Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

1. Ueber die Aethylmilchsäure ;

von Dr. A. Butlerow.

Die Einwirkung des Alkohalnatriums auf Jodoform liefert bekanntlich unter anderen Producten Acrylsäure und die Säure $C_5H_{10}O_3$, welche ich vorläufig als *Valerolactinsäure* bezeichnet habe. Indem ich diese letztere beschrieb, habe ich zugleich darauf aufmerksam gemacht, daß die Bildung derselben durch eine directe Vereinigung der Acrylsäure mit dem Alkohol erklärt werden könne : $C_3H_4O_2 + C_2H_6O = C_5H_{10}O_3$. — Die nachfolgenden Untersuchungen vergrößern um ein Bedeutendes die Wahrscheinlichkeit einer solchen Voraussetzung und zeigen zugleich, daß die sogenannte Valerolactinsäure nichts Anderes als *Aethylmilchsäure* ist, — identisch mit der, welche Wurtz durch die Einwirkung von Aetzkali auf Milchsäurediäthyläther erhalten hat. — Die interessante, von Lautemann beobachtete Umwandlung der Milchsäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff hat mir die Veranlassung zum Studium der Einwirkung dieses letzteren auf die bei der Reaction des Alkohalnatriums auf Jodoform entstehende Säure $C_5H_{10}O_3$ gegeben, und die von mir erhaltenen Resultate, indem sie die wahre Natur der Säure $C_5H_{10}O_3$ feststellen, zeigen zugleich die Richtigkeit der von Wurtz in Hinsicht der Aethylmilchsäure ausgesprochenen Voraussetzung. *) Denn obgleich durch Alkalien

*) Ann. chim. phys. [3] LIX, 174. [In dieser Abhandlung theilt Wurtz ausführlicher die Untersuchungen mit, deren Resultate nach vorläufigen Mittheilungen derselben schon in diesen Annalen

nicht spaltbar, scheidet sie bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure die in ihr enthaltene Aethylgruppe leicht als Jodäthyl aus.

Wird die Aethylmilchsäure (Valerolactinsäure) mit Wasser und Zweifachjodphosphor oder mit sehr concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure (die Säure von mittlerer Concentration wirkt darauf bei 100° gar nicht ein) erhitzt, so scheidet sich bald Jodäthyl als schwere ölförmige Flüssigkeit aus. Durch vorsichtiges Destilliren wird dasselbe von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und durch Behandeln mit etwas Kalilauge, Waschen mit Wasser und Rectification rein

CVIII, 192 und CXII, 232 angegeben wurden, von weiteren Resultaten namentlich aber das die *Aethylmilchsäure* Betreffende. Diese Säure entsteht, unter Freiwerden von Alkohol, aus dem Milchsäure-Aether $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_4\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \Theta_2$ (diese Ann. CXII, 233) bei Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge, entsprechend der Gleichung:

Neutralisirt man die durch längeres Kochen des Milchsäure-Aethers mit Kalilauge resultirende Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aus, so erhält man äthylmilchsaures Kali in Lösung. Durch Zusatz von Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zu dieser Lösung, Abfiltriren des ausgeschiedenen schwefelsauren Kali's und Neutralisiren des Filtrats mit Kalkmilch, Abfiltriren des schwefelsauren Kalks und Concentriren des Filtrats wurde der äthylschwefelsaure Kalk in Form weißer Warzen erhalten; er ergab nach dem Trocknen

bei 100° die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{Ca}\Theta_3 = \left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_4\Theta \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix} \right\} \Theta_2$ (gefun-

den wurden 44,25 u. 43,23 pC. C, 6,82 u. 7,30 H und 14,40 Ca; es berechnen sich 43,79 pC. C, 6,56 H und 14,59 Ca). Dieses Kalksalz ist leichtlöslich in Wasser und scheidet sich aus der wässrigen Lösung in krystallinischen Krusten aus. Das Zinksalz ist nicht krystallisirbar, sondern seine Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

D. R.]

erhalten. Man erkennt den Körper leicht als Jodäthyl nach seinem Siedepunkt und anderen Eigenschaften; zur weiteren Bestätigung seiner Natur habe ich ihn in Oxalsäureäther verwandelt und die Quantität des bei dieser Reaction sich bildenden Jodsilbers bestimmt. 1,2768 Grm. Substanz gaben 1,9410 Jodsilber. Diese Zahlen entsprechen in Procenten :

	Versuch	Theorie
J	82,15	81,41.

Wird nun die wässrige saure Flüssigkeit, von welcher das Jodäthyl abgeschieden ist, mit Alkali gesättigt und mit überschüssiger Weinsäure destillirt, so geht verdünnte Propionsäure über.

In der Voraussetzung, daß diese letztere durch Reduction der zuerst entstandenen Milchsäure gebildet werde :

liefs ich die Substanzen in äquivalenten Mengen auf einander einwirken. Zwei Gemische, das erste aus 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 1 Aeq. sehr concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure, das zweite aus 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 3 Aeq. Jodwasserstoffsäure, wurden in Glasröhren zugeschmolzen und einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Die Zersetzung war bald vollständig. Die nach der Abscheidung des Jodäthyls erhaltenen sauren Flüssigkeiten wurden mit feingepulvertem Bleioxyd bis zur Entfärbung behandelt, filtrirt und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreit. Der Ueberschuß von Schwefelwasserstoff wurde durch Kochen entfernt. Die Flüssigkeit, welche von der Einwirkung der in gleicher Anzahl von Aequivalenten angewandten Substanzen abstammte, gab mit kohlen-saurem Zink gesättigt und abgedampft eine reichliche Krystallisation von milchsaurem Zink. Dieses Salz verlor beim Trocknen im Wasserbade 17,48 pC.; die Formel $C_3H_6O_3 + 1\frac{1}{2}HO$ fordert 18,17 pC. Die zweite,

bei der Einwirkung von 1 Aeq. Aethylmilchsäure und 3 Aeq. Jodwasserstoffsäure erhaltene Flüssigkeit, wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und aus dem Natronsalze ein Silbersalz erhalten. Dieses letztere stellte propionsaures Silber vor und wurde bei der Krystallisation in Form kleiner weißer Krystallblättchen erhalten. Bei der Analyse beider Salze bekam ich folgende Resultate :

