

schaften, der leichte Uebergang der ersteren in die letztere bei einfachem Erwärmen und ihre Verschiedenheit vorwiegend in optischer Beziehung sind von diesem Boden aus gleich erklärbar.

Ueber das specielle „Wie“ dieser Erklärung bin ich mit experimentellen Untersuchungen beschäftigt, welche mir auch schon eine Reihe von wichtigen Resultaten ergeben haben. Ich denke dieselben in naher Zeit vorlegen zu können und werde mir erlauben, demnächst auch einen Versuch der weiteren theoretischen Entwicklung dieses Gebietes zu veröffentlichen.

D r i t t e A b h a n d l u n g.

XXVI. Ueber die Aethylenmilchsäure;

von *Demselben.*

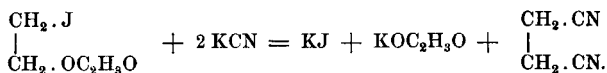
Erste Mittheilung.

a) *Die synthetische Aethylenmilchsäure.*

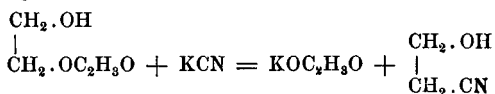
Seit längerer Zeit damit beschäftigt, die synthetische Aethylenmilchsäure einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, ging ich zunächst darauf aus, ergiebigere Darstellungsmethoden als die früher *) angewendete aufzufinden. Ich versuchte zunächst das Aethylencyanhydrin durch directe Verbindung von Aethylenoxyd mit Blausäure zu erhalten. Der Erfolg aber war unter den verschiedensten Umständen ein sehr geringer. Darauf wandelte ich Aethylenmonacetat durch Jodwasserstoffgas in das Aethylenacetaljodür um und behandelte

*) Diese Annalen **128**, 4.

dies mit Cyankalium. Anstatt des gewünschten Cyanhydrins resultirte fast nur Aethyldicyanür, aus dem Massen von Bernsteinsäure erhalten wurden :



Ich hoffte nun, in dem Aethylenmonacetat selbst ein bequemes Material zu haben, fand aber, daß die erwartete Umsetzung



fast vollkommen ausbleibt. Diese und andere Versuche haben, ohne den gehofften Erfolg, viel Material und Zeit verschlungen, so daß ich zuletzt wieder zu dem alten Verfahren griff, wobei indessen die Versuche, auf anderem Wege zu günstigeren Resultaten zu gelangen, noch nicht aufgegeben wurden.

Eine weitere außerordentliche Schwierigkeit für die Durchführung der Untersuchung bietet die Natur der äthylenmilchsauren Salze dar. Dieselben sind äußerst leicht in Wasser löslich und trocknen sogar im Vacuum zu einer im Wesentlichen gummiartigen Masse ein. In dieser sind aber stets Krystalle von Salzen der Gährungsmilchsäure, welche in gewissen Mengen gleichzeitig entsteht, eingeschlossen. Da dieselben sich erst auszuschcheiden beginnen, wenn die Lösung zu unfiltrirbarem Syrup eingedunstet ist und als solcher lange Zeit gestanden hat, so läßt sich eine vollkommene Trennung in wässriger Flüssigkeit gar nicht ausführen. Auch Alkohol, als Lösungsmittel angewendet, führt nicht vollständig zum Ziele. Die Salze der Aethylenmilchsäure sind in diesem zwar leicht löslich, verursachen aber stets die Mitlösung einer großen Menge der äthylidenmilchsauren Salze.

Ich habe mich daher zuletzt entschlossen müssen, auf die vollkommene Reindarstellung der Aethylenmilchsäure zu

verzichten, mich aber bemüht, dieselbe möglichst weit zu treiben.

Einen weiteren Uebelstand für die Untersuchung der Salze bietet der leichte Uebergang derselben in basische Verbindungen dar, der ebensowohl bei längerem Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung, als auch beim Fällen der letzteren mit Aether eintritt, und endlich mußte ich die sehr unangenehme Entdeckung machen, daß bei der Abscheidung der Säure aus ihrem Kaliumsalze durch Schwefelsäure und Schütteln mit Aether in den letzteren neben freier Säure auch Kaliumsalz mit übergeht, so daß sich dieses durch alle aus der Säure dargestellten Präparate mit hindurchschleppt.

