	gefunden	
	I.	II.
Die Formel $C_{14}H_{10}CaO_6$ verlangt Calcium 12,74 pC.,	12,99	12,86
Die Formel $C_{14}H_{10}CaO_6 + 3 H_2O$ verlangt Wasser 14,67 pC.,	14,68	15,16.

Für die Oxybenzoësäure im Ferneren sehr characteristisch ist ihr Aethyläther, der nach Graebe und Schultzen fest und krystallinisch ist und bei 72 bis 74° schmilzt, während Aethylsalicylat flüssig ist und der Schmelzpunkt des Aethylparaoxybenzoates bei 112°,5 liegt *).

Ich wandte daher einen Theil der aus Chlorbenzoësäure erhaltenen Oxybenzoësäure zur Darstellung ihres Aethyläthers nach dem von Graebe und Schultzen**) eingeschlagenen Verfahren an, und erhielt denselben mit allen dort angegebenen Eigenschaften: in blätterigen, aus kochendem Wasser unverändert sich abscheidenden Krystallen, welche bei 72 bis 73° schmolzen.

Die aus Benzoësäure dargestellte Chlorbenzoësäure von 153° Schmelzpunkt geht also durch die Einwirkung schmelzenden Alkali's wirklich in Oxybenzoësäure über.

IX. Ueber den Diäthyläther einer Dimilchsäure; von Baron N. von der Brüggen, Dr. med. aus Moskau.

Von Wislicenus***) ist die wasserfreie Milchsäure als ein ätherartiges Derivat zweier Milchsäuremolecule angesehen worden, von denen das eine sich als Säure, das andere dagegen als Alkohol verhält:

*) Graebe, diese Annalen CXXXIX, 134.

**) a. a. O.

***) Diese Annalen CXXVIII, 60 und CXXXIII, 258.

oder

Es würde daraus folgen, dafs aufser ihr noch zwei isomere Anhydride der Milchsäure existiren müßten, von denen das eine als wirkliches Säureanhydrid durch die Formel

das andere dagegen als ein Analogon der Diäthyl oxyde, z. B. des Diäthyläthers, durch

auszudrücken wäre. Letzterer Körper würde danach die eigentliche zweibasische Dilactylsäure, der Diglycolsäure von Wurtz und Heintz entsprechend, darstellen, wogegen die wasserfreie Milchsäure diesen ihr von Wurtz und Friedel*) beigelegten Namen nicht verdiente, da sie sich nur wie eine einbasische Säure und nebenbei allerdings noch wie ein einsäuriger Pseudoalkohol verhalten könnte. Der Synthese nach wird der Dilactyläther der beiden genannten Forscher nichts anderes als der Aether der einbasischen wasserfreien Milchsäure sein:

keineswegs aber das ächte Monäthyl dilactat. Wurtz und Friedel bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs bei der

*) Compt. rend. LII, 1070; diese Annalen CXIX, 374.

Einwirkung des Chlorpropionäthers auf Kaliumäthylolactat der Diäthyläther der Dilactylsäure sich bilden werde; das zu erwartende Präparat sollte indeß mit der Formel

sich von dem neutralen Aether der eigentlichen Dilactylsäure

wesentlich unterscheiden. Während aus ersterem durch kochende Kalilauge Kaliumäthylolactat, Kaliumlactat und ein Molecul Aethylalkohol als Hauptzersetzung zu erwarten sind, müßte der zweite Körper bei gleicher Behandlungsweise das Kaliumsalz der zweibasischen Dilactylsäure neben zwei Moleculen Alkohol liefern.

Auf diese Betrachtungsweise gestützt, veranlafte mich Herr Professor Wislicenus, die hier stattfindenden Verhältnisse einer prüfenden Untersuchung zu unterziehen, und zwar zunächst womöglich den Aethyläther einer ächten Dilactylsäure nach der Gleichung

darzustellen.

