Namen.	Formeln.	Atom- gew.	Atom- volum.	Brech- spec. Gew.	Brech- spec. Gew.	Krystallform.
Scheelit . .	$\frac{\text{Ca}}{0,5} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{W}}{1} \frac{\text{O}_3}{1,33}$	288	48	6,02	6,0	Tetragonal.
Wolfram . .	$\frac{\text{R}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{W}}{1} \frac{\text{O}_3}{1}$	303,8	38,2	7,5	7,95	Rhombisch.
Scheelbleierz	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{W}}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5}$	455	56,5	8,23	8,05	Tetragonal.
Wulfenit . .	$\frac{\text{Pb}}{1} \frac{\text{O}}{1}, \frac{\text{Mo}}{1} \frac{\text{O}_3}{1,5}$	366,6	56,5	6,60	6,48	Tetragonal.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Milchsäure;

von

E. Klimenko.

Obgleich die Milchsäure und Glycerinsäure ziemlich genau untersucht sind, so existiren doch bis jetzt über die Frage, ob es möglich ist, mittelst des Broms auf indirectem Wege die Milchsäure in Glycerinsäure oder in eine dieser isomeren Säure überzuführen, keine durch Versuche begründete Angaben. Die unvollendete Untersuchung von Wichelhaus¹⁾, welche kein bestimmtes Resultat ergeben hat, veranlasste mich, die Einwirkung des Broms auf die Gährungsmilchsäure zu studiren.

Brom wirkt nicht in der Kälte auf Milchsäure ein; beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade entweicht nur eine geringe Menge Bromwasserstoff und zugleich der grössere Theil des Broms. Dagegen gelingt die Reaction, wenn man Milchsäure in ätherischer Lösung mit Brom behandelt. Lässt man allmählich in Milchsäure,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 148, 10.

welche in ihrem doppelten Volum Aether gelöst sich in einer mit aufsteigendem Kühler verbundenen Retorte befindet, zwei Moleküle Brom eintröpfeln, so beginnt schon, nachdem etwa ein Drittel des Broms zugesetzt ist, eine lebhaft Reaction, welche durch Abkühlen der Retorte zu mässigen ist. Nachdem die ganze Menge des Broms zugefügt ist, wird das Gemenge auf dem Wasserbade erhitzt: zuerst entweichen Ströme von Bromwasserstoff, dann vollendet sich die Reaction langsam. Die Erhitzung auf dem Wasserbade wird so lange fortgesetzt, bis die aus dem Kühler zurückfliessende Flüssigkeit gelblich gefärbt ist. Bei der Destillation des Productes aus dem Wasserbade geht eine geringe Menge unzersetzten Aethers mit reichlichen Mengen Bromäthyl über, welches durch Zersetzung des Aethers entstanden ist. (Aus 206 Grm. des zur Auflösung einer Portion Milchsäure angewandten Aethers wurden einmal 212 Grm. Bromäthyl gewonnen.) In dem flüssigen Rückstande setzten sich Krystalle ab, deren Menge bei der freiwilligen Verdunstung an der Luft sich stark vermehrte. Setzt man Wasser zu der Flüssigkeit, so scheidet sich ein dickes Oel ab, das nach einiger Zeit auch krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle besitzen einen starken stechenden Geruch; dieselben sind nach dem Auswaschen mit Wasser, Abpressen zwischen Filtrirpapier und nachdem sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt sind, rein; sie lösen sich in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem dagegen viel leichter. Aus dieser heissen Lösung scheiden sich die Krystalle beim Erkalten in Form kleiner concentrisch gruppirter Nadeln ab. Aus Aether, welcher reichliche Mengen der Verbindung löst, krystallisirt dieselbe in grossen, rhombischen, an den Ecken zugespitzten Säulen. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei $95-97^{\circ}$ und erstarrt bei etwa 90° . Die Krystalle reagiren neutral, ihr Geruch ist angenehm, zugleich aber stechend.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

1) 0,5325 Grm. Substanz gaben 0,852 Grm. Bromsilber und 0,0004 Grm. metallisches Silber.

2) 0,735 Grm. Substanz gaben 1,181 Grm. Bromsilber und 0,0004 Grm. metallisches Silber.

3) 0,212 Grm. Substanz gaben 0,133 Grm. Kohlensäure und 0,031 Grm. Wasser.

