 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	16,5 MM.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 6,29, während die der obigen Formel entsprechende theoretische Dampfdichte = 6,92 ist.

Die Portion *C* des öligen Productes, welche bei etwa 262° siedete, wurde nun der Untersuchung unterworfen. Sie ergab bei der Analyse folgende Resultate :

- I. 0,2400 Grm. gaben 0,5977 CO₂ und 0,2479 H₂O.
 II. 0,2032 " " 0,5046 " " 0,2109 "

Die aus diesen Zahlen sich ableitende procentische Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₄H₂₈O₃ oder

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	168	68,85	67,92	67,73
H ₂₈	28	11,47	11,48	11,53
O ₃	48	19,68	—	—
	244	100,00.		

Dieser Körper ist also *diamyloxalsäures Aethyl*, das normale Homologe des diäthyloxalsäuren Aethyls, wie aus folgender Vergleichung ersichtlich ist :

$\begin{cases} \text{CAe}_2\text{Ho} \\ \text{COAeo} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CAm}_2\text{Ho} \\ \text{COAeo} \end{cases}$
Diäthyloxals. Aethyl	Diamyloxals. Aethyl.

Die Bildung des diamyloxalsäuren Aethyls wird erklärt durch die Gleichungen :

Das diamyloxalsäure Aethyl ist den beiden vorhergehenden Aetherarten im Aussehen und in den Eigenschaften sehr ähnlich. Es ist jedoch ein etwas dickflüssigeres Oel und hat das niedrigste specifische Gewicht in der ganzen Reihe dieser Aether, nämlich nur 0,9137 bei 13°. Die folgende Zusammenstellung der specifischen Gewichte aller Aether aus dieser Reihe zeigt, dafs das specifische Gewicht im Allgemeinen mit zunehmendem Atomgewicht abnimmt.

	Formel	Spec. Gew.	Temp.	Beobachter *)
Milchs. Aethyl	C ₅ H ₁₀ O ₃	1,042	13°	W. u. F.
Dimethoxals. Aethyl	C ₆ H ₁₂ O ₃	0,9931	13	F. u. D.
Aethyl.milchs. Aethyl	C ₇ H ₁₄ O ₃	0,9203	0	W.

*) W. = Wurtz, F. = Friedel, F. u. D. = Frankland und Duppa.

	Formel	Spec. Gew.	Temp.	Beobachter
Aethomethoxals. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	0,9768	13°	F. u. D.
Diäthoxals. Methyl	$C_7H_{14}O_3$	0,9896	16,5	"
Diäthoxals. Aethyl	$C_8H_{16}O_3$	0,9613	18,7	"
Amylhydroxals. Aethyl	$C_9H_{18}O_3$	0,9449	13	"
Aethyl.amylhydroxals. Aethyl	$C_{11}H_{22}O_3$	0,9399	13	"
Diäthoxals. Amyl	$C_{11}H_{22}O_3$	0,9322	13	"
Diamyloxals. Aethyl	$C_{14}H_{28}O_3$	0,9137	13	"

Das diamyloxalsaure Aethyl siedet bei ungefähr 262° und destillirt mit weniger oder keiner Veränderung über. Eine Bestimmung der Dampfdichte dieser Verbindung ergab folgende Resultate :

Gewicht der Flüssigkeit	0,2043 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	56,78 CC.
Temperatur des Bades	273°
Barometerstand	769 MM.
Differenz der Quecksilbersäulen ausserhalb und innerhalb der Röhre	70 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber reducirt	14 MM.

Aus diesen Daten ergibt sich die Dampfdichte zu 5,9, während sie sich nach der obigen Formel zu 8,4 berechnet. Die Untersuchung dieser Aether hat eine Tendenz derselben zum Zerfallen erkennen lassen, welche in dem Mafse wächst, als die Atome, die das Sauerstoffatom in dem oxal-sauren Aethyl ersetzen, schwerer werden. So finden wir — wenn wir mit dem milchsauren Aethyl beginnen, welches die normale Dampfdichte hat — eine allmähig zunehmende Divergenz, welche bei dem diamyloxalsauren Aethyl am Größten wird, wie die folgende Zusammenstellung ersehen läßt :

	Formel	Dampfdichte		Beobachter
		berechnet	gefunden	
Milchs. Aethyl	$C_5H_{10}O_3$	4,07	4,14	W. u. F.
Dimethoxals. Aethyl	$C_6H_{12}O_3$	4,56	4,67	F. u. D.
Aethyl.milchs. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	5,03	5,052	W.

	Formel	Dampfdichte		Beobachter
		berechnet	gefunden	
Aethomethoxals. Aethyl	$C_7H_{14}O_3$	5,03	4,98	F. u. D.
Diäthoxals. Methyl	$C_7H_{14}O_3$	5,03	4,84	"
Diäthoxals. Aethyl	$C_8H_{16}O_3$	5,528	5,24	"
Amylhydroxals. Aethyl	$C_9H_{18}O_3$	6,01	5,47	"
Aethyl.amylhydroxals.Aethyl	$C_{11}H_{22}O_3$	6,92	6,29	"
Diäthoxals. Amyl	$C_{11}H_{22}O_3$	6,92	6,74	"
Diamyloxals. Aethyl	$C_{14}H_{28}O_3$	8,4	5,9	"

Wir haben auch die den drei im Vorhergehenden beschriebenen Aethern entsprechenden Säuren dargestellt. Die erste wird erhalten durch Zersetzen des amyhydroxalsäuren Aethyls mittelst Baryt, Behandeln der Lösung des so erhaltenen Baryumsalzes mit überschüssiger Schwefelsäure, und Ausziehen der organischen Säure aus der Flüssigkeit mittelst Aether. Bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt die Säure als ein dickes Oel zurück, welches bei mehrtägigem Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Das Calciumsalz bildet eine weißse krystallinische Masse, welche in Wasser löslich ist. Das Baryumsalz ist dem Calciumsalz sehr ähnlich.

Von dem Calciumsalz gaben 0,2102 Grm. 0,0877 $CaSO_4$, entsprechend 12,27 pC. Ca.

Von dem Baryumsalz gaben 0,2476 Grm. 0,1334 $BaSO_4$, entsprechend 31,68 pC. Ba.

Den beiden Salzen kommen zu die Formeln :

Wir haben auch eine schöne krystallinische Säure von derselben Zusammensetzung, wie die der eben besprochenen Säure ist, aus dem Zinksalze derselben erhalten, welches sich in dem Rückstande findet, der nach dem Abdestilliren der

drei oben beschriebenen Aether bleibt. Die aus diesem Zinksalze dargestellte *Amylhydroxalsäure* ist nur wenig löslich in Wasser, aus welcher Lösung sie jedoch in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 60,5° schmelzen, aber dann selbst bei gewöhnlichen Temperaturen eine Zeit lang flüssig bleiben; sie fühlen sich sehr fettig an, und sind leicht löslich in Alkohol und in Aether. Ihre Analyse ergab eine der Formel $C_7H_{14}O_3$ oder $\left\{ \begin{array}{l} CAmHHo \\ COHo \end{array} \right.$ entsprechende Zusammensetzung.

I. 0,1921 Grm. gaben 0,4002 CO_2 und 0,1702 H_2O .

II. 0,1770 " " 0,3734 " " 0,1556 "

berechnet			gefunden	
			I.	II.
C_7	84	57,53	56,82	57,67
H_{14}	14	9,59	9,84	9,77
O_3	48	32,88	—	—
	146	100,00.		

Das Baryumsalz dieser Säure krystallisirt in breiten schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die dem Paraffin ähnlich sehen und mäfsig löslich in Wasser sind; der Baryumgehalt wurde der eben angeführten Formel $C_{14}H_{26}Ba''O_6$ entsprechend gefunden.

0,3765 Grm. gaben 0,2027 $BaSO_4$, entsprechend 31,66 pC. Ba. Nach der angegebenen Formel berechnen sich 32,08 pC. Ba.