Die Ausgangsmaterialien wurden nach den von Wurtz angegebenen Methoden bereitet und eine Abweichung nur in dem Verfahren der Gewinnung des Milchsäureäthers vorgenommen. Beim Erhitzen von syrupförmiger Milchsäure mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren wandeln sich nicht ganz 50 pC. der angewendeten Milchsäure in den Aether um, wenn man nicht unverhältnißmäfsig grofse Quantitäten von Alkohol anwendet, welche natürlich ihrerseits bei gegebenem Volum der Gefäße die Menge der Milchsäure und somit auch wieder die Ausbeute herabdrücken.

Die Umwandlung von Säure und Alkohol in den Aether wird nur bis zu einer gewissen Maximalgrenze vor sich gehen können, wo das gleichzeitig in entsprechender Menge entstandene Wasser der Einwirkung entgegentritt.

Um diese Wassermenge einzuschränken, wurde die zu ätherificirende Milchsäure zunächst durch Erhitzen auf 140 bis 150° vollständig in die sogenannte wasserfreie Milchsäure umgewandelt, diese dann in dem doppelten bis dreifachen Volumen Weingeist gelöst und nun erst in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150 bis 160° erhitzt. Die Ausbeute fällt hier bedeutend besser aus, denn zunächst kann die Hälfte der angewandten Milchsäure ohne Wasserbildung nach der Gleichung

ätherificirt, das gleichzeitig gebildete Milchsäuremolecul aber noch weiterhin wie nach dem alten Verfahren durch einen Alkoholüberschufs umgesetzt werden. In der That liefert die erhitzte Flüssigkeit bei der Destillation nur sehr wenig bei 160° noch nicht übergehenden Rückstand.

Durch öfters wiederholte Fractionirung, zuletzt über kleine Mengen Natrium, wurde der Milchsäureäther möglichst gereinigt und durch die Einwirkung von Natrium in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr in Natriummilchsäureäther verwandelt, zuletzt unter Anwendung von Wasserbadhitze.

Sobald das Natrium als solches verschwunden war, wurden die Röhren oben verengert, eine dem angewendeten Metall entsprechende Menge reinen Chlorpropionäthers zugefügt, zugeschmolzen und vierundzwanzig Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Es hat sich dann in einer lichtbraunen dicken Flüssigkeit viel Chlornatrium abgeschieden, und zwar

ohne jede Gasentwicklung, da sich die capillare Spitze der Röhren beim Anschmelzen nicht öffnet.

Der Inhalt wurde mit Wasser behandelt, in welchem sich unter Abscheidung des ölförmigen Products das Chlor-natrium löste. Durch öfteres Schütteln mit Wasser wurde ersteres möglichst gereinigt und unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure wieder getrocknet. Es enthielt noch ein wenig unveränderten Chlorpropionsäureäther. Um reine Körper zu erhalten, suchte ich es zunächst der fractionirten Destillation zu unterwerfen, machte indessen die unangenehme Erfahrung, dafs das Hauptproduct sich gröfstentheils bei etwa 200° zersetzte, wobei in der Retorte viel Kohle zurückblieb.

Bei einer dadurch nöthig werdenden Wiederholung der Darstellung des Untersuchungsmaterials wurde dasselbe zur Entfernung des Chlorpropionäthers im evacuirten Destillationsapparat so lange auf 110° erhitzt, bis im Rückstande kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Er stellt dann eine wenig bewegliche ölförmige Flüssigkeit von bräunlicher Färbung dar, welche, wenn auch noch nicht ganz rein, doch schon die erwartete Zusammensetzung des Diäthylilactats zeigt.

I. 0,1791 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1305 Wasser und 0,3593 Kohlensäure.

II. 0,1779 Grm. ebenso 0,1266 Wasser und 0,3575 Kohlensäure.

Im luftleeren Raume geht der Aether bei etwa 190° unverändert als fast farbloses Oel von schwachem ätherartigem Geruch über, dessen Elementaranalyse von den vorigen nicht abweichende Resultate gab.

III. 0,1680 Grm. lieferten 0,1221 Wasser und 0,3381 Kohlensäure.

Berechnet			Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₀	120	55,05	54,74	54,81	54,88
H ₁₈	18	8,25	8,10	7,91	8,08
O ₅	80	36,70	—	—	—
	218	100,00.			

