

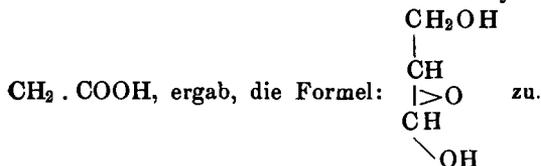
488. Max Siegfried: Ueber die Aethylenmilchsäure.

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wislicenus hatte im Jahre 1868 durch Dossios¹⁾ das Verhalten der Fleischmilchsäure gegen Oxydationsmittel untersuchen lassen. Weil Dossios als Oxydationsproduct Malonsäure erhielt, schrieb Wislicenus der Paramilchsäure die Constitution einer Aethylenmilchsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, zu, eine Ansicht, die durch seine eignen Arbeiten über die Paramilchsäure²⁾ als unhaltbar erwiesen wurde. Er fand bei der Oxydation von reiner Fleischmilchsäure keine Spur von Malonsäure, sondern Essigsäure und Ameisensäure und bewies, dass die Paramilchsäure ebenso wie die Gährungsmilchsäure Aethylidenmilchsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, ist. In derselben Zeit machte Wislicenus die Beobachtung, dass die Mutterlaugen des paramilchsauren Zinks ein nicht krystallisirendes in Alkohol leicht lösliches Zinksalz enthielten, dessen Reindarstellung wegen der geringen Menge nicht gelang³⁾. Er constatirte, dass es nicht das Salz der Hydracrylsäure war, indem er zeigte, dass auch ein Gemenge des Zink- und Calciumsalzes nicht krystallisirte und dass die Säure mit Jodwasserstoff erhitzt keine β -Jodpropionsäure lieferte. Er vermuthete jetzt, dass diese Säure die Ursache gewesen sei, warum Dossios bei der Oxydation der aus Fleisch gewonnenen Säure Malonsäure erhalten hatte, und sprach sie als Aethylenmilchsäure an.

Wislicenus hielt sie für identisch mit der Milchsäure, welche er aus Aethylenchlorhydrin durch Einwirkung von Cyankalium und Verseifen des gebildeten Aethylencyanhydrins dargestellt hatte, weil auch diese Säure ein nicht krystallisirendes Zinksalz bildete und bei mehreren Versuchen durch Jodwasserstoff nicht in β -Jodpropionsäure verwandelt wurde.

Der Hydracrylsäure⁴⁾ schrieb er zum Theil wegen der Verschiedenheit mit seiner synthetischen Milchsäure, deren Entstehung unzweifelhaft die Constitution einer Aethylenmilchsäure, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot$



1) Ann. Chem. Pharm. 146, 168.

2) Ann. Chem. Pharm. 167, 302.

3) Ann. Chem. Pharm. 166, 4 und 167, 355.

4) Ann. Chem. Pharm. 166, 43.

Während durch die Arbeiten von Kaysser ¹⁾ und Erlenmeyer ²⁾ gezeigt wurde, dass die synthetische Aethylenmilchsäure Hydracrylsäure ist, gelang es letzterem nicht, das von Wislicenus beschriebene Zinksalz der vermeintlichen Aethylenmilchsäure aus Fleischextracten zu erhalten ³⁾. Ebenso konnte Klimenko ⁴⁾ aus Fleischmilchsäure ein amorphes in Alkohol leicht lösliches Zinksalz nicht erhalten.

Wegen der Bedeutung, welche eine zweite Aethylenmilchsäure für Chemie und Physiologie haben würde, untersuchte ich grössere Mengen von Fleischmilchsäure, welche ich bei Verarbeitung von Pferdefleisch erhielt, auf den Gehalt an dieser Säure. In allen Fällen erhielt ich geringe Mengen eines nicht krystallisirenden in Alkohol leicht löslichen Zinksalzes. Die Mutterlaugen des aus 50 kg Pferdefleisch dargestellten Zinkparalactates wurden wiederholt eingeengt, mit Alkohol versetzt und nach einigen Tagen von den ausgeschiedenen Krystallen des Paralactates befreit, bis sich nach mehrtägigem Stehen der alkoholischen Lösung keine Krystalle absetzten. Nach Verdampfen des Alkoholes hinterblieb ein syrupöses Zinksalz, welches alle Eigenschaften des von Wislicenus beschriebenen hatte. Weder das Zink- noch das Kalksalz konnten auf irgend eine Weise zur Krystallisation gebracht werden, noch auch ein Gemisch gleicher Theile derselben. Ebenso lieferte die freie Säure mit Jodwasserstoff im Rohr erhitzt keine Spur von β -Jodpropionsäure. Das Natrium- und Silbersalz wurden krystallinisch durch Alkohol und Aether gefällt. Auch Wislicenus hatte ein krystallinisches Natriumsalz erhalten und den Natriumgehalt in der bei 160° getrockneten Verbindung zu 24.2 pCt. gefunden. Die Natriumbestimmungen des von mir dargestellten Salzes lieferten etwas höhere Werthe:

I. 0.1650 g Substanz gaben 0.1314 g Natriumsulfat.

II. 0.1407 g Substanz gaben 0.1880 g Natriumsulfat.

III. 0.0487 g Substanz (nach zweimaliger Umkrystallisation) gaben 0.0387 g Natriumsulfat.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Na	25.79	25.81	25.74 pCt.