Auch ein Kupfersalz wurde dargestellt; es scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen hellblauen Blättchen aus, und ist nur sehr wenig löslich in Wasser. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{14}H_{26}Cu''O_6$

oder $\left\{ \begin{array}{l} CAmHHo \\ COOCu'' \\ COOCu'' \\ CAmHHo \end{array} \right.$

0,2341 Grm. gaben 0,4045 CO_2 , 0,1561 H_2O und 0,0528 CuO .

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	47,52	47,13
H_{26}	26	7,36	7,41
Cu	63,5	17,95	18,01
O_6	96	27,17	27,45
	353,5	100,00	100,00.

Die Säure des zweiten Aethers, die *äthylirte Amylhydroxalsäure*, wird durch Zersetzung des äthylirten amyldihydroxalsauren Aethyls mittelst alkoholischer Kalilösung dargestellt. Die Säure wird dann mittelst überschüssiger Schwefelsäure frei gemacht und kann aus dem Gemische mittelst Aether ausgezogen werden. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt die Säure als ein dickes Oel zurück, welches allmählig zu einer krystallinischen Masse erstarrt; doch ergab sich die letztere nicht als geeignet für eine Bestimmung des Schmelzpunktes. — Das Baryum- und das Silbersalz dieser Säure wurden dargestellt; sie sind beide löslich in Wasser. Die Zusammensetzung des Baryumsalzes ergab sich entsprechend der Formel $C_{18}H_{34}Ba''O_6$ oder

$\left\{ \begin{array}{l} CAmHAeo \\ COO \\ COO \end{array} \right. Ba''$ und die des Silbersalzes entsprechend der Formel
  $\left\{ \begin{array}{l} CAmHAeo \\ COO \end{array} \right.$

$C_9H_{17}AgO_3$ oder $\left\{ \begin{array}{l} CAmHAeo \\ COAg o \end{array} \right.$

0,1331 Grm. des Barytsalzes gaben, mittelst Schwefelsäure zersetzt, 0,0660 $BaSO_4$, entsprechend 29,15 pC. Baryum; es berechnen sich 28,41 pC.

0,1891 Grm. des Silbersalzes gaben durch Glühen 0,0722 Ag, entsprechend 38,18 pC. Silber; es berechnen sich 38,43 pC.

Die Säure des dritten Aethers, die *Diamyloxalsäure*, wird am Besten durch Zersetzung des Aethers mittelst siedenden Barytwassers dargestellt. Nach Beseitigung des überschüssigen Baryts in gewöhnlicher Weise krystallisirt das

diamyloxalsaure Baryum bei dem Verdunsten seiner Lösung in kleinen elastischen Nadeln, welche getrocknet wie Wolle aussehen. Dieses Salz ist ziemlich löslich in heißem Wasser, aber nur wenig in kaltem. Der Baryumgehalt ergab sich in

zwei Bestimmungen der Formel $C_{24}H_{46}Ba''O_6$ oder $\left\{ \begin{array}{l} CAm_2Ho \\ COO Ba'' \\ COO Ba'' \\ CAm_2Ho \end{array} \right.$

entsprechend.

I. 0,2139 Grm. des Salzes gaben 0,0875 $BaSO_4$.

II. 0,2155 " " " " 0,0771 $BaCO_3$.

berechnet		gefunden	
		I.	II.
Baryum	24,16	24,11	24,83.

Wird das diamyloxalsaure Baryum in heißem verdünntem Alkohol gelöst und überschüssige Schwefelsäure zugesetzt, so enthält die filtrirte Flüssigkeit Diamyloxalsäure in Lösung. Bei dem Erhitzen auf einem Wasserbad verdampft der Alkohol allmähig und in der heißen Lösung krystallisirt die Diamyloxalsäure als ein schönes Netzwerk glänzender seideartiger Fasern, welche, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und bei 100^0 getrocknet, eine der Formel $C_{12}H_{24}O_8 = \left\{ \begin{array}{l} CAm_2Ho \\ COHo \end{array} \right.$ entsprechende Zusammensetzung ergaben.

0,1090 Grm. gaben 0,2658 CO_2 und 0,1103 H_2O .

	berechnet		gefunden
C_{12}	144	66,66	66,51
H_{24}	24	11,11	11,24
O_8	48	22,23	22,25
	216	100,00.	

Die Diamyloxalsäure bildet farblose seideartige Fasern, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether sind. Diese Säure ist bemerkenswerth wegen ihres hohen Schmelzpunktes, 122^0 , welcher höher liegt als der irgend einer anderen Säure aus dieser Reihe. Ihr Schmelzpunkt ist

ein ganz scharf bestimmter, und bei einer sehr geringen Temperaturerniedrigung erstarrt sie sofort. Stärker erhitzt sublimirt sie und verdichtet sie sich an einem kalten Körper zu weissen krystallinischen, dem Schnee ähnlichen Flocken.

Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Aethyljodür und oxalsaurem Amyl.

Aequivalente Mengen von oxalsaurem Amyl und Aethyljodür wurden bei 50 bis 60° mit einem Ueberschusse von granulirtem Zink einige Tage lang digerirt. Die Einwirkung ging äusserst träge vor sich und war selbst nach Verlauf einer Woche noch nicht vollendet. Als die Masse dann mit Wasser gemischt und der Destillation unterworfen wurde, ging eine ölige Flüssigkeit über, welche durch Rectification schliesslich zu Amylalkohol und einer ätherartigen Flüssigkeit zerlegt wurde. Die letztere ergab bei der Analyse die folgenden Resultate :

I. 0,2508 Grm. gaben 0,5999 CO_2 und 0,2475 H_2O .

II. 0,3299   "   "   0,7850   "   "   0,3237   "

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe den nach der Formel des diäthoxalsauren Amyls $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{CAe}_2\text{Ho} \\ \text{COAmo} \end{array} \right.$ sich berechnenden :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{11}	132	65,34	65,23	64,90
H_{22}	22	10,89	10,96	10,90
O_3	48	23,77	—	—
	202	100,00.		

Die zwei auf einander folgenden Einwirkungen, welche das diäthoxalsaure Amyl entstehen lassen, werden ausgedrückt durch die Gleichungen :

Das *diäthoxalsäure Amyl* ist eine farblose, durchsichtige, etwas ölige Flüssigkeit, welche angenehm und etwas amylenartig riecht. Es ist unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und mit Aether. Sein specifisches Gewicht ist = 0,93227 bei 13°. Es siedet constant bei 225°. Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab die folgenden Resultate :

Gewicht der Flüssigkeit	0,1999 Grm.
Beobachtetes Dampfvolum	49,8 CC.
Temperatur des Bades	246°
Barometerstand	752 MM.
Differenz der Quecksilberstände außerhalb und innerhalb der Röhre	104 MM.
Höhe der Wallrathsäule, auf Quecksilber re- ducirt	14,24 MM.

Aus diesen Daten ergibt sich die Dampfdichte zu 6,74; die nach der obigen Formel theoretisch berechnete ist 6,97.

Das *diäthoxalsäure Amyl* ist isomer mit dem oben beschriebenen äthylirten amyhydroxalsäuren Aethyl. Auf was diese Isomerie beruht, ersieht man mit Einem Blick aus den folgenden rationellen Formeln der beiden Verbindungen :

Die specifischen Gewichte für den flüssigen Zustand und die Siedepunkte dieser beiden isomeren Substanzen sind fast genau übereinstimmend :

	Siedep.	Spec. Gew.
äthylirtes amyldihydroxalsaures Aethyl	224-225°	0,9399 bei 13°
diäthoxalsaures Amyl	225°	0,9322 bei 13°.

Beide Körper unterscheiden sich jedoch darin, welche Producte sie bei der Zersetzung durch Alkalien geben; das äthylirte amyldihydroxalsaure Aethyl giebt Aethylalkohol und ein Salz der äthylirten Amyldihydroxalsäure, während das diäthoxalsaure Amyl Amylalkohol und ein Salz der Diäthoxalsäure giebt.

Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Amyl.