4) 0,533 Grm. Substanz gaben 0,331 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

5) 0,326 Grm. Substanz gaben 0,203 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

Die gefundenen Zahlen führen auf einen Körper von der Zusammensetzung: $C_5H_5Br_3O_3$.

Berechnet.	Gefunden.				
	1.	2.	3.	4.	5.
C_5 16,99	—	—	17,07	16,92	16,96
H_5 1,41	—	—	1,41	1,31	1,53
Br_3 67,96	68,03	68,32	—	—	—
O_3 13,64	—	—	—	—	—
100,00					

Die Bildung dieser Substanz aus Milchsäure lässt sich dadurch erklären, dass der Aether an der Reaction Theil nimmt; darauf weist schon die Entstehung der grossen Menge von Bromäthyl hin. Man kann annehmen, dass der entstehende Bromwasserstoff auf den Aether unter Bildung von Bromäthyl und Alkohol einwirkt nach der Gleichung:

Die gleichzeitige Einwirkung des Broms auf Alkohol bewirkt vermuthlich die Entstehung von Bromal, welches mit dem gebildeten Lactid¹⁾ direct die Verbindung $C_5H_5Br_3O_3$ bilden kann:

und:

¹⁾ Durch die wasserentziehende Wirkung des Bromwasserstoffs a. s. Milchsäure entstanden.

Kalilauge zersetzt die Krystalle allmählich schon in der Kälte; nach zweitägigem Stehen hat sich ein schweres Oel von angenehmem süßem Geruch abgeschieden. Nachdem dasselbe von der Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen, sodann in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder abgeschieden, schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet ist, siedet es bei 147—148°.

Die Analyse der Substanz lieferte folgende Resultate:

1) 0,5625 Grm. Substanz gaben 0,098 Grm. Kohlensäure und 0,024 Grm. Wasser.

2) 0,4125 Grm. Substanz gaben 0,921 Grm. Bromsilber und 0,0009 Grm. metallisches Silber.

3) 0,373 Grm. Substanz gaben 0,832 Grm. Bromsilber und 0,0009 Grm. metallisches Silber.

Diese Resultate stimmen genau mit den aus der Formel des Bromoforms, CBr_3H , berechneten Zahlen überein:

Berechnet.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	4,74	4,74	—	—
H	0,39	0,47	—	—
Br ₃	94,86	—	94,92	95,04
	99,99			

Zur Untersuchung der anderen durch Zersetzung mit Kalilauge entstandenen Produkte wurde die von dem Bromoform getrennte Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether geschüttelt.

Nach dem Verdunsten hinterliess die ätherische Lösung eine kleine Menge einer syrupartigen sauren Substanz, welche nicht weiter untersucht wurde. Die Verbindung, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_3$, verliert bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung alles Brom, die ganze Substanz geht in die Lösung, welche während der Reaction sehr deutlich nach Bromoform riecht; wegen ungenügender Menge der so entstandenen Produkte habe ich dieselben bisher nicht untersucht.

102 Klimenko: Einwirkung des Broms auf Milchsäure.

Lässt man dagegen Natriumamalgam auf die Verbindung in ätherischer Lösung einwirken, so wird nicht alles Brom eliminirt. Nach Beendigung der Reaction wird die ätherische Lösung von dem unzersetzten Natriumamalgam und dem entstandenen Bromnatrium abfiltrirt; nach Verdunsten des Aethers bleibt ein schweres, unangenehm stechend riechendes Oel zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Das mit Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete, und in luftverdünntem Raume überdestillirte Oel gab bei der Analyse vorläufig keine bestimmten Resultate, aus welchen seine Zusammensetzung hätte abgeleitet werden können.

1) 0,341 Grm. Substanz gaben 0,404 Grm. Bromsilber und 0,0004 Grm. metallisches Silber.

2) 0,2035 Grm. Substanz gaben 0,1865 Grm. Kohlensäure und 0,0845 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischer Zusammensetzung:

	1.	2.
C	—	24,95
H	—	4,56
Br	50,23	—

Hiernach stehen die elementaren Bestandtheile der Verbindung in folgendem atomistischen Zahlenverhältnisse:
 $C_2 H_{4,44} Br_{0,6} O_{1,25}$.

Ich werde diese Arbeit fortsetzen.

Leipzig, Universitätslaboratorium des Prof. Kolbe.