SULLA COSTITUZIONE DELL' ACIDO LATTICO; DI H. KOLBE.

I recenti esperimenti dei signori Perkin e Duppa sull'azione dell'ammoniaca sull'acido bromacetico avendo verificato la opinione da molto tempo emessa da molti chimici che la glicocol- la sta all'acido acetico nella stessa relazione che l'ac. benzam- mico, $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{N} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2\text{O}_2$, o all'ac. benzoico $\text{HO}(\text{C}_{12}\text{H}_2)\text{C}_2\text{O}_2$, ne siegue che la glicocol- la può essere riguardata come l'acido acetammico $\text{HO} \cdot \text{C}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2\text{N} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2\text{O}_2$; precisamente come Cahours ha mostrato che l'alanina ha la composizione dell'acido pro- prionammico e la leucina del caprammico.

Questi varii acidi *ammici* si somigliano l'uno l'altro per più riguardi e specialmente in questo: — che quando le loro acquose (non alcooliche) soluzioni sono trattate con acido ni- troso, essi danno una nuova serie di acidi privi di azoto, i quali hanno l'un l'altro gli stessi rapporti che i rispettivi acidi am- mici, ma differiscono da questi ultimi per la sostituzione di HO^2 (cioè degli elementi dell'acqua ossigenata) all'amide H^2N scomposta dall'acido nitroso.

Da queste ed altre considerazioni può inferirsi che i così detti acidi glicolico, lattico e lemmico hanno una costituzione ana- loga all'acido ossibenzoico di Gerland ed hanno cogli acidi ace- tico, proprionico e caproico le medesime relazioni che l'acido ossibenzoico ha col benzoico.

Da queste relazioni e da una accurata considerazione del- l'insieme dei caratteri chimici degli acidi ossibenzoico, glicoli- co, lattico e leucico io sono venuto alla conclusione che essi sono prodotti di sostituzione degli acidi benzoico, acetico, pro- pionico e caproico cioè che sono derivati dalla sostituzione di una molecola di perossido d'idrogeno HO_2 ad un atomo di idrogeno: così

L'acido glicolico e l'ossacetico, $\text{HO} \cdot \text{C}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_2 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2\text{O}_2$, O;

L'acido lattico è l'ossipropionico, $\text{HO} \cdot \text{C}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2 \text{O}_2, \text{O};$

L'acido leucico è l'ossicaproico, $\text{HO} \cdot \text{C}_{10} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_{10} \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2 \text{O}_2, \text{O};$

E la composizione dell'acido ossibenzoico è espressa dalla
formula razionale $\text{HO} \cdot \text{C}_{12} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2 \text{O}_2, \text{O}.$

Le relazioni tra i sopra mentovati acidi primarii e i loro corrispondenti acidi ammicci ed ossiacidi derivati, si faranno forse più chiare per la seguente tavola:

L'idea che il perossido d'idrogeno possa far l'ufficio di un corpo elementare e sostituire l'idrogeno in un radicale organico pare a prima vista tanto paradossale ed improbabile che io fui sulle prime inclinato a rigettarla, ed è soltanto dopo lunga e matura riflessione che ho potuto convincermi della validità di essa. La storia della moderna chimica fornisce numerosi esempi dell'essersi infine adottata un'ipotesi che sulle

prime parve improbabile e paradossale come quella sopra menzionata: per esempio la sostituzione nei radicali organici dell'idrogeno col cloro ed anche col perossido d'azoto; ed io perciò penso probabile che la ipotesi sulla costituzione dell'acido ossibenzoico possa un giorno incontrare meno opposizione di quella che probabilmente sarà per incontrare al presente.

Per decidere la quistione se gli acidi glicolico e lattico debbano essere realmente riguardati come derivati degli acidi acetico e propionico, è necessario di accertarsi se i primi possano prodursi dai secondi e viceversa. Io sono ora occupato da esperimenti riguardanti questo punto ed ho già ottenuto dalla elettrolisi dell'acido acetico misto ad acido solforico un acido che io credo essere l'ossacetico (glicolico).

La inversa trasformazione ha luogo tanto facilmente e completamente (come è mostrato da Ulrich) che l'acido lattico sarà trovato il miglior materiale per preparare grandi quantità di acido propionico purissimo, e non vi ha dubbio che in modo simile gli acidi ossiacetico e ossicaproico possano essere facilmente convertiti negli acidi acetico e caproico.

Le vedute precedenti sono apparentemente in disaccordo coi risultati ottenuti recentemente da Wurtz sul modo di comportarsi dell'acido lattico col percloruro fosforico, e sui prodotti di decomposizione del composto risultante chiamato da Wurtz *cloruro di lattile*.

Da questi risultati, in verità, Wurtz tirò conseguenze del tutto differenti da quelle sopra esposte, e si è sforzato specialmente di dimostrare che l'acido lattico (con 6 atomi di carbonio) è un acido bibasico $2\text{HO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{O}_2$.