Werden äquivalente Mengen von Amyljodür und oxalsaurem Amyl mit Zink gelinde erwärmt, so tritt bald eine lebhaftere Einwirkung ein. Nach der Entwicklung von viel Amylwasserstoff und Amylen erstarrt das Ganze zu einer gummiartigen Masse, die bei der Destillation mit Wasser eine ölige Flüssigkeit giebt, welche der bei Anwendung von oxalsaurem Aethyl erhaltenen ähnlich ist. Wir haben allen Grund zu glauben, daß hier dieselbe Reihe von Aethern gebildet wird, wie die als bei der Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Amyljodür und oxalsaurem Aethyl entstehend (S. 3 ff.) beschriebene ist, mit dem Unterschiede, daß sie nicht Aethyläther sondern Amyläther sind. Dieser Umstand macht jedoch die Scheidung dieser Aether von einander sehr schwierig, und wir haben deshalb diese Einwirkung verhältnißmäßig weniger eingehend untersucht. Zwei von diesen Aethern wurden indessen für sich aufgesammelt. Der eine, bei etwa 280 bis 290° siedende ergab eine der des diamyloxalsauren Amyls $C_{17}H_{34}O_3$ oder $\left\{ \begin{array}{l} CAm_2Ho \\ COAmo \end{array} \right.$ sich nähernde Zusammensetzung :

- I. 0,1734 Grm. gaben 0,4495 CO_2 und 0,1781 H_2O .
- II. 0,1990 " " 0,5187 " " 0,2068 "

	berechnet		gefunden
C ₆	72	32,29	32,02
H ₁₁	11	4,93	5,02
Ag	108	48,43	48,06
O ₂	32	14,35	—
	223	100,00.	

Leider haben wir den Aether, aus welchem diese Capronsäure erhalten wurde, nicht der Analyse unterworfen; doch kann es kaum zweifelhaft sein, daß er capronsaures Amyl war. Sein Siedepunkt war 215–220°. Der Siedepunkt des capronsauren Amyls ist nicht bekannt; aber das capronsaure Aethyl siedet nach Fehling bei 162°, und wenn wir hiervon ausgehen berechnet sich nach der von Kopp entdeckten Gesetzmäßigkeit der Siedepunkt des capronsauren Amyls zu 216°, was mit der von uns beobachteten Siedetemperatur stimmt.

Es ist somit klar, daß die drei Abänderungen in der Einwirkung von Zinkamyl auf oxalsaures Aethyl, wie sie als Amylhydroxalsäure, äthylirte Amylhydroxalsäure und Diamyl-oxalsäure entstehen lassend beschrieben wurden, die Fruchtbarkeit dieser Reaction noch nicht erschöpfen; und die eben beschriebene Bildung von Capronsäure zeigt, daß die Einwirkung dieser Substanzen auf einander noch einer vierten Abänderung fähig ist, bei welcher sich das Molecul des oxalsauren Amyls in die zwei in seine Zusammensetzung eingehenden Atome Amyloxatyl (COAmo) spaltet, welche sich dann mit Amyl zu capronsaurem Amyl vereinigen:

Woher das Amyl bei dieser Einwirkung kam, ist nicht schwer zu finden; denn, wie oben angegeben wurde, entwickelten sich Ströme seiner gewöhnlichen Umwandlungs-

producte (Amylwasserstoff und Amylen) während der Operation; es war in der That klar, daß nicht unbeträchtliche Mengen Zink und Amyljodür sich zu Jodzink und Amyl umsetzten, von welchem letzteren ein beträchtlicher Theil wie gewöhnlich im Moment der Ausscheidung zu Amylwasserstoff und Amylen umgewandelt wurde :

Da uns diese Reaction erst bei dem Abschlusse der vorliegenden Untersuchung vorkam, so konnten wir noch nicht feststellen, ob sie eine allgemein stattfindende ist oder nicht. Allerdings haben wir bei keiner der von uns vorher beschriebenen Reactionen, bei welchen Zink und die Jodverbindungen von Alkoholradicalen angewendet wurden, die Bildung der Aether fetter Säuren beobachtet; aber da sie bei verhältnißmäßig niederen Temperaturen sieden, hätten sie wohl auch übersehen worden sein können. Wir betrachten indessen diese Reaction als eine so wichtige, daß wir sofort versuchen werden festzustellen, ob sie in den anderen homologen Fällen statthat oder nicht : ob sie bei Anwendung von Methyljodür essigsaures Aethyl und bei Anwendung von Aethyljodür propionsaures Aethyl entstehen läßt.

Wir haben bereits ausgesprochen, daß die Constitution der Säuren der Milchsäure-Reihe der Gegenstand fruchtbarer Discussionen unter den Chemikern war. Weit auseinandergehende Ansichten wurden da aufgestellt; Einige legten der Milchsäure die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ bei und betrachteten sie als zweibasisch; einige reducirten diese Formel auf $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ unter Beibehaltung der Ansicht, daß diese Säure eine zweibasische sei; wieder andere betrachteten sie, unter Beilegung der einfacheren Formel, als einbasisch. Dieser Widerstreit der

Ansichten hinsichtlich der Constitution einer Säure, die in so naher Beziehung zu mehreren der wichtigsten Familien organischer Verbindungen steht, reizte zu zahlreichen und äußerst wichtigen Untersuchungen, welche schätzbares Licht nicht nur auf die Structur der Glieder der Milchsäure-Reihe selbst, sondern auch auf die der Glieder von Familien organischer Verbindungen, welche zu jener Reihe in Beziehungen stehen, geworfen haben.

Unter den experimentalen Arbeiten, welche zur Aufklärung dieses Gegenstandes beitrugen, haben wir hier namentlich auf die von Wurtz und Friedel *), Ulrich **), Strecker ***), Brüning †), Perkin und Duppa ††) hinzuweisen. Ferner haben Wurtz, Perkin, Kekulé und namentlich Kolbe durch ihre scharfsinnigen theoretischen Betrachtungen wesentlich zur Ergänzung der directen Untersuchungen beigetragen.

Unglücklicherweise waren diese Untersuchungen und Discussionen, dem größeren Theil ihrer Ausdehnung nach, auf zwei Glieder der Reihe, nämlich Milchsäure und Glycolsäure, beschränkt, und dieser Umstand mußte die Basis verhältnißmäßig schmal sein lassen, auf welche rein theoretische Speculationen aufgebaut werden sollten. Wir geben uns deshalb der Hoffnung hin, daß unter Zuziehung der von uns beschriebenen zahlreichen neuen Glieder dieser Reihe und unter Benutzung des Lichtes, welches auf sie durch die synthetische Bildung derselben geworfen wird, wir eine Stufe

---

*) Diese Annalen CXIX, 369.

**) Dasselbst CIX, 271.

***) Dasselbst XCI, 352.

†) Dasselbst CIV, 191.

††) Dasselbst CVIII, 113.

weiter in dieser Untersuchung gekommen sind, von wo aus ein weiter gehender Ueberblick möglich ist.

Bevor wir jedoch das uns so eröffnete Gebiet zu überblicken suchen, müssen wir zunächst besondere Beachtung einem negativen oder chlorylen organischen Radicale zuwenden, welches zu den von uns beschriebenen Verbindungen in engster Beziehung steht.

Das Radical Oxatyl.

Ein Blick auf die im Vorhergehenden und im Folgenden enthaltenen Formeln der Säuren der Milchsäure-Reihe zeigt, daß bei allen Abänderungen in dem Milchsäure-Typus, welche die unten aufgeführten Säuren entstehen lassen, die Gruppe COHo ungeändert bleibt. Wir haben auch gezeigt, daß dieselbe Gruppe durch die Essigsäure-Reihe und durch die Acrylsäure-Reihe hindurch unverseht dasteht; in der That ist es diese Gruppe, welche einer organischen Verbindung den Charakter als Säure aufdrückt. Wir glauben deshalb, daß sie auf die Betrachtung als zusammengesetztes Radical mindestens eben so viel Anspruch machen kann als irgend eine der anderen Gruppen von Elementen, welchen man diese Benennung hat zukommen lassen; und Butlerow hat auch bereits vorgeschlagen, sie so zu betrachten.

