Wasserstoff substituierend, als einatomiges Element in das Radical der Phenylsäure eintritt.

Wir sind gewohnt, den Stickstoff als dreiatomiges Element zu betrachten, und in der That sehen wir auch bei der Zersetzung der Amidophenylsäuren durch salpetrige Säure den Stickstoff des letzteren für 3 Atome Wasserstoff, die dabei aus der Verbindung eliminirt werden, in dieselbe eintreten, aber nicht mit dem Aequivalentwerth von drei, sondern nur von ein Atom Wasserstoff. Das Diazonitrophenol ist Nitrophenylsäure, welche zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff substituirt enthält.

Wenn irgend etwas geeignet ist, den Beweis zu liefern, daß die Diazophenole zu den betreffenden Phenylsäuren in der eben ausgesprochenen Relation stehen, so ist es die Beobachtung, daß wir die zwei Stickstoffatome geradezu durch zwei Atome Wasserstoff substituiren können und so die betreffenden Phenylsäuren reproduciren. Ich werde in einer zweiten Abhandlung zeigen, daß in anderen ähnlichen Diazoverbindungen die beiden Stickstoffatome sich unmittelbar auch durch die Elemente von je ein Atom Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ersetzen lassen.

Jene Diazosäuren liefern wie mir scheint einen strikten Beweis dafür, daß ein Element je nach den Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben kann, während sein Atomgewicht unverändert dasselbe bleibt.

IX. Ueber directe Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure;

von *Eduard Lautemann*.

Die von Prof. Kolbe ausgesprochene Ansicht, daß die Milchsäure Oxypropionsäure sei, hat durch die Versuche von

Ulrich*) über die Umwandlung derselben in Chlorpropionsäure und dann weiter in Propionsäure einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt. Wenn dieser Vorstellung gemäß die Milchsäure ein Abkömmling der Propionsäure ist und zu dieser in so einfacher Beziehung steht, daß sie die Atomgruppe HO_2 an der Stelle von ein Atom Wasserstoff im Radical der Propionsäure in derselben Weise enthält, wie in der Chlorpropionsäure ein Atom Chlor diesen Platz ausfüllt, so darf man erwarten, daß es gelingen werde, das Glied HO_2 in der Milchsäure unmittelbar wieder durch Wasserstoff zu substituieren und so die Propionsäure direct zu regenerieren. Selbstverständlich würde hierdurch jene Hypothese über die Constitution der Milchsäure eine neue Stütze gewinnen. — Prof. Kolbe forderte mich auf, in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen anzustellen, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheilen will.

Der Milchsäure die zwei Sauerstoffatome zu entziehen, welche sie mehr enthält, als die Propionsäure, und sie in diese zu verwandeln, gelingt *nicht* durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch auch durch Auflösen von Natrium in wässriger Milchsäure, noch durch den aus saurer oder aus alkoholischer Lösung durch einen starken Strom electrolytisch entbundenen Wasserstoff, noch endlich durch Auflösen von Zinn oder Zink in kochender, stark alkalischer Lösung der Säure.

Merkwürdigerweise erfolgt aber die beabsichtigte Reduction leicht durch Agentien, die sonst viel weniger energisch wirken, als obige Reductionsmittel. Dahin gehört die Jodwasserstoffsäure.

Sättigt man concentrirte, zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Milchsäure unter Abkühlung mit Jodwasser-

*) Diese Annalen CIX, 268.

stoffsäuregas, so erfolgt schon während der Absorption derselben Bräunung von frei werdendem Jod. Wird diese Flüssigkeit dann in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 140° C. erhitzt, so ist sie intensiv dunkel gefärbt und enthält eine Menge ausgeschiedenes Jod. Ich habe die davon abfiltrirte Säurelösung mit Kalilauge neutralisirt, nachher wieder mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Das saure Destillat enthält Propionsäure nebst etwas aufgelöstem Jod und Jodwasserstoff. Es wurde mit kohlensaurem Silberoxyd im Ueberschufs versetzt und darauf die heifs filtrirte Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation abgedampft. Die gewonnene Krystallmasse hatte ganz das Aussehen des propionsauren Silberoxyds. — Die zu den nachfolgenden Analysen benutzte Substanz war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2767 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,165 Grm. metallisches Silber.

0,3644 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,260 Kohlensäure und 0,0914 Wasser = 19,4 pC. Kohlenstoff und 2,7 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	36	19,9	19,4
H ₅	5	2,7	2,7
O ₄	32	17,8	—
Ag	108	59,6	59,6
	181	100,0.	

Jene Umwandlung der Milchsäure zu Propionsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

Noch einfacher und vollständiger geschieht diese Reduction der Milchsäure, wenn man 3,5 Theile derselben, mit sehr

wenig Wasser vermischt, in einer Retorte mit 4 Theilen Zweifach-Jodphosphor (PJ_2) versetzt und die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt; es destillirt dann Propionsäure durch Jod gefärbt über. Man befreit die saure Destillat vom aufgelösten Jod am besten dadurch, daß man es mit Wasser verdünnt und mit Schwefelkohlenstoff schüttelt. Die klare wässerige Lösung wird dann heiss mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten der größte Theil des gelösten propionsauren Silberoxyds krystallinisch nieder.

0,3224 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,1917 Grm. metallisches Silber, einem Gehalt von 59,4 pC. entsprechend. Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,6 pC. Silber.

Ich halte es für überflüssig, die Identität der aus Milchsäure durch Jodwasserstoff und Jodphosphor direct gewonnenen Säure mit der Propionsäure hier noch durch weitere Angaben zu constatiren.

X. Ueber die Rückbildung des Alanins aus Milchsäure ;

von *H. Kolbe*.

Nachdem das Alanin als Amidopropionsäure und die Milchsäure als Oxypropionsäure erkannt sind, liegt es nahe, zu vermuthen, daß es eben so wohl gelingen werde, die Milchsäure rückwärts in Alanin zu verwandeln, wie *Strecker* das Alanin in Milchsäure überzuführen längst gelehrt hat. In der That läßt sich diese Umwandlung leicht auf folgende Weise bewerkstelligen.