Ma i fatti positivi che Wurtz mette avanti in appoggio di queste viste pare a me provino la esattezza della mia propria ipotesi sulla costituzione dell'acido lattico; in verità una semplice lettura della Memoria di Wurtz bastò a convincermi che il di lui *cloruro di lattile* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{Cl}_2$ è in realtà il cloruro di cloropropionile $\left(\text{C}_4 \begin{Bmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}\right) \text{C}_2\text{O}_2, \text{Cl}$ omologo col cloruro di cloracetile, e che la trasformazione dell'acido lattico in questo composto, trattando il sale di calce col percloruro fosforico, ha luogo siccome è rappresentato dalla seguente equazione:

inoltre che l'etere clorolattico di Wurtz è il cloropropionato di etile $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \left(\text{C}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_4 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\} \right) \text{C}_2 \text{O}_2, \text{O}$, prodotto secondo l'equazione:

e che sarà facile da questi composti produrre lo stesso acido propionico. La investigazione sperimentale di tali quistioni è stata intrapresa dal Dott. Ulrich, il quale ha dimostrato che il prodotto dell'azione del percloruro di fosforo sul lattato di calce è realmente il cloruro di cloropropionile, che questo composto è convertito dall'acqua in acido cloropropionico; che l'etere clorolattico di Wurtz è il cloropropionato di etile; e che l'uno o l'altro di questi composti, quando è sottoposto all'azione dell'acqua e dell'idrogeno nascente, riproduce facilmente l'acido propionico. (Vedi la Memoria seguente).

Io tengo per certo che l'acido lattico contiene 6 atomi di carbonio, — non 12, come alcuni chimici suppongono, e che esso è monobasico ed un derivato dall'acido propionico, dal quale in verità differisce per la sostituzione del biossido d'idrogeno ad un atomo d'idrogeno del radicale.

Wurtz ha fatto l'importante osservazione che i così detti glicoli, idrato d'ossido d'etilene $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2 \text{O}_2 \cdot 2 \text{H O}$, idrato d'ossido di propilene $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2 \text{O}_2 \cdot 2 \text{H O}$, ed idrato d'ossido di amilene $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_2 \text{O}_2 \cdot 2 \text{H O}$ sono convertiti per ossidazione negli ossiacidi cioè nell'ossiacetico, nell'ossipropionico e nell'ossivale-rico (butilattico) $\text{H O} \left(\text{C}_8 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}_6 \\ \text{HO}_2 \end{smallmatrix} \right\} \right) \text{C}_2 \text{O}_2, \text{O}$ rispettivamente, e da

ciò conchiude che i glicoli sono gli alcoli corrispondenti agli acidi della serie lattica. In altro scritto, pubblicato alcuni mesi prima, Wurtz emise la opinione che l'acido ossalico è l'acido corrispondente all'idrato d'ossido d'etilene; le di lui parole sono le seguenti. L'acido ossalico bibasico può perciò riguardarsi stare al composto biacido glicol, nello stesso rapporto che l'acido acetico sta all'alcool ordinario, — opinione divisa anche da altri chimici. Ma io considero tali opinioni come decisamente false. L'idea di classificare i glicoli tra gli alcoli non ha alcun fondamento.

Per quanto utile possa essere il riguardare un gran numero di fenomeni eterogenei da un solo generale punto di vista, pure il tentativo di estendere l'idea di un alcool tanto lontano da contenere i così detti glicoli, è del tutto priva di valore scientifico; in vero per questa inutile generalizzazione si incorre più tosto nel pericolo di perdere del tutto il concetto definito di un alcool.

Noi abbiamo sinora incluso nella classe degli alcoli gli ossidi idrati dei radicali monatomici, i quali, oltre molti altri generali caratteri, si somigliano l'un l'altro specialmente in ciò: che sotto l'influenza degli agenti ossidanti si appropriano un atomo di ossigeno in luogo di uno di idrogeno, perdendo nello stesso tempo il loro atomo di acqua basica e sono convertiti in aldeidi, e poi appropriandosi altri due atomi di ossigeno nei corrispondenti acidi.