Zur Controle der nach dem synthetischen Verfahren zu erwartenden Structurformel des Aethers wurden die Zersetzungen durch Alkali und Ammoniak studirt. Der ächte Dimilchsäureäther sollte sich dabei in das Alkalisalz der Dimilchsäure

und in ein Dilactyldiamid umsetzen :

Auffälligerweise indessen stellte sich ein durchaus abweichendes Verhalten heraus.

Zersetzung durch Alkali. — Wässrige Alkalilösungen wirken, auch wenn sie stark concentrirt anwendet werden, auf den beschriebenen Aether selbst in der Siedehitze kaum verändernd ein, alkoholische Lösungen der Alkalien nur sehr langsam, indessen doch bei genügend langer Zeitdauer vollständig. Um bei weiterer Behandlung möglichst wenig Substanz zu verlieren, wurde eine alkoholische Natronlösung von durch vorhergehende Titration bekanntem Gehalte in gemessener überschüssiger Menge mit dem ölförmigen Aether so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit sich mit Wasser klar mischte, darauf die der angewendeten Natronmenge genau entsprechende Quantität Normalschwefelsäure hinzugesetzt, das Ganze im Wasserbade verdunstet und mit Aether die freigewordene organische Säure ausgezogen, welche nach der Verdunstung des Lösungsmittels als Syrup, also ganz wie Milchsäure, zurückblieb. In Wasser aufgenommen, wurde durch Kochen mit reinem Calciumcarbonat das Calciumsalz dargestellt. Die Erwartung, es werde dasselbe ähnlich wie das Salz der Diglycolsäure schwer löslich sich beim Erkalten ausscheiden, bestätigte sich nicht, da erst bei

sehr weitem Eindunsten, fast bis zum Syrup, Krystalle gebildet wurden, welche denen des gewöhnlichen Calciumlactates vollkommen glichen. Die Vermuthung, es könnte ein unlösliches Calciumsalz bei dem nicht gelösten Carbonat zurückgeblieben sein, wurde gleichfalls durch den Versuch als unrichtig herausgestellt, da der gewaschene Rückstand beim Erhitzen völlig weifs blieb. Alle Versuche, aus dem leicht löslichen Calciumsalz schwer lösliche Metallsalze niederzuschlagen, waren erfolglos. Das auf ähnliche Weise wie das Calciumsalz dargestellte Bleisalz hinterblieb beim Verdampfen seiner Lösung als gummiartige Masse. Es war danach fast unzweifelhaft, dafs die Zersetzung durch Alkali die vermuthete Dimilchsäure weiter verändert und in Milchsäure verwandelt hatte. Um darüber in's Klare zu kommen, wurde die auf die angegebene Weise gewonnene Säure des zersetzten Aethers durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Zinkcarbonat in das Zinksalz übergeführt. Beim Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit schieden sich in der That die charakteristischen Formen des Zinklactats aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren zur Analyse verwendet wurden.

0,2530 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0459 Wasser.
Der Rest von 0,2071 Grm. hinterliefs beim Verbrennen 0,0689
reines Zinkoxyd.

Diese Zahlen stimmen in der That durchaus mit den für Zinklactat berechneten überein :

$C_6H_{10}ZnO_8$	verlangt 26,75 pC. Zn.	Gefunden 26,70 pC.
$C_6H_{10}ZnO_8 + 3H_2O$	" 18,18 pC. H_2O .	" 18,14 pC.

Die Mutterlauge vom Zinklactat wurde hierauf im Wasserbade eingedampft, bis ein Krystallhäutchen entstand, und so von Neuem etwas des Salzes erhalten. Bei weiterem Verdunsten trocknete die restirende Flüssigkeit zuletzt zu einer syrupösen Masse ein, welche durch Alkohol von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt werden konnte und beim

Verdampfen desselben wieder zurückblieb, oder durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt werden konnte. Sie enthielt Zink, welches sich durch Schwefelwasserstoff niederschlagen liefs.