Das Silbersalz gab folgende Zahlen:

0.2417 g Substanz gaben 0.0432 g Wasser und 0.1325 g Kohlensäure und 0.1533 g Silber.

	Gefunden:		
H	1.98 pCt.	C	14.95 pCt.
		Ag	63.43 pCt.

¹⁾ Inaug.-Diss. von A. Kaysser. München, Th. Ackermann, 1875.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 191, 268.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 191, 266.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1604.

Die Analysenwerthe beider Salze entsprechen nicht den für die milchsauren Salze berechneten. Setzt man jedoch in den Zahlen der Analyse des Silbersalzes für Silber durchgängig den Werth von Wasserstoff ein, so erhält man als Formel für die dem Salz zu Grunde liegende Säure allgemein: $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Nach dieser Substitution erhält man folgende Analysenwerthe:

0.08954 g Substanz gaben 0.03614 g Kohlenstoff und 0.0062 g Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für CH_2O
H	6.91	6.66 pCt.
C	40.23	40.00 »

Der weitere Verlauf der Untersuchung klärt diese Zahlen auf.

Die Beobachtung, dass das durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Zinksalz nicht völlig in Wasser löslich war und dass dieser unlösliche Theil Kohlenstoff enthielt, liess erwarten, dass mit Hilfe dieses unlöslichen Zinksalzes eine Reindarstellung der Säure möglich sei, denn Zinkparalactat bildet beim Fällen aus der wässrig-alkoholischen Lösung durch Aether keine unlösliche Verbindung. Deshalb wurde der ganze noch vorhandene Theil des Zinksalzes in Alkohol gelöst und das durch Aether ausgeschiedene Salz mit Wasser auf dem Dampfbade digerirt, der unlösliche sehr voluminöse Theil abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das alkoholisch-ätherische Filtrat reagirte nach dem Verjagen des Alkohols und Aethers stark sauer und löste Zinkcarbonat unter Aufbrausen, enthielt auch noch Zinksalz. Es wurde mit etwas kohlen-saurem Zink gekocht und mit dem wässrigen Filtrat von dem unlöslichen Salze vereint abgedampft, in Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt.

Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis eine Probe des wässrigen Filtrates krystallisirte, also höchstens noch Spuren des gummiartigen Zinksalzes enthielt. Versuche, das unlösliche, wahrscheinlich basische Salz auf einem einfacheren Wege, durch Kochen mit Zinkstaub oder anhaltendes Erhitzen der alkoholischen Lösung zu erhalten, hatten nur wenig Erfolg.

Dieses unlösliche Zinksalz, welches nach einer Analyse 51.6 pCt. Zink besass, wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die klare Lösung schnell mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine starksaure Flüssigkeit, die beim Verdunsten des Wassers eine geringe Menge äusserst feiner Nadeln zurückliess, welche bei $166-167^\circ$ schmolzen. Auf diese Weise wurde ca. 0.1 g Substanz gewonnen, die bei der Elementaranalyse Zahlen lieferte, welche mit den für Acetylmilchsäure berechneten übereinstimmen.

0.0822 g Substanz gaben 0.0437 g Wasser und 0.1366 g Kohlensäure.

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ber. für } \text{C} \begin{array}{l} \text{< } \text{H} \\ \text{OOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$	Gefunden
C	45.45	45.32 pCt.
H	6.06	5.91 »

Zieht man die leichte Zersetzlichkeit der Acetylmilchsäure, welche, wie ich zeigen werde, identisch mit der von Wislicenus aus Gährungsmilchsäure dargestellten, nicht krystallisirt erhaltenen ist, in Betracht, so finden die oben mitgetheilten Analysen des Natrium- und Silber-salzes ihre Erklärung. Die Natrium-Bestimmungen lieferten Werthe, welche zwischen den für essigsäures und milchsäures Natron berechneten liegen.

Das von Wislicenus dargestellte und analysirte Natriumsalz hatte einen Natriumgehalt, der einem Gemenge von gleichen Theilen beider Salze genau entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Na	24.2	24.2 pCt.

Die bei der Elementaranalyse des Silbersalzes nach Substitution von Wasserstoff für Silber sich ergebenden Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff erforderten als Formel der Säure $(\text{CH}_2\text{O})_n$, welcher sowohl die der Milchsäure als auch die der Essigsäure entspricht. Die Silberbestimmung aber zeigte, dass nicht essigsäures oder milchsäures Silber, sondern nur ein Gemenge beider vorliegen konnte.