Ich habe mich in Folge dessen überzeugt, daß auch bei gleichartiger Abscheidung der Gährungsmilchsäure aus ihren Alkalisalzen die letzteren stets von der ätherischen Lösung mit aufgenommen werden, wenn man nicht mit außerordentlich bedeutendem Ueberschusse von ziemlich concentrirter Schwefelsäure operirt. Es bilden sich dabei saure Alkalilactate, welche in Aether namentlich dann leicht löslich sind, wenn noch überschüssige Milchsäure gleichzeitig vorhanden ist.

Alle diese Umstände laufen auf die bekannte Unmöglichkeit hinaus, nicht krystallisirende, äußerst leicht lösliche Körper, welche auch nicht destillirbar sind, von Beimengungen vollständig zu trennen.

Während der letzten Jahre fehlte mir auch das nothwendigste Requisit zur Ausführung umfangreicherer Arbeiten, die Zeit, in Folge zweimaligen Wechsels meiner Stellung innerhalb zweier Jahre mit den damit verbundenen Neuorganisationen und Einrichtungen gröfserer Laboratorien, und der unter der Wirkung eines Amtszwangsparagraphen mir aufgelegten Geschäfte des Directors des Eidgenössischen Polytechnikums; ich bin deshalb bisher mit der schon vor langem begonnenen

Untersuchung stark im Rückstande geblieben und werde erst jetzt die Mufse zu energischerer Durchführung finden.

Für dießmal muß ich mich darauf beschränken, die Existenz der Aethylenmilchsäure als besonderer und zwar *vierter* Modification der Milchsäuren von Neuem darzuthun und ihre Eigenschaften so weit anzugeben, wie zu diesem Zweck erforderlich ist und dieselben bis jetzt haben constatirt werden können.

Die freie, aus möglichst reinem Zinksalze abgeschiedene Aethylenmilchsäure ist, wie die übrigen drei Modificationen, ein stark saurer, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbarer Syrup. Ob und wie weit derselbe Esteranhydride bildet, wurde bis jetzt nicht constatirt. Die Salze sind außerordentlich leicht löslich. Die der Alkalien können im Wasserbade zur vollkommenen Trockne gebracht werden, sind aber zerfließlich, und lassen sich trocken in siedendem, nahezu absolutem Alkohol reichlich lösen. Beim Erkalten scheiden sie sich großentheils wieder in festem Zustande ab. In dieser Eigenschaft unterscheidet sich die Aethylenmilchsäure von der Gährungsmilchsäure und der optisch-activen Modification, ähnelt dagegen der Hydracrylsäure. Ihre Alkalisalze krystallisiren allerdings nicht in den deutlichen, gut ausgebildeten Formen der letzteren. Bei höherer Temperatur geben sie, ähnlich den Hydracrylaten, Wasser ab und hinterlassen Rückstände mit einem den Acrylaten sich nähernden Metallgehalte.

Das aus möglichst reiner Säure dargestellte Natriumsalz, welches aus Alkohol umkrystallisirt worden war, wurde zur Natriumbestimmung angewendet.

Es war im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet worden. 0,2295 Grm. desselben gaben nach dem Verbrennen eine Asche, welche mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, bis zum vollkommenen Abrauchen des Ueberschusses erhitzt und durch Glühen in Na_2SO_4 verwandelt 0,1437 des letzteren Salzes lieferte.

Dies entspricht 0,046551 Grm. Natrium oder 20,28 pC. Die Formel $C_3H_5NaO_3$ verlangt 20,54 pC.

Beim Erhitzen auf 120° nimmt das Salz sehr langsam an Gewicht ab und färbt sich dabei bräunlich. Bei 160° findet die Zersetzung, bei welcher hauptsächlich Wasser abgespalten wird, schneller statt, aber ohne daß das Salz zum Schmelzen kommt. Das Natriumhydracrylat dagegen schmilzt bei 143°.

Das *Calciumsalz* der möglichst reinen Aethylenmilchsäure trocknet im Vacuum zu einer gummiartigen Masse ein, in welcher aber stets einzelne Krystalle von den Formen des gewöhnlichen Lactats eingebettet sind. Es ist zerfließlich und löst sich auch in starkem Alkohol leicht.