Um bei der geringen Menge dieses Körpers wenigstens einigermaßen über seine Natur Aufschluß zu erhalten, wurde der Syrup bei 110° so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verlor. Er war dann in eine amorphe gummiartige Masse verwandelt, von welcher 0,3310 Grm. beim Verbrennen 0,0892 Grm. reines Zinkoxyd (= 0,07158 Grm. Zink oder 21,63 pC.) hinterliefsen. Es erwies sich somit, unter völligem Zutreffen seiner sonstigen Eigenschaften *), dieses Salz als Zinkäthylolactat, aus dessen Formel sich ein Metallgehalt von 21,74 pC. berechnet.

Aus dieser frappanten Thatsache drängt sich die Folgerung auf, dafs nicht der erwartete Aether der Dimilchsäure, sondern der Körper

entstanden war, welcher bei seiner Zersetzung durch Alkalien milchsaures und äthylmilchsaures Salz in den Molecularmengen geben mufs. War nun auch die wirklich erhaltene Menge des Zinkäthylolactats geringer als die des Zinklactats ausgefallen, so kann diefs in der Verdampfung der Lösung der freien Säuren seinen Grund haben, bei welcher die leichter flüchtige Aethylmilchsäure mit den Dämpfen des Alkohols und Aethers in gröfseren Mengen als die Milchsäure entweichen wird.

Zersetzung durch Ammoniak. — Um noch weitere Aufschlüsse zu erhalten wurde der vermeintliche Dimilchsäure-

*) Vgl. Wurtz, Ann. chim. phys. LIX, 174 und diese Annalen CXVIII, 326.

äther der Einwirkung einer Lösung von stark überschüssigem Ammoniak in reinem Aethyläther in zugeschmolzenen Glasröhren unterworfen. Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen auf 150° wurden die Röhren geöffnet und der sehr ammoniakreiche Inhalt aus dem Wasserbade abdestillirt. Die nach den Untersuchungen von Wislicenus *) wahrscheinliche Annahme, es werde sich nach der Gleichung :

Aethylolactamid neben Lactamid und Alkohol bilden, wenn nicht etwa doch ein Dilactyldiamid

entstünde, wurde jedoch in keiner Weise gerechtfertigt. Der von der ätherischen Lösung des Ammon resultirende ölförmige Rückstand war nicht zum Krystallisiren zu bringen, während ebensowohl das Lactamid als auch das Aethylolactamid bekanntlich krystallinische Körper sind, und auch das Dilactyldiamid wahrscheinlich fest sein wird. Das nicht destillirbare, gelbliche, in Wasser nicht lösliche Oel von Aldehydammoniakgeruch war aber, wie die Entwicklung von Ammoniak beim Kochen mit Kalilauge zeigte, doch wenigstens theilweise in Amid übergegangen. Es wurde der Elementaranalyse unterworfen, nachdem es durch längeres Stehen über Schwefelsäure im Vacuum von freiem Ammon und Aether völlig befreit worden war.

I. 0,2532 Grm. gaben bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer 0,1769 Wasser und 0,4723 Kohlensäure.

II. 0,3300 Grm., unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln mit kochender Natronlauge in vorgelegte reine Salzsäure abdestillirt, bis keine Spur von Ammon mehr entwickelt wurde,

*) Diese Annalen CXXXIII, 257.

gaben beim Eindampfen der Säure mit Platinchlorid und Auswaschen des Platinsalmiaks mit Aether-Alkohol beim Glühen des letzteren 0,1710 Grm. Platin, entsprechend 0,024081 Stickstoff.

III. 0,3370 Grm. wurden mit reiner Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre 12 Stunden lang auf 120° erhitzt, der Röhreninhalt mit Kalilauge in Salzsäure abdestillirt und durch Platinchlorid wie gewöhnlich der Platinsalmiak abgeschieden, gesammelt, gewaschen und gegläht. Es resultirten 0,1810 Grm. Platin, welche 0,025596 Stickstoff entsprechen.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_8H_{15}NO_4$:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₈	96	50,79	50,87	—	—
H ₁₅	15	7,94	7,76	—	—
N	14	7,41	—	7,30	7,60
O ₄	64	33,86	—	—	—
	189	100,00.			