Or la prima di queste proprietà, cioè il potere di generare aldeidi per ossidazione, è del tutto mancante nei glicoli. Perchè, indipendentemente dal fatto che nessuna aldeide è stata ancor preparata da nessuno tra i così detti glicoli, può anche dimostrarsi a priori dalla comparazione delle formule razionali del-

l'alcool etilico $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{C}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dell'idrato di ossido di etilene (etilglicol) $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{C}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ che quest'ultimo non può

come il primo essere convertito in aldeide per ossidazione. Se nell'idrato d'ossido d'etilene 1 atomo d'idrogeno fosse convertito in acqua e sostituito da 1 atomo di ossigeno — cioè a dire — se il composto fosse soggetto al processo di ossidazione

analogo a quello che muta l'alcool in aldeide; il prodotto deve evidentemente essere non una aldeide, ma un corpo avente la composizione dell'acido acetico:

Questo prodotto sarà infatti sia un acido acetico idrato sia un corpo omologo coll'idrato d'ossido di lipile $(\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$ cioè un idrato del triossido di acetile $(\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}$. E per la ulteriore sostituzione di 1 atomo di biossido d'idrogeno ad 1 atomo d'idrogeno dell'acetile formasi l'acido ossiacetico, composto che Wurtz ottenne difatto come prodotto di ossidazione dell'idrato di ossido di etilene.

A queste osservazioni può essere obiettato che il gliossal di Debus $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ è l'aldeide, la quale sta tra l'idrato ossido d'etilene e l'acido ossiacetico (glicolico) o l'acido ossalico (qualsiasi di questi acidi può ora essere riguardato come corrispondente all'idrato d'ossido di etilene o al gliossal). Ma prima di entrare in tale quistione sarebbe bene decidere se siamo giustificati nel riguardare il gliossal come una aldeide. La proprietà di dare coll'ossidazione uno o due acidi più ricchi di ossigeno di esso e quella di unirsi coi bisolfiti alcalini sono comuni al gliossal e ad altri corpi che non sono aldeidi. Ma concedendo anche che il gliossal possa essere una aldeide, non è certamente l'aldeide dell'idrato di ossido di etilene o dell'acido ossiacetico, gliossilico o ossalico. Qualunque sia l'idea che ci facciamo della costituzione di essa, il processo col quale è convertito in acido ossiacetico è affatto diverso dalla formazione dell'acido acetico coll'aldeide: perocchè questo ultimo è un semplice processo di ossidazione consistente nella fissazione di 2 atomi di ossigeno; mentre che il primo consiste nella addizione di 2 atomi di acqua ai costituenti del gliossal

Io considero provvisoriamente il gliossal costituito secondo

la formula $\left(C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ HO_2 \end{smallmatrix} \right\} \right) C_2 O_2$, cioè a dire come un biossido del biatomico radicale $\left(C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ HO_2 \end{smallmatrix} \right\} \right) C_2$, del quale il membro $\left(C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ HO_2 \end{smallmatrix} \right\} \right)$ ossimetilene — derivato del metilene $C_2 H_2$ — è combinato col carbonile. La trasformazione del gliossal in acido ossiacetico può allora esprimersi razionalmente colla seguente equazione:

Per ciò che riguarda la chimica costituzione del così detto acido gliossilico, io suggerisco che può essere un prodotto di ulteriore sostituzione dell'acido acetico della stessa specie dell'acido ossiacetico, cioè acido biossacetico,

cioè acido acetico avente 2 atomi di idrogeno nel radicale sostituiti da 2 di biossido di idrogeno:

Similmente io sono di opinione (ed attualmente fo esperimenti sul proposito) che l'acido glicerico scoperto non è molto da Debus, è l'acido biossipropionico, e sta agli acidi lattico e propionico come l'acido biossacetico sta agli acidi ossiacetico ed acetico:

$\text{HO} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{C}_2\text{O}_2$, O acido proprionico

$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2$, O acido ossipropionico (lattico)

$\text{HO} \cdot \left(\text{C}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_5 \\ \text{HO}_2 \end{array} \right\} \right) \text{C}_2\text{O}_2$, O Acido bioossipropionico (glicerico).

Non ostante (del che son convinto) che gli acidi ossiacetico ed ossipropionico non istieno agli idrati di ossidi di etilene e propilene nella stessa relazione che gli acidi acetico e propilico agli alcoli etilico e propilico, pure rimane la questione se le aldeidi e gli alcoli corrispondenti agli acidi ossiacetico ed ossipropionico esistano. Di ciò io non ho alcun dubbio ed anzi credo facile il predire come queste aldeidi e questi alcoli devono essere costituiti. Riguardo alla loro empirica composizione essi avranno cogli acidi ossiacetico e ossipropionico le medesime differenze che le aldeidi e gli alcoli hanno cogli acidi, cioè differiranno tutti dai corrispondenti composti della serie dell'acido acetico di 2 atomi di ossigeno in più, come può esser visto dalla seguente tavola:

$\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$ Acido acetico	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ Aldeide acetica	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO}$ Alcool acetico (etilico)
$\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$ Acido ossiacetico	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ Aldeide ossiacetica	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{HO}$ Alcool ossiacetico.
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3$ Acido propionico	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ Aldeide propionica	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O} \cdot \text{HO}$ Alcool propionico.
$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$ Acido ossipropionico	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ Aldeide ossipropionica	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{HO}$ Alcool ossipropionico.

