

Ausführlicheres über Reindarstellung, Reaktionen und Zusammensetzung der Farbstoffe werde ich, sobald ein reichlicheres Material vorliegt, mittheilen.

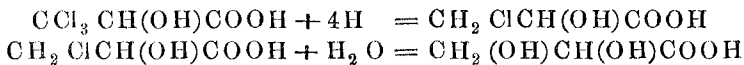
Berlin. Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

81. A. Pinner: Ueber eine Milchsäure der Allylreihe.

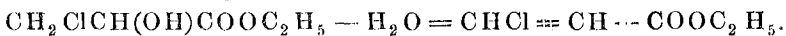
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor längerer Zeit haben Hr. C. Bischoff und ich (s. diese Berichte V, 208) durch Digeriren von Chloralhydrat mit starker Blausäure das Chloralecyanhydrat $C_2 H Cl_3 O + HCN = CCl_3 CH(OH)CN$ und aus diesem durch längeres Erhitzen mit Salzsäure die Trichlormilchsäure $CCl_3 CH(OH)COOH$ dargestellt. In der Hoffnung, durch reducirende Mittel aus der Trichlormilchsäure die Monochlormilchsäure zu erhalten und von dieser aus zur Synthese der Glycerinsäure zu gelangen:



habe ich die Trichlormilchsäure mit Zinkstaub und Wasser und, als ich den von mir gesuchten Körper nicht zu isoliren vermochte, mit fein graulirtem Zink und verdünnter Salzsäure behandelt. Allein auch in diesem Falle war es mir nicht möglich, von dem vielen Chlorzink, das sich gebildet hatte, einen analysirbaren Stoff abzuscheiden, und ich wandte mich zu dem sehr leicht darstellbaren und in langen, schönen Nadeln krystallisirenden Aethyläther der Trichlormilchsäure. Mit Zink und Salzsäure behandelt, nahm er alsbald einen eigenthümlichen Geruch an und verwandelte sich in ein flüchtiges Oel, welches durch Wasser abgeschieden und einigen fractionirten Destillationen unterworfen, bei $145-146^\circ$ constant siedete. Die Analyse ergab, dass dieses Oel nicht der Aether der gesuchten Monochlormilchsäure war, sondern Monochloracrylsäureäther $CHClCHCOOC_2 H_5$. Demnach waren aus dem Trichlormilchsäureäther bei der Reduction nicht nur zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt, sondern noch ein Molekül Wasser abgespalten worden:



Der Monochloracrylsäureäther ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die unzersetzt bei 146° siedet, einen an die Stoffe der Allylreihe erinnernden Geruch besitzt und die Schleimbäute und die Augen ein wenig angreift. Er tauscht sehr leicht sein Chlor gegen Hydroxyl aus. Mit Bariumhydrat gekocht, löst er sich allmählig auf und liefert neben Chlorbarium und Alkohol das leicht lösliche, schwie-

rig krystallisirende Bariumsalz einer Milchsäure, die ich als Acrylmilchsäure bezeichnen möchte. Um schnell in den Besitz eines analysirbaren Salzes dieser von den Milchsäuren $C_3 H_6 O_3$ durch den Mindergehalt von 2H sich unterscheidenden Säure zu gelangen, habe ich das stark concentrirte Bariumsalz, um das Chlor zu entfernen, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, Silbernitrat hinzugesetzt und nach Filtration vom ausgeschiedenen Chlorsilber mit Ammoniak neutralisirt. Es entstand ein weisser, am Lichte sich schnell schwärzender, in Wasser ziemlich löslicher Silberniederschlag, den die Analyse als $C_3 H_3 Ag O_3$ charakterisirte.

Auch die freie Säure habe ich aus dem Bariumsalz dargestellt, indem ich das Gemenge von Chlorbarium und acrylmilchsaurem Barium stark eindampfte, mit Alkohol versetzte, um die grösste Menge des Chlorbariums zu entfernen, und dann mit Schwefelsäure genau das Barium ausfällte. Beim Einengen auf dem Wasserbade und dem schliesslichen Trocknen über Schwefelsäure zeigt die Säure, nachdem sie zu einem dicken Syrup eingetrocknet ist, Neigung zur Krystallisation. Ich habe sie aus Mangel an Material noch nicht analysirt, bin jedoch damit beschäftigt, mir grössere Mengen davon darzustellen, um sie eingehend zu untersuchen.

Wird der Chloracrylsäureäther mit alkoholischem Ammoniak gekocht, so scheidet sich Chlorammonium ab, und man erhält das in feinen Nadeln krystallisirende Alanin $CH(NH_2) \equiv CH \text{---} COOH$, also ein Alanin, welches von dem gewöhnlichen Alanin sich nicht nur durch den Mindergehalt von 2H, sondern auch durch seine Constitution (analog der Aethylenmilchsäure) unterscheidet.

Endlich sei erwähnt, dass bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthers durch Zinkstaub und Wasser sich ebenfalls Chloracrylsäureäther bildet, dass jedoch ein bedeutender Theil desselben durch das zu gleicher Zeit entstehende Zinkhydrat verseift und wahrscheinlich in acrylmilchsaures Zink umgewandelt wird, dessen Trennung von dem Chlorzink mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Ferner geht zum Theil die Reduction bis zum Acrylsäureäther, weshalb das vom Wasser getrennte und getrocknete Oel schon unter 100^0 zu sieden beginnt. Ueber einige andere Nebenprodukte werde ich mir in meiner nächsten Abhandlung Mittheilung zu machen erlauben.

Ich beabsichtige zugleich, die Trichlorangelactinsäure, die in gleicher Weise vom Crotonchloral sich herleitet, wie die Trichlormilchsäure vom gewöhnlichen Chloral, zu reduciren, um entweder eine Angelaglycerinsäure, oder, falls hierbei ebenfalls Wasserabspaltung eintritt, eine Milchsäure der Propargylreihe zu erhalten.