Wir bringen für dieses Radical die Bezeichnung *Oxatyl* *) in Vorschlag, welches Wort zugleich an das Vermögen, den Character als Säure zu verleihen, und an die Beziehung zur Oxalsäure erinnert, welche das Molecul dieses Radicals im freien Zustand, $\begin{Bmatrix} \text{COHo} \\ \text{COHo} \end{Bmatrix}$ ist. Wir haben nämlich auch experimental bewiesen, daß bei der Einwirkung von Amyl

---

*) *Oxatyl* würde offenbar die geeignetste Benennung für dieses Radical sein, wäre jenes Wort nicht bereits zur Bezeichnung der beiden Verbindungen CO und C_2O_2 angewendet worden.

im Entstehungszustand auf oxalsaures Aethyl das letztere zu capronsaurem Aethyl umgewandelt wird :

Das Oxatyl ist dem Cyan nahe verwandt, und diese beiden Radicale gehen in einer Menge von Reactionen gegenseitig in einander über; hierauf beruht einerseits die Bildung von Cyanverbindungen aus den Ammoniumsalzen der fetten Säuren, und andererseits die Synthese von Säuren aus gewissen Cyanverbindungen — eine Reaction, welche Kolbe und Frankland *) zuerst kennen lehrten, und welche in der letzteren Zeit in den Händen von Maxwell Simpson **) und von Kolbe ***) und Hugo Müller †) so prächtige Resultate ergeben hat.

Die Untersuchungen dieser Chemiker beweisen, daß die Einführung von Cyan in eine organische Verbindung und die nachherige Umwandlung desselben zu Oxatyl diese Verbindung zu einer Säure werden läßt, oder, wenn diese Verbindung bereits eine Säure ist, die Basicität derselben um je Eine Einheit für jedes so hinein gebrachte Atom Oxatyl vergrößert, welches Resultat ganz unabhängig davon zu sein scheint, wo das Oxatyl in der Verbindung steht.

Das Atom Oxatyl läßt sich, wie die oben gegebene Molecularformel zeigt, betrachten als Methyl CH₃, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff und das dritte Atom Wasserstoff durch Hydroxyl Ho ersetzt sind. Diese

*) Diese Annalen LXV, 288.

**) Daselbst CXVIII, 373; CXXVIII, 351; CXXXVI, 272.

***) Daselbst CXXXI, 348.

†) Daselbst CXXXI, 350.

Gruppe abgesondert zu schreiben, giebt den Formeln der meisten grossen Familien organischer Verbindungen eine Einfachheit, welche bisher unerreichbar war, wenn man nicht ihre atomistische Constitution ignoriren wollte. Der Uebergang aus einer solchen Familie in eine andere wird einfach zu einer Substitution des im Oxatyl enthaltenen Hydroxyls durch andere, einfache oder zusammengesetzte Radicale. Wird es z. B. durch das Hyperoxyd eines Metalls ersetzt, so wird die Säure, in welcher das Oxatyl ein Bestandtheil ist, zu einem Salz umgewandelt :

Wird das Hydroxyl durch Methoxyl, Aethoxyl u. s. w. ersetzt, so bildet sich ein ätherartiges Salz; z. B. :

Wird das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht ein Aldehyd oder eine aldehydartige Säure :

Und wenn ein basiles monovalentes Radical an die Stelle des Hydroxyls tritt, entsteht ein Keton :

Wird das Hydroxyl durch Chlor, Brom u. s. w. ersetzt, so resultirt eine Haloïdverbindung des s. g. Säureradicals :

Wird das Hydroxyl durch Sauerstoff ersetzt, so wird ein Anhydrid gebildet :

Und endlich giebt die Ersetzung des Hydroxyls durch Amid ein Amid oder eine Amidsäure :

Es könnte der Einwurf erhoben werden, daß die Gruppe von Elementen, welche hier als ein Radical betrachtet wird, einer der fundamentalsten Eigenthümlichkeiten eines Radicals entbehre, sofern sie zu Umwandlungen äußerst geneigt sei; aber diese charakteristische Eigenthümlichkeit kommt den gewöhnlich angenommenen Radicalen in sehr verschiedenem Grade zu, und selbst das Methyl, welches sie gewiß in der markirtesten Weise besitzt, läßt leicht die Ersetzung eines Theils seines Wasserstoffs einerseits durch Chlor oder Brom und andererseits durch Natrium zu.

Alle zusammengesetzten Radicale sind lediglich conventionelle Gruppierungen von Elementen, in der Absicht, den Ausdruck chemischer Veränderungen zu vereinfachen; und von diesem Gesichtspunkt aus dürfen wir die Gruppe Oxatyl,

welche wirklich in die Constitution fast jeder organischen Säure eingeht, für eben so berechtigt zu der Beilegung einer besonderen Benennung halten, wie nur eines der am Allgemeinen anerkannten Radicale. Die Zulassung jenes Radicals ermöglicht den folgenden sehr einfachen Ausdruck für das, die Basicität fast aller organischen Säuren beherrschende Gesetz :

Eine organische Säure, welche n Atome Oxatyl enthält, ist n-basisch.

Classification der Säuren der Milchsäure-Reihe.

Wir schlagen vor, alle Säuren der Milchsäure-Reihe, welche jetzt bekannt sind oder auf jetzt ersichtlichen Wegen erhalten werden können, in folgende acht Abtheilungen zu classificiren :

- 1) Normale Säuren;
- 2) Nebenreihe der normalen Säuren *);
- 3) Secundäre Säuren;
- 4) Nebenreihe der secundären Säuren;
- 5) Normale olefinehaltige Säuren **);
- 6) Nebenreihe der normalen olefinehaltigen Säuren;
- 7) Secundäre olefinehaltige Säuren;
- 8) Nebenreihe der secundären olefinehaltigen Säuren.

1) *Normale Säuren.* — Eine normale Säure aus der Milchsäure-Reihe läßt sich definiren als eine Säure, in welcher ein At. Kohlenstoff mit Oxatyl, Hydroxyl und mindestens 1 At. Wasserstoff vereinigt ist. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist also :

---

*) In der englischen Nomenclatur sind für die Nebenreihe der normalen Säuren, die der secundären Säuren u. s. w. die Bezeichnungen : *Etheric Normal Acids*, *Etheric Secondary Acids* u. s. w. vorgeschlagen.

**) Olefine : $(\text{CH}_2)_n$.

in welcher R^+ entweder Wasserstoff oder irgend ein monovalentes Alkoholradical ist; und die Zahl der in diese Abtheilung gehörenden Säuren von demselben Atomgewicht ist bestimmt durch die Anzahl isomerer Modificationen, derer das Alkoholradical fähig ist. So kann von den Säuren, welche 2, 3 oder 4 At. Kohlenstoff enthalten, nur je Eine in diese Abtheilung gehörige existiren, weil diese Säuren nicht ein in der Reihe der Alkoholradicale über dem Aethyl stehendes Glied enthalten können und das Aethyl einer isomeren Modification nicht fähig ist; aber für eine normale Säure, welche Propyl enthält, kann innerhalb dieser Abtheilung eine isomere existiren, sofern in der einen Säure Propyl CAeH_2 und in der anderen Isopropyl CMe_2H enthalten sein kann. Für Säuren aus dieser Abtheilung, welche nur normale Alkoholradicale enthalten, kann die folgende allgemeine graphische Formel gegeben werden:

Bei der Glycolsäure ist $n = 0$.