1. 0,2750 Zinksalz gaben 0,2978 Kohlensäure, 0,0995 Wasser und 0,0913 Zinkoxyd.
2. 0,2620 Silbersalz gaben 0,1867 Kohlensäure, 0,0590 Wasser und 0,1565 Silber.

Daraus ergibt sich in Procenten :

	Versuch	Theorie
1. C ₃	29,52	29,56
H ₅	4,00	4,10
Zn	26,69	26,89
O ₃	39,79	39,45
2. C ₃	19,42	19,88
H ₃	2,48	2,76
Ag	59,73	59,66
O ₂	18,37	17,70

Um die Identität der bei der Einwirkung des Alkohalnatriums auf Jodoform sich bildenden Säure mit der Wurtz'schen Aethylmilchsäure zu beweisen, habe ich durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl den Aether der ersteren erhalten und denselben mit dem nach der Methode von Wurtz bereiteten Milchsäure-Diäthyläther verglichen. Die beiden Aetherarten waren identisch : sie besaßen denselben Geruch und kochten bei derselben Temperatur. Weiter wurde der Wurtz'sche Milchsäure-Diäthyläther mit Aetzkalk und Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade erhitzt, der auf diese Weise entstandene äthylmilchsaure Kalk krystallisirt erhalten und dem von mir beschriebenen valerolactinsäuren Kalke vollkommen ähnlich gefunden. Von anderer Seite wurde auch bestätigt, daß das Zinksalz der aus Alkohol-

natrium und Jodoform bereiteten Säure ohne zu krystallisiren zu einer farblosen gummiartigen Masse austrocknet, wie es Wurtz für das äthylmilchsaure Zink beobachtet hat.

Enlich habe ich noch mit dem Kalksalze der nach der Methode von Wurtz erhaltenen Aethylmilchsäure ihr Silbersalz bereitet, und an demselben alle charakteristischen Eigenschaften meines valerolactinsäuren Silbers wiedergefunden. Beim Glühen gab das Silbersalz 48,22 pC. Silber, während die Theorie 48,00 pC. fordert.

Es ist wahrscheinlich, daß die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und ihrer Analoge ein einfaches und allgemeines Mittel zur Ausscheidung der den typischen (nicht den basischen) Wasserstoff ersetzenden Gruppen an die Hand giebt. Die Spaltung verschiedener Körper der organischen Natur (Glucoside u. s. w.) bei der Einwirkung der verdünnten Säuren gehört auch vielleicht bis zu einem gewissen Grade zu derselben Reihe von Erscheinungen. — Es ist auch zu bemerken, daß die von Heintz erhaltenen Säuren sich ebenfalls ohne Zweifel durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure leicht in Glycolsäure und in die Jodüre ihrer respectiven Alkoholradicale spalten werden. Die Analogie dieser Säuren mit der Aethylmilchsäure würde auf diese Weise bewiesen sein.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, wie es schon von Kolbe ausgesprochen worden ist*), daß die Anissäure eigentlich Methyloxybenzoësäure (Oxymethylbenzoësäure von Kolbe) oder Methylsalicylsäure sei; ich hielt es daher für interessant, dieselbe der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zu unterwerfen, und in der That hat Herr Const. Laitzeff, welcher diese Arbeit unternahm, dabei Jodmethyl erhalten. Seine Arbeit ist nur angefangen, sie scheint aber schon jetzt

*) Lehrb. d. organ. Chemie II, 135.

manchen Aufschluß über die Natur der Anissäure, ihre Beziehung zum Gaultheriaöl und über die Beziehung des Anissäuremethyläthers zu dem von Cahours erhaltenen Dimethyläther der Salicylsäure zu versprechen.

2. Ueber das Acetylen;

von *M. Miasnikoff*.

Indem ich einige Versuche mit Bromvinyl machte, bin ich zur Entdeckung einer interessanten Entstehungsweise des neulich von Berthelot unter dem Namen Acetylen beschriebenen Kohlenwasserstoffes C_2H_2 geführt worden. Diese Entstehungsweise giebt zugleich ein leichtes Mittel, Acetylen zu bereiten.

Leitet man Dämpfe von rohem, auf gewöhnliche Art bereitetem Bromvinyl in eine abgekühlte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich ein anfangs gelbes, bald grau werdendes Pulver aus, und eine ölförmige ätherische Schicht sammelt sich unter der wässerigen Flüssigkeit. Diese Schicht ist Bromvinyl, das durch eine Destillation bei ungefähr 20^0 leicht abgeschieden werden kann. Wird nun dieses Bromvinyl in Dampfform wieder in die Silberlösung geleitet, so bildet es kein pulverförmiges Product mehr; werden aber seine Dämpfe erst durch heisse alkoholische Aetzkalilösung und dann in die Silberlösung geführt, so entsteht wieder das erwähnte Product, während in der Kalilauge Bromkalium abgeschieden wird. — Macht man den Versuch so, daß die Dämpfe des Bromvinyls einige Male durch die heisse alkoholische Kalilösung hindurchstreichen, so verschwindet das Bromvinyl vollständig und das pulver-