Das *Zinksalz* bildete stets den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Verbindungen. Nach vollständiger Zersetzung des Aethylenhydratcyanürs durch Alkali wurde überschüssige Schwefelsäure hinzugefügt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die Destillationsrückstände der ätherischen Extracte wurden in Wasser gelöst und zunächst mit kohlensaurem Blei behandelt, das Filtrat sodann mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Lösung durch Erwärmen vom Gase befreit. Die durch Köchen mit kohlensaurem Zink neutralisirte Flüssigkeit wurde sodann möglichst weit eingedampft und mit nahezu absolutem Alkohol ausgezogen. Es blieben Zinksalze zurück, welche zum größten Theile aus gewöhnlichem Lactat bestanden. Die alkoholische Lösung wurde wieder verdampft und gab nun einen Rückstand, welcher bei längerem Stehen über Schwefelsäure einen Krystallbrei abschied, der in Alkohol sich wieder nicht ganz vollständig löste, auch wenn längere Zeit gekocht wurde. Das Eindampfen und Wiederaufnehmen in Alkohol wurde mehrmals wiederholt, bis zuletzt der Alkohol Alles löste und beim Eindampfen ein Syrup hinterblieb, welcher im Vacuum zu rissigem Gummi eintrocknete,

der an feuchter Luft schnell wieder zerfloß. Auch in diesem Salze waren, wenn dasselbe lange als zäher Syrup gestanden hatte, stets noch einzelne Krystalle von gewöhnlichen Zinklactatformen zu entdecken. Einmal, bei sehr langem Verweilen des Syrups im gewöhnlichen Exsiccator, ging derselbe fast vollkommen in eine undeutlich krystallinische Masse über, welche unter dem Microskope einen Filz von außerordentlich zarten langen haarförmigen, sehr hygroskopischen Krystallen darstellte.

Im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet, gaben 0,2165 Grm. dieses Salzes (die Säure war aus $C_2H_4(OH)CN$ durch Kochen mit Kalilauge bereitet) 0,0770 H_2O , 0,2300 CO_2 und 0,0776 Asche.

Dafs letztere noch Kohlensäure und Kalium enthalte, hatte ich vorher an einer anderen Probe bemerkt. Sie wurde deshalb mit Wasser erschöpft und das auf kleinem Filterchen gesammelte Zinkoxyd gewaschen. Das Filter wurde dann in dem Platinschiffchen, in welchem die Substanz verbrannt war, verascht.

Jetzt resultirten 0,0627 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0,050315 Zink oder 23,24 pC. Es mußten also 0,0149 Grm. K_2CO_3 , entsprechend 0,008422 Kalium oder 3,89 pC. und noch 0,60 pC. C vorhanden sein.

Die das Kaliumsalz enthaltenden Filtrate wurden mit Salzsäure, zuletzt unter Zusatz eines Platinchloridüberschusses verdampft und das Kaliumplatinchlorid wie gewöhnlich bestimmt.

Es wurden von letzterem 0,0520 Grm. erhalten, entsprechend 0,008295 K.

Legt man die für Zink und Kalium gefundenen Procentzahlen der Berechnung von Zink- und Kaliumsalz zu Grunde, so ergibt sich, dafs das analysirte Salz ein Gemenge von 87 pC. $C_6H_{10}ZnO_6$ und 13 pC. Kaliumlactat sein mußte. Mit den für dieses Verhältnifs berechneten Werthen für Kohlenstoff und Wasserstoff stimmen die gefundenen Zahlen vollkommen überein.

Berechnet			
	für 87 pC. $C_6H_7ZnO_8$	für 13 pC. $C_8H_5KO_8$	
		Total	Gefunden
C	25,78	3,66	29,44
H	3,58	0,51	4,09
Zn	23,27	—	23,27
K	—	3,96	3,96
O	34,37	4,87	39,24
	87,00	13,00	100,00

Wird das Zinksalz auf 120° erhitzt, so nimmt es sehr langsam an Gewicht ab, färbt sich dabei bräunlich und riecht etwas empyreumatisch.

Dafs die Aethylenmilchsäure mit der Hydracrylsäure nicht identisch ist, geht schon daraus hervor, dafs ihr Zinksalz nie die Krystalle desjenigen der letzteren, welche so leicht entstehen, liefert. Ich habe gleich grofse Mengen beider in etwa gleich concentrirter Lösung mehrmals nebeneinander allmählig verdunsten lassen, das Hydracrylat stets in seinen schönen Krystallen, das Aethylenlactat immer als Syrup und Gummi erhalten.