Im Folgenden sind die jetzt bekannten Säuren, welche in diese Abtheilung gehören, zusammengestellt:

Glycolsäure	$\begin{cases} \text{CH}_2\text{H}^+ \text{o} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{cases}$
Milchsäure	$\begin{cases} \text{CMeHH}^+ \text{o} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{cases}$
Oxybuttersäure	$\begin{cases} \text{CAeHH}^+ \text{o} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{cases}$
Oxyvaleriansäure (Valerolactinsäure)	$\begin{cases} \text{CPrHH}^+ \text{o} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{cases}$
Leucinsäure	$\begin{cases} \text{CBuHH}^+ \text{o} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{cases}$

2) *Nebenreihe der normalen Säuren.* — Eine hierher gehörige Säure aus der Milchsäure-Reihe ist wie eine normale Säure constituirt, enthält aber ein monovalentes organisches Radical — ein chloryles oder ein basyles — an der Stelle von Wasserstoff in dem nicht zu dem Oxatyl gehörigen Hydroxyl. Die allgemeine Formel solcher Säuren ist also (in der graphischen Formel kann n wiederum $= 0$ sein) :

Die Zahl der möglichen Fälle von Isomerie, welche in diese Abtheilung gehören, ist sehr groß; denn zu denjenigen, deren die normalen Säuren bei Gehalt an $\overset{+}{\text{R}}$ von demselben Werthe fähig sind, muß noch eine Menge von anderen in Folge der ausgleichenden Combination von $\overset{+}{\text{R}}$ und $\overset{+}{\text{R}}$ hinzukommen. Das niedrigste Glied in dieser Abtheilung, die Methylglycolsäure (welche mit der Milchsäure isomer ist), ist das einzige, für welches innerhalb derselben eine isomere Modification nicht möglich ist.

Die folgenden Beispiele werden dazu dienen, die Constitution der in diese Abtheilung gehörenden Säuren zu verdeutlichen :

Methylglycolsäure	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Meo} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{array} \right.$
Aethylactinsäure	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CMeHAeo} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{array} \right.$
Acetolactinsäure	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CMeHAco}^* \text{o} \\ \text{COH}^+ \text{o} \end{array} \right.$

3) *Secundäre Säuren.* — Eine secundäre Säure aus der Milchsäure-Reihe ist eine solche, in welcher 1 Atom Kohlen-

*) Aco = Acetylhyperoxyd $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

nicht zu dem Oxatyl gehörigen Hydroxyl. Die allgemeine Formel dieser Säuren ist also :

Wir haben Säuren erhalten, welche in diese Abtheilung gehören, und hoffen sie bald zu beschreiben.

5) *Normale olefinehaltige Säuren.* — Die in diese Abtheilung der Milchsäure-Reihe gehörigen Säuren sind solche, in welchen das mit Oxatyl vereinigte Kohlenstoffatom *nicht* mit Hydroxyl verbunden ist, und in welchen das mit Hydroxyl vereinigte Kohlenstoffatom mit nicht weniger als 1 At. Wasserstoff verbunden ist. Die allgemeine graphische und die symbolische Formel für diese Säuren ist :

In beiden Formeln muß n eine positive ganze Zahl sein, welche nicht $= 0$ sein kann; aber R kann entweder Wasserstoff oder ein monovalentes Alkoholradical sein. Die in diesen Säuren enthaltenen Olefine können in die Aethylen- oder in die Aethyliden-Reihe gehören.

Nur folgende Säuren sind als in diese Abtheilung gehörige jetzt bekannt :

Als Paraleucinsäure bezeichnen wir die Säure, welche Lippmann *) durch die Einwirkung von Phosgengas auf Amylen erhielt. Dieser Körper ist noch nicht vollständig untersucht; Lippmann betrachtet ihn als identisch mit Leucinsäure, aber da er durch eine ganz homologe Reaction hervorgebracht wird, wie die bei welcher Paramilchsäure gebildet wird, so glauben wir, daß er durch eben so geringe Verschiedenheiten sich von der Leucinsäure unterscheidet, wie die Paramilchsäure von der Milchsäure. Die Zahl der möglichen Fälle von Isomerie wird in dieser Abtheilung offenbar abhängen erstlich auf der ausgleichenden Combination von $\overset{+}{R}$ und $(CH_2)_n$, zweitens davon, wie viel isomerer Modificationen $\overset{+}{R}$ fähig ist, und drittens, in wie viel isomeren Modificationen $(CH_2)_n$ existirt.

6) *Nebenreihe der normalen olefinehaltigen Säuren.* — Die hierher gehörigen Säuren sind nur in der Beziehung von den normalen olefinehaltigen Säuren verschieden constituirt, daß in den ersteren der Wasserstoff in dem nicht zum Oxatyl gehörenden Hydroxyl durch ein, positives oder negatives, organisches Radical ersetzt ist; ihre allgemeine Formel ist also :

Wie in der fünften Abtheilung muß auch hier n eine positive ganze Zahl sein und kann es nicht = 0 sein, während $\overset{+}{R}$ Wasserstoff oder ein monovalentes Alkoholradical sein kann; aber $\overset{+}{R}$ muß ein monovalentes zusammengesetztes Radical, ein Säure- oder ein Alkoholradical, sein.

*) Diese Annalen CXXIX, 81.

7) *Secundäre olefinehaltige Säuren.* — Eine hierher gehörige Säure aus der Milchsäure-Reihe ist eine solche, in welcher das mit Oxatyl vereinigte Kohlenstoffatom *nicht* mit Hydroxyl verbunden ist, und in welcher das mit Hydroxyl vereinigte Kohlenstoffatom auch mit zwei monovalenten Alkoholradicalen verbunden ist, wie die folgenden Formeln dies verdeutlichen :

In diesen beiden Formeln muß n eine positive ganze Zahl und kann es nicht $= 0$ sein, und R muß ein monovalentes Alkoholradical sein.

8) *Nebenreihe der secundären olefinehaltigen Säuren.* — Die hierher gehörigen Säuren stehen zu den secundären olefinehaltigen Säuren in derselben Beziehung, wie die der sechsten zu denen der fünften Abtheilung. Kein der siebenten oder der achten Abtheilung zugehöriges Glied ist bis jetzt gebildet worden.

Isomerie in der Milchsäure-Reihe.

Die Säuren der Milchsäure-Reihe lassen sich definiren als Säuren, welche 1 At. Oxatyl enthalten, dessen Kohlenstoffatom durch seine vierte Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoffatom einer basylen Gruppe vereinigt ist, welche 1, und nur 1 At. Hydroxyl oder Hyperoxyd eines Alkohol- oder Säureradicals enthält. Die folgenden Beispiele, ausgedrückt in Crum-Brown's *) graphischer Schreibart der Formeln, werden diese Definition erläutern :

*) Edinburgh Phil. Trans. f. 1864, 707. Es ist sehr zu wünschen, dafs die Chemiker diese graphischen Formeln überall da anwen-

Milchsäure

Methylactinsäure

Acetolactinsäure.

Die synthetische Untersuchung der Säuren dieser Reihe gewährt einen Einblick in zahlreiche und interessante Fälle von Isomerie, welche bis jetzt im besten Falle nur unvollkommene Erklärung fanden. Beginnen wir mit dem niedrigsten Gliede der Reihe, so haben wir für die Glycolsäure die Formel :

den, wo sie die Art auszudrücken wünschen, in welcher sie sich die Elemente einer chemischen Verbindung vereinigt denken. Es ist oft ungemein schwierig, aus symbolischen Formeln zu ersehen, welche Ansicht durch die Zusammenstellung der chemischen Symbole eigentlich ausgesprochen werden soll; bei der Anwendung graphischer Formeln kann eine solche Schwierigkeit nicht vorkommen, und wir glauben deshalb, daß die Anwendung solcher Formeln, wo es sich um den Ausdruck der Constitution handelt, beträchtliche Vortheile für die Klarheit und Bestimmtheit des Ausdrucks gewährt. Es ist kaum nöthig, Crum-Brown's Bemerkung zu wiederholen, daß diese Formeln nur einen Ausdruck der chemischen und nicht der physikalischen Stellung der Atome geben sollen. Um eine Vergleichung der graphischen Formeln mit den symbolischen zu erleichtern, haben wir manchmal (so wie es oben geschehen) die ersteren mittelst punktirter Linien in die sie zusammensetzenden Radicale zerlegt. Diese Zerlegung hilft einerseits dem Auge bei dem Lesen der Formeln, aber andererseits weist sie auch sehr deutlich darauf hin, wie rein conventionell, mindestens in den meisten Fällen, der Character solcher Radicale ist.