Der Körper könnte danach entweder

d. h. Dilactylaminsäureäther oder das Amidderivat der äthylisirten wasserfreien Milchsäure sein. In beiden Fällen übrigens sollte die Ammoniakwirkung weiter getrieben werden können. Es wurde deshalb das amidartige Oel von Neuem mit ätherischer, dann auch mit alkoholischer Ammonlösung in großem Ueberschusse tagelang auf 160° erhitzt, indessen ohne jeden Erfolg, da es immer unverändert und von gleichem Stickstoffgehalte resultirte. Ammon scheint also nicht einzuwirken, so daß diese Beständigkeit gegen die Annahme, es liege der Aether der Dilactylaminsäure vor, spricht, ebenso aber auch gegen die von Wislicenus beobachtete außerordentlich leichte Zersetzbarkeit der wasserfreien Milchsäure durch Ammon seltsam contrastirt.

Es wurden endlich noch die Zersetzungsproducte des *Amids* durch kochende Alkalilösungen untersucht. Wie oben wurde auf eine abgewogene Menge der Substanz eine gemessene Quantität titrirter Kalilauge angewendet, nach Beendigung der Ammoniakentwicklung die genau äquivalente Menge Normalschwefelsäure hinzugefügt und der Flüssigkeit die organische Säure durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein stark saurer Syrup, welcher wie oben in das Zinksalz verwandelt wurde. Auch hier erhielt ich neben dem krystallinischen Zinklactat ein amorphes Salz : Zinkäthylolactat, wie folgende analytische Bestimmungen beweisen.

1. *Krystallinisches Zinksalz*, in Wasser schwer löslich. 0,2650 Grm. verloren bei 100° 0,0484 Wasser = 18,12 pC. (theoretisch 18,18 pC.).
2. *Amorphes Zinksalz*, bei 100° völlig getrocknet, hinterließen 0,3650 Grm. beim Verbrennen 0,0978 Zinkoxyd, entsprechend 0,078481 Zink oder 21,50 pC., während Zinkäthylolactat 21,74 pC. verlangt.

Ist es nach diesen Ergebnissen auch kaum mehr zweifelhaft, daß das eine Aethylatom des erhaltenen Dilactyläthers, welches mit CO.O in Verbindung stand, seinen Ort gewechselt hat, so ist doch die Unzersetzbarkeit des ersten Amidkörpers durch Ammoniak keine rechte Stütze für die Annahme, daß in meinem Dilactyläther die Verkettung der beiden Milchsäuremolecule in der Weise wie in der wasserfreien Milchsäure stattfindet.

Ich sehe mich vorläufig aufser Stande, die Frage : wo und wann die jedenfalls eingetretenen Umgruppierungen erfolgen mögen, zu beantworten, und es wird dieses auch vorläufig kaum mit Sicherheit geschehen können.

Unter der Annahme, es sei mein Dilactyläther wirklich der Körper

kann vermuthet werden, der Bildung desselben sei die Entstehung von Natriumäthylolactat vorausgegangen, oder mit anderen Worten : bei der Einwirkung von Natrium auf Milchsäureäther entstehe der Körper

gar nicht, sondern durch sofortigen Umtausch des Metalls gegen Aethyl das Natriumsalz

auf welches dann erst der Chlorpropionsäureäther einwirke. Da ich noch eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Portion reinen Milchsäureäthers besaß, war eine Prüfung auf etwaige Berechtigung dieser Annahme leicht ausführbar. Ich löste in demselben, zuletzt unter Erwärmen auf 100°, so viel Natrium als möglich auf, erhitzte darauf noch einige Zeit lang auf 150° und kochte das Product mit Wasser. Die Lösung wurde durch eine dem angewendeten Natrium entsprechende Menge Schwefelsäure zersetzt und die freigewordene organische Säure mit Aether ausgeschüttelt. Durch Abdestilliren wurde ein saurer Syrup erhalten, der in Wasser gelöst und durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz umgewandelt wurde. Dasselbe war reines Zinklactat, von welchem auch nicht die kleinste nachweisbare Menge des Salzes der Aethylmilchsäure getrennt werden konnte. Die erwartete Umsetzung des Aethylnatriolactats in Natriumäthylolactat hatte somit nicht stattgefunden.