Weitaus schlagender noch kann die Verschiedenheit der Aethylenmilchsäure und Hydracrylsäure durch Vermischen der Zinksalze mit einer Calciumsalzlösung dargethan werden. Wie Heintz *) zuerst beobachtete und ich sehr oft gesehen habe, bildet die Hydracrylsäure dabei stets in kurzer Zeit reichliche Krystallisationen des Calcium-Zink-Hydracrylats. Beim Vermischen von Calcium-Aethylenlactat mit Zink-Aethylenlactat scheidet sich dagegen nie ein schwer lösliches krystallinisches Salz ab. Ich habe stets genau äquivalente Mengen und in den verschiedensten Concentrationen mit einander gemischt, immer mit demselben negativen Erfolge.

Der wichtigste Beweis aber für die Nichtidentität beider Säuren ist der Umstand, dafs die Aethylenmilchsäure mit Jod-

*) Diese Annalen **157**, 291.

wasserstoff erhitzt, nie β -Jodpropionsäure liefert, selbst wenn mit mehreren Grammen gearbeitet wird, während diese Umsetzung schon mit 0,1 bis 0,2 Grm. Hydracrylsäure mit vollster Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Die Aethylenmilchsäure existirt daher nicht nur, sondern bildet auch eine besondere, von den drei übrigen durchaus verschiedene vierte Modification der Milchsäure.

Die Resultate meiner jetzigen Untersuchung weichen in vielen Punkten von denen der früheren sehr weit ab. Ich hatte damals das Zinksalz nur ein einziges Mal in Alkohol gelöst und dann aus Wasser umkrystallisirt. Augenscheinlich habe ich dabei einen grossen Theil des wirklichen Aethylenlactats in den Mutterlaugen verloren. Dagegen erhielt ich ein Zinksalz mit 2 Molecul Krystallwasser, welches ich auf Grund der Analyse mit für jene Zeit gewiss voller Berechtigung als Paralactat ansprach. Dieses Salz habe ich jetzt, wo die Behandlung mit Alkohol öfters wiederholt wurde, nicht bekommen, wohl aber gewöhnliches gährungsmilchsaures Zink mit 3 H₂O.

Ich gestehe, dafs diese Verschiedenheit in den Resultaten mir selbst einen peinlichen Eindruck machte. War damals ein Gemisch analysirt worden? Möglicherweise, aber das Salz war mehrmals umkrystallisirt und abgeprefst und hatte in zwei Bestimmungen den 2 Moleculen entsprechenden Wassergehalt ergeben. Dafs auch andere, wie Lippmann*), dieselben Resultate erhalten, konnte mich über die möglicherweise begangene Ungenauigkeit nicht beruhigen. Leider war mir von dem 1862 dargestellten Materiale aufser zwei mikroskopischen Objecten fast nichts geblieben. Als bald indessen klärte eine Mittheilung Heintz's**) den Sachverhalt befriedigend auf.

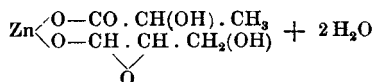
*) Dicke Annalen **129**, 81.

) Daselbst **157, 317.

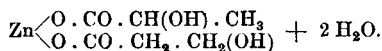
Derselbe vermischte äquivalente Mengen von gährungs- milchsaurem und hydracrylsaurem Zink (letzteres von ihm als äthylenmilchsaures bezeichnet), dampfte ein, erhielt zuerst $C_6H_{10}ZnO_6 + 3H_2O$ in schwer löslichen Krystallen, später einen Syrup, aus welchem ein Salz von der Formel $C_6H_{10}ZnO_6 + 2H_2O$ anschofs, und aus dessen Analyse Heintz, wie ich in meinem Falle acht Jahre vorher, schlofs, dasselbe sei paramilchsaures Zink.

Dafs dieser, damals sehr nahe liegende, ja fast nothwendige Schlufs *nicht* richtig ist, glaube ich durch meine neueren Mittheilungen nachgewiesen zu haben.

Es folgt gegenwärtig aus diesen Thatsachen, dafs der Krystallwassergehalt von circa 12,9 pC. für sich allein nicht für paramilchsaures Zink charakteristisch ist, sondern noch den Zinkdoppelsalzen zweier isomerer Säuren zukommt, nämlich dem Heintz'schen Zinklactat-Hydracrylat



und jedenfalls auch dem damals von mir erhaltenen Zink-Aethylden-Aethylen-Lactat



Diese dem Heintz'schen Salz entsprechende Verbindung hatte ich analysirt, das reinere äthylenmilchsaure Salz aber in den Mutterlaugen verloren, und hierin auch liegt der Hauptgrund für die damals ganz ausserordentlich geringe Ausbeute.