Ein Blick auf diese Formel zeigt, dafs für die Glycol-säure keine isomere Modification existiren kann, aufser bei totaler Veränderung des Typus, *wenn nicht den einzelnen Verwandtschaftseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein verschiedener Werth beigelegt wird.* Der unterhalb der punktirten Linie stehende Theil der Formel repräsentirt Oxatyl, welches, wie wir, bereits gezeigt haben, keiner Aenderung fähig ist, ohne dafs der saure Character der Verbindung verloren ginge; es bleibt also nur der oberhalb der punktirten Linie stehende Theil der Formel, welcher der folgenden Abänderung fähig ist :

Die durch die so abgeänderte Formel repräsentirte Säure ist nicht mehr unter unserer Definition der Säuren der Milchsäure-Reihe einbegriffen. Sie ist Carbomethylsäure und unterscheidet sich wesentlich von der Glycolsäure und der Milchsäure-Reihe im Allgemeinen, sofern der Kohlenstoff ihres chlorylen Radicals, des Oxatyls, an den Kohlenstoff des basylen Radicals mittelst Sauerstoff geknüpft ist *).

---

*) Mit dieser Vorstellung von der Constitution der Carbomethylsäure haben wir nur einen Schritt weiter zu gehen, um die Constitution

Da kein entscheidender Beweis dafür vorliegt, daß die Homolactinsäure von der Glycolsäure verschieden ist, so sind Erfahrung und Theorie darüber in Uebereinstimmung, daß die Formel $C_2H_4O_3$ nur Eine Säure der Milchsäure-Reihe repräsentirt.

Gehen wir eine Stufe höher in dieser Reihe, so haben wir in der Formel der Milchsäure einen Ausdruck, welcher der drei folgenden Combinationen ohne Austreten aus dem Milchsäure-Typus fähig ist :

der Kohlensäure selbst und die anomale Basicität dieser Säure zu erkennen, denn wenn wir in dieser graphischen Formel für die Carbomethylsäure das Methyl durch Wasserstoff ersetzen, so haben wir :

Es wird auf diese Weise klar, daß unser Radical Oxatyl, wenn mit Hydroxyl vereinigt, hinreichend stark chloryl wirkt, um eine schwach zweibasische Säure zu bilden; aber sofern die Kohlensäure nicht in die Kategorie der organischen Säuren gehört, giebt sie auch keine Ausnahme für das oben ausgesprochene Gesetz ab.

Nr. 1.

Nr. 2.

Nr. 3.

Oder symbolisch ausgedrückt :

Nr. 1.

Nr. 2.

Nr. 3.

Alle durch diese Formeln ausgedrückten Säuren sind bekannt. Die erste drückt die Constitution der Milchsäure aus, welche in die S. 26 f. besprochene Abtheilung der normalen Säuren $\left(\begin{smallmatrix} \text{CRHHo} \\ \text{COHo} \end{smallmatrix} \right)$ gehört; die zweite zeigt die Constitution der Paramilchsäure, während die dritte den Ausdruck für die Methylglycolsäure abgibt. Der Beweis dafür, daß die beiden ersten Säuren die hier für sie angegebene Constitution besitzen, wird durch die schönen, von Wislicenus *) und Lippmann **) ausgedachten Verfahren für die Darstellung derselben auf synthetischem Wege erbracht. Der erstere Chemiker hat namentlich gezeigt, daß Aethylidencyanhydrat durch Kochen mit Kali zu

*) Diese Annalen CXXVIII, 1.

**) Dasselbst CXXIX, 81. — Crum-Brown hat bereits diese Beziehung zwischen Milchsäure und Paramilchsäure hervorgehoben, wie auch die weiter unten für Aethylen gegebene Formel. Edinburgh Phil. Trans. f. 1864, p. 712.

einem milchsauren Salz umgewandelt wird, während Aethylencyanhydrat unter ähnlichen Umständen zu Paramilchsäure umgewandelt wird. Auch Lippmann hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Phosgengas auf Aethylen Paramilchsäure gebildet wird. Nun läßt die Bildungsweise des Aethylidens, oder vielmehr seiner Verbindungen, kaum einen Zweifel darüber, daß dieser Körper, wenn für sich dargestellt, folgende atomistische Constitution haben würde :

es würde bestehen aus einem Atom Methyl, verbunden mit einem Atom Kohlenstoff, von dessen Verwandtschaftseinheiten zwei sich gegenseitig ausgleichen. Hiernach findet die Bildung von Aethylidendichlorid aus Aldehyd und Phosphorchlorid in folgender Weise statt :

einfach also, indem der Sauerstoff in dem Aldehyd durch Chlor ersetzt wird. Und dann bleibt als einzige mögliche Formel für das Aethylen die folgende :

Ist nun die Constitution des Aethylidens und des Aethylens so, wie sie hier gefunden wurde, so muß das erstere eine Säure von der S. 36 unter Nr. 1 angegebenen Constitution, das letztere eine Säure von der unter Nr. 2 angegebenen Constitution entstehen lassen. Die wirklich von diesen

Körpern ausgehend dargestellten Säuren sind die Milchsäure und die Paramilchsäure; deshalb betrachten wir Nr. 1 als die Constitutionsformel der Milchsäure und Nr. 2 als die der Paramilchsäure, welche Schlussfolgerung vollkommen mit allen den Reactionen in Einklang steht, bei welchen die Bildung dieser Säuren ausfindig gemacht werden kann. So haben wir für die Bildung der Milchsäure durch Oxydation des Propylglycols *) :

dann für die Bildung dieser Säure aus Aethylidencyanhydrat :

Die in dieser Gleichung für milchsaures Kalium gegebene Formel ist von der früher gebrauchten nur anscheinend im Typus verschieden, denn :

Bei der von Ulrich **) untersuchten interessanten Reaction, durch welche Chlorpropionsäure zu Milchsäure umgewandelt wird, haben wir folgende Umsetzung :

Auch die Bildung von Lactaminsäure (Alanin), und die von Milchsäure aus der letzteren durch die Einwirkung von salpetriger Säure, dienen der hier dargelegten Betrachtungsweise offenbar zur Bestätigung :

*) Wurtz, diese Annalen CV, 205.

**) Diese Annalen CIX, 271.

Nicht die wenigst interessante unter den Reactionen, welche für die Erkenntnifs der Constitution der Milchsäure von Wichtigkeit sind, ist die vor Kurzem durch Wislicenus *) beschriebene Bildung dieser Säure durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Pyrotraubensäure :

Durch eine analoge Reaction ist die Glyoxalsäure, welche wir als die zur Pyrotraubensäure nächste niedrigere homologe Verbindung betrachten, durch Debus **) zu Glycolsäure umgewandelt worden :

In ganz ähnlicher Weise läßt sich zeigen, daß die S. 36 Nr. 2 gegebene Formel die Constitution der Paramilchsäure ausdrückt, welche der fünften Abtheilung oder den normalen olefinehaltigen Säuren

zugehört. Daß die Paramilchsäure diese Constitution besitzt, erweist sich erstens durch ihre Bildung aus Cyanwasserstoffsäure-Glycoläther :

*) Diese Annalen CXXVI, 225.

**) Daselbst CXXVI, 145.

und zweitens durch ihre Bildung aus Phosgengas und Aethylen :

Durch die Einwirkung von Wasser auf β Chlorpropionylchlorid entsteht ein Körper von der Zusammensetzung der Chlorpropionsäure; aber sofern dieser Körper bei dem Kochen mit Kali Paramilchsäure liefert, während die Chlorpropionsäure unter denselben Umständen Milchsäure giebt, muß die erstere chlorhaltige Säure mit der letzteren nur isomer und nicht identisch sein. Wenn nun auch die Formel der Propionsäure die Existenz einer mit dieser Säure isomeren Säure nicht zuletzt, so ist doch für die Chlorpropionsäure die Existenz zweier isomerer Modificationen möglich, wie man aus den folgenden graphischen Formeln ersieht :

Eine Vergleichung dieser Formeln mit denen der Milchsäure und der Paramilchsäure (S. 36) zeigt auf den ersten Blick, daß Nr. 1 diejenige Chlorpropionsäure ist, welche Milchsäure liefert, während Nr. 2 Isochlorpropionsäure ist, welche durch Eintreten von Hydroxyl an die Stelle des in ihr enthaltenen Chlors Paramilchsäure geben muß. Bei der

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand geben offenbar diese beiden isomeren chlorhaltigen Verbindungen dieselbe Propionsäure.