Der Grund, warum das Zinksalz der Acetylmilchsäure beständig erscheint — nach Analogie der bei dem Silber- und Natriumsalz gemachten Erfahrungen sollte man erwarten, dass man beim Sättigen einer wässrigen Lösung mit Zinkcarbonat ein Gemenge von essigsäurem und milchsäurem Zink und nicht das gummiartige acetylmilchsäure Salz erhalte — liegt darin, dass essigsäures und milchsäures Zink auch in wässriger Lösung sehr leicht geringe Mengen acetylmilchsäures Zink bilden, dieses aber viel essigsäures und milchsäures Salz an der Krystallisation hindert.

Das amorphe, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz, welches zuerst Wislicenus als Bestandtheil des paramilchsäuren Zinks fand, und das nach meinen Beobachtungen nie fehlt, ist also acetylmilchsäures Zink. Die merkwürdige Thatsache, dass in wässriger Lösung aus paramilchsäurem und essigsäurem Zink das Salz der Acetylmilchsäure entsteht, habe ich durch viele Versuche bestätigt gefunden. Man erhält stets durch Kochen der Lösung beider Salze in der Mutterlauge jenes gummiartige Zinksalz, das durch seine Eigenschaft, in Alkohol in jedem Verhältniss löslich zu sein und durch Aether zum Theil als basisches Salz gefällt zu werden, welches mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahirt die feinen Nadeln der Acetylmilchsäure

liefert, charakterisirt ist. Diese Reaction findet ihre Erklärung in der Eigenschaft des essigsauen Zinks, beim Kochen seiner wässrigen Lösung ein lösliches basisches Salz und freie Essigsäure zu bilden.

In den Fleischflüssigkeiten sind stets wenigstens Spuren von Essigsäure vorhanden, denn geringe Mengen sind in den Muskeln selbst nachgewiesen worden, während grössere bei beginnender Fäulniss entstehen. Wislicenus hat in der That aus solchen Extracten mehr gummiartiges Zinksalz erhalten, wo das Fleisch vor seiner Verarbeitung mehrere Tage gelegen hatte, als aus den käuflichen Fleischextracten, die aus ganz frischem Fleisch dargestellt werden, Erfahrungen, welche auch ich wiederholt gemacht habe. Dass Erlenmeyer und Klimenko jenes Salz nicht in den Mutterlaugen des paramilchsauen Zinks nachweisen konnten, wird dadurch bedingt gewesen sein, dass sie die wässrige Lösung der Milchsäure vor dem Sättigen mit Zinkoxyd zum Sieden erhitzt haben, so dass die geringen Mengen vorhandener Essigsäure sich verflüchtigen konnten.

Darstellung der krystallisirten Acetylmilchsäure.

Acetylmilchsäure entsteht, wie schon erwähnt, beim Kochen einer Lösung von paramilchsaurem und essigsauem Zink. Hierbei erhält man eine nicht unbeträchtliche Menge eines syrupösen, in Alkohol leicht löslichen Salzes, das jedoch nur zum kleinen Theil aus acetylmilchsaurem Zink besteht, denn bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung findet eine reichliche Ausscheidung von Krystallen des paramilchsauen und essigsauen Zinks statt. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether basisches Salz, aus dem durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraction mit Aether die dünnen Nadeln der Acetylmilchsäure vom Schmelzpunkt 166° erhalten werden. Dieselben bilden sich direct beim anhaltenden Abdampfen von Paramilchsäure mit 30 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade. Auf beiden Wegen ist jedoch die Ausbeute eine äusserst schlechte. Einigermassen günstige Resultate gaben folgende Versuche:

1. In eben geschmolzenes, wasserfreies, essigsaueres Zink (4 Theile) wurde allmählich feingepulvertes Zinkparalactat (1 Theil) eingetragen; die Masse wurde so lange im zähen Fluss erhalten, bis sie einen gleichmässigen Teig bildete. Die erkaltete Schmelze, welche vollständig in Alkohol löslich war, wurde mit heissem Wasser digerirt und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure zersetzt und schnell mit alkoholfreiem Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess einen Syrup, der durch Lösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen der mit einem Drittel Volumen Eisessig versetzten Lösung zum kleinen Theil krystallisirt erhalten wurde. Auf porösen Thonplatten wurden die Krystalle vom Syrup getrennt.

2. Paramilchsäure (1 Theil) wurde mit Eisessig (1 Theil) und trockenem essigsaurem Natron (1.5 Theile) im Rohr 4 Stunden auf 180° erhitzt, unter Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt, der nach Verdunsten des Aethers gebliebene Rückstand wie im 1. Versuche weiter behandelt. Die Ausbeute ist auch hier gering.