Meine Versuche über synthetische Aethylenmilchsäure sind hiermit selbstverständlich nicht abgeschlossen. Ich werde zunächst möglichst reines, namentlich alkalifreies Zinksalz darzustellen suchen und aus diesem andere Salze ableiten und alle analysiren müssen. Die Bildung von Doppelsalzen, in denen nur ein mehrwerthiges Metallatom, aber aufser Aethylenmilchsäure, noch eine andere Isomere vorhanden ist, mufs

näher studirt werden, und auch die Oxydation der Säure, wobei wohl unzweifelhaft Malonsäure gebildet werden wird, ist noch auszuführen.

b) *Die Aethylenmilchsäure des Fleisches.*

In der vorstehenden Abhandlung über die Paramilchsäure habe ich einer in der rohen Fleischmilchsäure vorhandenen zweiten Säure Erwähnung gethan, deren syrupförmiges, für gewöhnlich nicht krystallisirendes Zinksalz durch Alkohol von dem Paralactat getrennt werden kann.

Obgleich meine Untersuchungen über die zweite Fleischmilchsäure noch weniger abgeschlossen sind, als die über die synthetische Aethylenmilchsäure, so glaube ich doch, dieselben schon jetzt für identische Körper erklären zu können, höchstens dürfte die des Fleisches optische Activität besitzen, aber auch dies scheint nicht der Fall zu sein.

In der rohen Fleischmilchsäure aus Fleischextract ist nur sehr wenig dieser Säure enthalten, ganz fehlt sie indessen, wie schon erwähnt, nach meinen Beobachtungen nie. In gewöhnlichem, mehrere Tage nach dem Schlachten verarbeiteten Kochfleisch tritt sie in etwas größerer Menge auf, eben so habe ich sie in einigen pathologischen Flüssigkeiten in relativ größeren Mengen gefunden. Sie scheint sich daher zum größten Theile erst später als die Paramilchsäure zu bilden.

Ihre Reindarstellung ist mit ganz denselben Schwierigkeiten verbunden, oder vielleicht besser eben so unmöglich wie die der synthetischen Aethylenmilchsäure.

Die Gründe für die Identität beider sind kurz folgende :

1) Die Säure des Fleisches giebt Alkalisalze, welche auf dem Wasserbade völlig ausgetrocknet und aus wenig siedendem Alkohol krystallisirt werden können, dabei aber eben so mangelhaft ausgebildete Krystalle wie die Salze der synthetisch dargestellten Säure liefern. Das Natriumsalz färbt sich ober-

halb 120° gelb und verliert langsam an Gewicht. Bei 160° schmilzt es noch nicht. Unter Einhaltung dieser Temperatur bis zu fast constantem Gewichte erhalten, gab es 24,2 pC. Na, d. h. eine dem Acrylat (24,47 pC. Na) nahezu entsprechende Menge Metall.

2) Das Calciumsalz bildet einen Syrup und Gummi mit wenigen Krystallen von dem Aussehen des Paralactats.

3) Das Zinksalz verhält sich letzterem ganz analog, schließt stets, auch nach häufig wiederholtem Lösen in fast absolutem Alkohol, Paralactat in gut ausgebildeten Krystallen ein, färbt sich bei 120° dunkler und zersetzt sich mit schwach empyreumatischem Geruch unter vorwiegender Wasserabgabe. Es zerfließt an feuchter Luft ziemlich schnell.

4) Das Zink- und Calciumsalz scheiden beim Vermischen ihrer Lösungen niemals ein schwer lösliches krystallisirbares Doppelsalz ab.

5) Die Säure giebt bei der Zersetzung mit Jodwasserstoff keine β -Jodpropionsäure.

6) Die rohe Fleischmilchsäure giebt bei der Oxydation, wie Dossios in seiner unter meinen Augen ausgeführten Arbeit dargethan, etwas Malonsäure, welche aus reiner Paramilchsäure nicht entsteht und sich nur aus Aethylenmilchsäure bilden kann.

Ich werde die Fleisch-Aethylenmilchsäure genauer mit der synthetisch dargestellten vergleichen und seiner Zeit ausführlicher berichten.