Die Ursache der Isomerie der Methylglycolsäure (Nr. 3, S. 36) ist so klar, daß sie eine weitere Besprechung nicht benöthigt. Steigen wir um Ein Glied höher in der Reihe, so zeigt sich eine so rasche Zunahme in der Anzahl isomerer Säuren, daß wir nun deren nicht weniger als *acht* vorfinden, welche unter sich isomer sämmtlich der Milchsäure-Familie angehören :

Normale Säure	Secundäre Säure	Aus der Nebenreihe der normalen Säure	
Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.
$\begin{cases} \text{CAeHH o} \\ \text{COH o} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CMe}_2\text{H o} \\ \text{COH o} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CH}_2\text{Aeo} \\ \text{COH o} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CMeHMe o} \\ \text{COH o} \end{cases}$
Normale olefinehaltige Säuren			
Nr. 5.	Nr. 6.	Nr. 7.	Nr. 8.
$\begin{cases} \text{CH}_2\text{H o} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{COH o} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CH}_2\text{H o} \\ \text{CMeH} \\ \text{COH o} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CMeHH o} \\ \text{CH}_2 \\ \text{COH o} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{CH}_2\text{Meo} \\ \text{CH}_2 \\ \text{COH o} \end{cases}$
Aus d. Nebenreihe d. normalen olefinehalt. Säuren			

Von diesen Säuren sind die durch Nr. 1, 2 und 3 formulirten bekannt. Nr. 1 ist Oxybuttersäure; Nr. 2 ist Dimethoxalsäure, welche wahrscheinlich mit Städeler's *) Acetonsäure identisch ist. Unter dieser Annahme ist die Bildung der letzteren durch die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Aceton leicht verständlich :

Die Eigenschaften der Acetonsäure und ihrer Salze, wie sie Städeler beschrieben hat, sind in guter Uebereinstim-

*) Diese Annalen CXI, 320.

mung mit den von uns für die Dimethoxalsäure und die Verbindungen derselben beobachteten; beide Säuren entwickeln bei dem Erhitzen mit Kalihydrat den Geruch nach Aceton und werden durch concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von viel Gas ohne Schwärzung zersetzt.

Die dritte der obigen Formeln kommt offenbar Heintz' Aethylglycolsäure *) zu. Die Bildungsweise von Wurtz' Butylactinsäure, welche durch ein analytisches Verfahren dargestellt wurde, bietet keinen sicheren Anhaltspunkt, eine Schlussfolgerung bezüglich der Constitution dieser Säure ziehen zu lassen.

Von den bei Gehalt an 5 At. Kohlenstoff möglichen Säuren sind nur zwei, die Aethomethoxalsäure und die Valerolactinsäure, bekannt. Die Isomerie dieser beiden Säuren erhellt aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte derselben, denn die Valerolactinsäure schmilzt bei 80°, während die Aethomethoxalsäure bei 63° schmilzt. Eine Betrachtung der rationellen Formeln dieser Säuren zeigt, auf was die Isomerie derselben beruht :

Von Säuren, welche 6 At. Kohlenstoff enthalten, sind drei bekannt, welchen wir die folgenden Formeln beilegen :

Die hier gegebene Formel für Leucinsäure gründet sich auf die von Limpricht **) angegebene interessante Reaction

*) Pogg. Ann. CIX, 331.

**) Diese Annalen XCIV, 243.

zur synthetischen Darstellung des Leucins aus Valeraldehyd und Cyanwasserstoffsäure.

Kolbe hat gezeigt, daß die Valeriansäure Butyl enthält; also hat das Valeraldehyd die durch die Formel $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{Bu} \\ \text{COH} \end{smallmatrix} \right.$ ausgedrückte Constitution, und die von Limpricht angegebene Reaction kann mithin ausgedrückt werden durch die Gleichung :

Wenn dieß die rationelle Formel des Leucins ist, so läßt die Umwandlung desselben in Leucinsäure, durch Einwirkung von salpetriger Säure, die Constitution der Leucinsäure erkennen :

Wir hegen keinen Zweifel darüber, daß die Leucinsäure und die Diäthoxalsäure nur isomer sind, obgleich wir bis jetzt für sie noch keine wesentliche Verschiedenheit beobachten konnten; beide Säuren schmelzen bei nahezu derselben Temperatur (Leucinsäure bei 73° und Diäthoxalsäure bei 74,5°). Waage *) giebt an, daß das leucinsaure Zink 300 Theile Wasser zur Lösung braucht, während wir finden, daß diäthoxalsaures Zink 302 Theile Wasser bei 16° nöthig hat. Ohne Zweifel wird die Untersuchung der Umwandlungsproducte dieser Säuren die zwischen ihnen stattfindende Verschiedenheit aufdecken; wir sind jetzt mit der Darstellung von Leucinsäure für diesen Zweck beschäftigt. Wir haben auch bei der Mittheilung unserer Experimentaluntersuchungen angegeben, daß die aus diäthoxalsaurem Methyl dargestellte

* Diese Annalen CXVIII, 295.

Diäthoxalsäure ein Silbersalz von etwas anderen Eigenschaften giebt, als die aus dem diäthoxalsauren Aethyl erhaltene Säure; und wir haben selbst auf Anzeichen aufmerksam gemacht, daß noch eine dritte, durch Synthese darstellbare isomere Säure existire; aber wir behalten uns die weitere Untersuchung der Natur dieser Säuren für eine spätere Mittheilung vor.

Ueber die Zerlegung der Säuren der Milchsäure-Reihe in ihre näheren Bestandtheile.

Die von uns dargelegten Untersuchungen zeigen, daß die Abtheilung der Säuren der Milchsäure-Reihe, welche wir als secundäre Säuren bezeichnet haben, sich von der Oxalsäure durch die Substitution von zwei Atomen monovalenter Alkoholradicale an die Stelle von Einem Atom Sauerstoff in dieser Säure ableitet. Durch diese Substitution wird das Eine der Oxatyl-Atome in der Oxalsäure zerstört, und so die letztere aus einer zweibasischen in eine einbasische Säure umgewandelt. Diese Theorie der Structur der secundären Säuren, welche durch die Art ihrer Bildung in einer nicht mißzuverstehenden Weise angezeigt wird, haben wir auch auf die normalen Säuren ausgedehnt, welche hiernach betrachtet werden als sich ableitend von der Oxalsäure, indem Ein Atom Sauerstoff in der letzteren entweder nur durch Wasserstoff, wie in der Glycolsäure, oder durch Ein Atom Wasserstoff und Ein Atom eines monovalenten Alkoholradicals ersetzt wird :

Wir haben bisher nur auf Synthesen gestützte Beweise für diese Constitution beigebracht; aber wenn die durch unsere Hypothese angezeigten Radicale wirklich in diesen Säuren existiren, so wirft sich die Frage auf, ob sie nicht

aus dem complicirt zusammengesetzten Molecul herausgesondert werden können, sei es in dem Zustand, in welchem sie in dasselbe eingingen, oder doch jedenfalls in der Form wohl nachgewiesener Derivate. Ein solcher auf Zerlegungen gestützter Beweis würde, wenn er auch weniger ins Gewicht fällt als ein auf Synthesen gestützter, doch als ein bestätigendes Zeugniß von Werth sein. Wir wollen defshalb zeigen, in welcher Weise eine solche Zerlegung dieser Säuren in ihre näheren Bestandtheile ausgeführt werden kann, und in dieser Absicht zunächst nachzuweisen suchen, daß, wenn in einer Kette von Kohlenstoffatomen zwei durch zwei Verwandtschaftseinheiten eines jeden vereinigt sind und die übrigen Atome nur durch je Eine Verwandtschaftseinheit, die Kette leichter da aufbricht, wo zwei Ausgleichungen von Verwandtschaftseinheiten stattfinden, als an irgend einer anderen Stelle. Wir haben gezeigt, wie in der Dimethoxalsäure sich eine schwächere Verbindungsstelle solcher Art hervorbringen läßt *); denn wenn Dimethoxalsäureäther mit Phosphorchlorür behandelt wird, so wird er zu methacrylsaurem Aethyl umgewandelt, dessen Säure zwei Atome Kohlenstoff in der eben angegebenen Art vereinigt enthält. Die Art dieser Umwandlung und die Verbindungsstelle, welche in solcher Weise zur schwächeren wird, ersieht man aus den folgenden graphischen Formeln :

Dimethoxalsäure

Methacrylsäure.