Die so dargestellte Acetylmilchsäure zeigt die Krystallform und den Schmelzpunkt der aus den Fleischextracten erhaltenen. Der Grund der geringen Ausbeuten liegt darin, dass stets auch bei Anwendung alkoholfreien Aethers geringe Mengen einer öligen Substanz entstehen, welche die Krystallisation verhindern. Diese lässt sich nur durch Wasser abscheiden, wobei, selbst wenn man vor dem Abdampfen Eisessig hinzufügt, die Acetylmilchsäure eine partielle Zersetzung erfährt, die gebildete Milchsäure aber wesentlich die Krystallisation hemmt. Das rasche Eindampfen auf dem Wasserbade ist dem langsamen Verdampfen im Vacuum vorzuziehen. Die Acetylmilchsäure ist in Alkohol und den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; beim Stehen wird sie jedoch alkoholunlöslich und schmilzt dann bei 300° noch nicht, höher erhitzt zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Während die frisch bereitete Säure sich ungemein leicht durch Wasser zersetzen lässt, gelingt die Verseifung bei der in Alkohol unlöslichen Modification nur sehr schwer durch Alkalien.

Die Lösung der Acetylmilchsäure sowie die des aus den Fleischextracten gewonnenen Zinksalzes dreht die Polarisationsebene nicht. Es war daher anzunehmen, dass die Paramilchsäure bei der Acetylierung in das Derivat der Gährungsmilchsäure überginge. Durch Verseifung der Säure wurde diese Vermuthung bestätigt. Acetylmilchsäure wurde mit Natronlauge gekocht, die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzten Säuren mit Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat nicht mehr stark sauer reagirte, letzteres mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft, in wenig Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt; durch Alkohol und wenig Aether wurde die Abscheidung des Silbersalzes vervollkommenet.

Eine Silberbestimmung lieferte den für essigsaures Silber berechneten Werth.

0.2025 g gaben 0.1308 g Silber.

Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag 64.66	64.64 pCt.

Der Retorteninhalt gab mit Zinkcarbonat erhitzt das optisch inactive Zinksalz der Gährungsmilchsäure:

I. 0.1872 g verloren bei 105° 0.0335 g Wasser.

Ber. für $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$	Gefunden
Wasserverlust 18.18	17.89 pCt.

II. 0.1542 g trockenes Salz hinterliessen beim Glähen 0.0517 g Zinkoxyd.	
Ber. für $(C_3H_5O_3)_2Zn$	Gefunden
Zn 26.75	26.90 pCt.

Wenn hiermit zunächst nur für solche Acetylmilchsäure, welche bei höherer Temperatur dargestellt war, nachgewiesen ist, dass sie ein Derivat der Gährungsmilchsäure ist, so glaube ich doch, da die bei gewöhnlicher resp. Wasserbadtemperatur entstandene dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt besitzt und optisch inactiv ist, das Gleiche auch von dieser behaupten zu können. Es würde sich hierdurch vielleicht auch das Vorhandensein geringer Mengen von Gährungsmilchsäure in der aus Fleisch gewonnenen Säure erklären, wenn man sie als Zersetzungsproduct vorübergehend gebildeter Acetylmilchsäure ansieht. In der That fand Heintz ¹⁾ in der Fleischmilchsäure zum Nachweis genügende Menge Gährungsmilchsäure, während die Mutterlaugen keine Spur von dem alkohollöslichen amorphen Zinksalz enthielten, auf das er gerade gefahndet hatte.

Wie zu erwarten war, gab die Gährungsmilchsäure nach denselben Methoden dieselbe Acetylmilchsäure wie die Paramilchsäure. Dieselbe schmolz ebenfalls bei 166—167°, hatte gleiche Krystallform und Löslichkeit wie das aus Paramilchsäure dargestellte Product. Sie ist identisch mit der von Wislicenus aus Acetylmilchsäureester dargestellten, denn es gelang mir einmal, durch vorsichtiges Zersetzen des Esters mit Wasser in der Kälte geringe Mengen krystallisirt zu erhalten, während meist unzersetzter Ester oder entstandene Milchsäure die Krystallisation verhinderte.

Leipzig. Physiologisches Institut, im October 1889.

**489. Henry E. Roscoe und Joseph Lunt:
Ueber Schützenberger's Process zur Bestimmung in Wasser
gelösten Sauerstoffs²⁾.**

(Eingegangen am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die wachsende Anwendung der Schützenberger'schen Methode als Mittel zur Bestimmung der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs hat uns zu einer sorgfältigen Untersuchung über ihre Brauchbarkeit veranlasst.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 157, 320.

²⁾ Ausführlicher und mit Skizzen der benutzten Apparate versehen ist die Arbeit soeben (August 1889) im »Journal of the chemical Society« erschienen.