Trai composti noti aventi tra loro le medesime relazioni possono essere menzionati l'acido, l'aldeide e l'alcool anisico:

$\text{HO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5$ Acido anisico	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Aldeide anisica	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3 \cdot \text{HO}$ Alcool anisico.
---	---	---

Può anche essere osservato che l'acido anisico è legato all'acido toluico, per quanto concerne la sua costituzione razionale, nello stesso modo che l'acido ossipropionico è al propionico, e che in generale le aldeidi e gli alcoli degli acidi ossiacetico, ossipropionico ed anisico possono essere riguardati come derivati dalle aldeidi e dagli alcoli primarii, nello stesso senso che gli ossiacidi stessi sono derivati dagli acidi acetico, propionico e toluico.

Do le seguenti formule come espressioni simboliche del mio modo di vedere sulla costituzione razionale di questi composti.

$\text{H O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{C}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}_2$	$\text{C}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}, \text{H O}$
Acido acetico	Aldeide acetica	Alcool acetico (etilico)
$\text{H O} \cdot (\text{C}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{HO}_2 \end{Bmatrix})\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{C}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{HO}_2 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}_2$	$\text{C}_2 \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{HO}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}, \text{H O}$
Acido ossiacetico	Aldeide ossiacetica	Alcool ossiacetico.
$\text{H O} \cdot (\text{C}_4\text{H}_5)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{C}_4 \begin{Bmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}_2$	$\text{C}_4 \begin{Bmatrix} \text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O} \cdot \text{H O}$
Acido propilico	Aldeide propilica	Alcool propilico.
$\text{H O} \cdot (\text{C}_4 \begin{Bmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \end{Bmatrix})\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{C}_4 \begin{Bmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}_2$	$\text{C}_4 \begin{Bmatrix} \text{H}_4 \\ \text{HO}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O} \cdot \text{H O}$
Acido ossipropilico	Aldeide ossipropilica	Alcool ossipropilico.
$\text{H O} \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_7)\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{C}_{14} \begin{Bmatrix} \text{H}_7 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{14} \begin{Bmatrix} \text{H}_7 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O} \cdot \text{H O}$
Acido toluico	Aldeide toluica	Alcool toluico.
$\text{H O} \cdot (\text{C}_{14} \begin{Bmatrix} \text{H}_6 \\ \text{HO}_2 \end{Bmatrix})\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}$	$\text{C}_{14} \begin{Bmatrix} \text{H}_6 \\ \text{HO}_2 \\ \text{H} \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{14} \begin{Bmatrix} \text{H}_6 \\ \text{HO}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{C}_2\text{O} \cdot \text{H O}$
Acido anisico	Aldeide anisica	Alcool anisico.

L'idea fondamentale di queste formule degli alcoli e delle

aldeidi sarà più ampiamente sviluppata in una futura comunicazione.

CONVERSIONE DELL' ACIDO LATTICO IN PROPILICO; DI C. ULRICH.

Il Dott. Ulrich intraprese le esperienze seguenti dietro suggerimento di Kolbe per dimostrare l'esattezza delle viste sviluppate nella Memoria sopra inserita.

Wurtz facendo agire il percloruro di fosforo sul lattato di calce, ottenne il cloruro corrispondente all'acido lattico, *cloruro di lattile*, con due atomi di cloro: $C_6H_4O_2Cl_2$.

Ulrich dimostra che questo composto è il cloruro di cloropropionile C_6H_4ClO, Cl e che difatto si muta in acido cloropropionico per l'azione dell'acqua, ed in acido propionico per l'azione dell'acqua e dell'idrogeno nascente. Ecco il modo come egli ha fatto le esperienze or ora citate:

Scaldando il lattato di calce con percloruro di fosforo si ottiene un liquido senza colore e fumante, il quale è un miscuglio di ossicloruro di fosforo, e di cloruro di cloropropionile (*cloruro di lattile*). Si fa cadere a piccole porzioni questo liquido in grandi quantità di acqua, ed il liquido acido contenente grandi quantità di acido cloridrico e fosforico è distillato sino a metà del suo volume. Il liquido distillato contiene, oltre acido cloridrico acido cloropropionico. Il residuo della storta svaporato ancora non diede alcuno indizio della presenza dell'acido lattico.

Se in luogo di fare cadere il miscuglio di ossicloruro di fosforo e di cloruro di cloropropionile nell'acqua, si fa cadere nell'acqua contenente al fondo zinco, allora si osserva lo sviluppo di idrogeno (per l'azione dell'acido fosforico e cloridrico sul zinco) e nell'acqua oltre il fosfato e cloruro di zinco si trova l'acido propilico risultante dall'azione dell'idrogeno sull'acido cloropropilico nascente. Distillando l'acqua decantata dal zinco, l'acido propilico passa nell'acqua distillata, se