*) Diese Annalen CXXXVI, 12.

Wird nun die Methacrylsäure mit Kali erhitzt, so geht das Säuremolecul an der durch die punktirte Linie bezeichneten Stelle auseinander, unter Bildung von Propionsäure und Ameisensäure :

Propionsäure

Ameisensäure.

So ist also das eine der ursprünglich in die Oxalsäure eingeführten Methylatome jetzt in der Form des wohlbekannten Derivates desselben, der Ameisensäure, herausgezogen. Wir haben durch Synthese bewiesen, daß die Propionsäure Methacetsäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CMeH}_2 \\ \text{COH} \end{array} \right.$ ist; aber es bleibt noch übrig, dieses zweite Methylatom aus ihr herauszuziehen. Wir könnten, um dieß zu bewerkstelligen, die Propionsäure zu Chlorpropionsäure und die letztere zu milchsaurem Aethyl umwandeln, was mittelst gut bekannter Verfahren ausführbar wäre, um durch Wiederholen der oben beschriebenen Reactionen mit Phosphorchlorür und Aetzkali das zweite Methylatom so wie das erste in der Form von Ameisensäure abzuscheiden; aber leider versagt die Reaction mit Phosphorchlorür, welche mit einer secundären Säure so leicht vor sich geht, bei Anwendung auf eine normale Säure der Milchsäure-Reihe, und wir sind deshalb gezwungen, in anderer Weise die Erreichung unseres Zieles zu versuchen. Es bedarf jedoch, um das noch übrige Methylatom in unversehrter

Form herauszuziehen, nur der Benutzung der von Kolbe *) beschriebenen schönen Reactionen. Wenn nämlich die, in der oben beschriebenen Weise als Derivat erhaltene Milchsäure der Einwirkung von electrolytisch ausgeschiedenem Sauerstoff unterworfen wird, so wird sie zu Kohlensäure und Aldehyd umgewandelt :

Wie man sieht, wird hier das eine der in der ursprünglichen Oxalsäure ($\begin{Bmatrix} \text{COHo} \\ \text{COHo} \end{Bmatrix}$) enthaltenen Oxatylatome in der Form des wohlbekannten Derivates, der Kohlensäure, ausgeschieden.

Das in solcher Weise erhaltene Aldehyd, welches das fragliche Methylatom enthält, braucht man nun nur zu Essigsäure zu oxydiren und die letztere noch einmal der Einwirkung des electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs zu unterwerfen, um das Methylatom frei zu machen und das noch übrige, ursprünglich in der Oxalsäure enthalten gewesene Oxatylatom als Kohlensäure zu erhalten :

Wir stellen hier noch die für die Synthese der Dimethoxalsäure in Anwendung gekommenen Materialien zusammen mit den Producten, welche durch die Zerlegung dieser Säure erhalten worden sind :

Materialien für die Synthese :	
I.	II.
$\begin{Bmatrix} \text{COHo} \\ \text{COHo} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$
Oxalsäure	Methyl.

---

*) Diese Annalen CXIII, 244.

Producte der Zerlegung :

I.	II.	III.
2 COH o_2	CH_3	COHH o
Kohlensäure	Methyl	Ameisensäure.

In gleicher Weise können die in den anderen, zu der Abtheilung der normalen und zu der der secundären Säuren gehörigen Säuren der Milchsäure-Reihe enthaltenen Radicale herausgezogen werden, während es bereits durch Butlerow *) nachgewiesen worden ist, daß die zu der Nebenreihe der normalen Säuren gehörigen Säuren bei Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäurelösung das in diesen Säuren durch Sauerstoff mit Kohlenstoff verknüpfte Alkoholradical in der Form der Jodverbindung desselben ausgeben; z. B. die äthylirte Milchsäure :

Die olefinehaltigen Säuren sind noch zu wenig bekannt, als daß ihre Constitution in dieser Weise, durch Zerlegung derselben, untersucht werden könnte. Diese Säuren leiten sich von der Oxalsäure nicht lediglich durch Substitution, sondern durch gleichzeitige Substitution eines Olefine-Kohlenwasserstoffs ab. Sie lassen sich in der That als einigermaßen in derselben Beziehung zu den normalen Säuren stehend betrachten, in welcher die Polyäthylenglycole zu den normalen Glycolen stehen, wie die folgende Vergleichung verdeutlicht :

*) Diese Annalen CXVIII, 326.

In dem Folgenden wollen wir noch eine Uebersicht der Schlussfolgerungen geben, zu welchen uns unsere Untersuchungen geführt haben :

1) Alle Säuren der Milchsäure-Reihe sind wesentlich einbasisch.

2) Diese Säuren sind viererlei Art, nämlich normale, secundäre, normale olefinehaltige oder secundäre olefinehaltige Säuren; und jede dieser Arten hat ihre eigene Nebenreihe von Säuren, in welchen der Wasserstoff des in dem positiven oder basylen Bestandtheil der Säure enthaltenen Hydroxyls durch ein, positives oder negatives, zusammengesetztes organisches Radical ersetzt ist.

3) Die normalen Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab, durch Ersetzung von 1 Atom Sauerstoff entweder durch 2 Atome Wasserstoff, oder durch 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom eines Alkoholradicals.

4) Die secundären Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab durch Ersetzung von 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome monovalenter Alkoholradicale.

5) Die olefinehaltigen Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab durch eine ähnliche Substitution zwei positiver monovalenter Radicale an die Stelle von 1 Atom Sauerstoff, unter gleichzeitiger Einschaltung eines Olefine-Kohlenwasserstoffs oder divalenten Radicals C_nH_{2n} zwischen die zwei Oxatylatome.

6) Die Säuren der Milchsäure-Reihe stehen zu den Säuren der Essigsäure-Reihe in der sehr einfachen, zuerst durch Kolbe hervorgehobenen Beziehung : dafs nämlich, wenn das in dem positiven Radical einer Säure der Milchsäure-Reihe enthaltene Hydroxyl, Aethoxyl u. s. w. durch Wasserstoff ersetzt wird, diese Säure zu einem Glied der Essigsäure-Reihe umgewandelt wird.

7) Die Säuren der Milchsäure-Reihe stehen in einer fast eben so einfachen Beziehung zu den Säuren der Acrylsäure-Reihe, wie sich aus der Vergleichung der folgenden Formeln ergibt :

Ueber die Bildungsweise einiger Kobalt-aminverbindungen;

von C. D. Braun.

Im Bande CXXV dieser Annalen, S. 156 theilte ich die Wege mit, auf denen es gelingt, sich in sehr kurzer Zeit von der Bildungsweise der Kobaltaminsalze zu überzeugen. Die angegebenen Methoden eignen sich aber nicht zur Darstellung der Verbindungen in gröfserer Menge. Aufser jenen früher erwähnten Bildungsweisen habe ich nun im Verlaufe meiner Studien über diese Amine noch eine Reihe anderer beobachtet, die ich nun nicht mehr säumen will wenigstens zum gröfseren Theile hier mitzutheilen. Bei Gelegenheit meines Berichtes über die Darstellung u. s. w. des Hexaminchlorids *) und der Untersuchungen über die Kobaltipentaminsulfate **) habe ich eine gröfsere Untersuchung über den in Rede stehenden Gegenstand in Aussicht gestellt. Die Schwierigkeit bei der Reindarstellung vieler dieser Körper, die mühseligen und oft vergeblichen Analysen bei, durch

*) Zeitschr. für analyt. Chem. Jahrg. III, S. 470.

**) Diese Annalen CXXXVIII, 109.