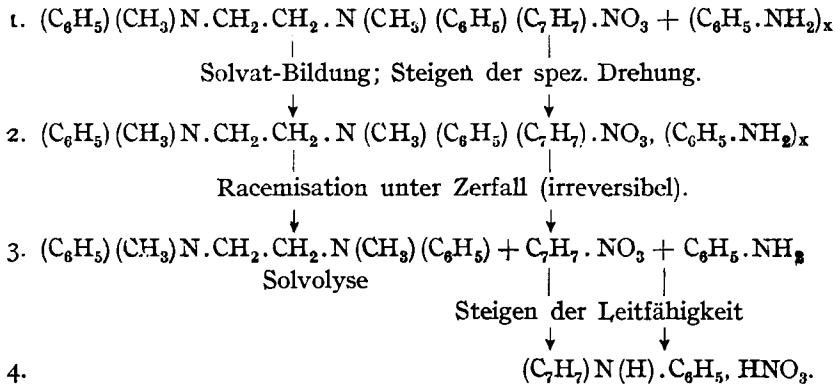


an. Man könnte die Solvate in solchen Fällen den anorganischen Sorptions-Verbindungen an die Seite stellen, welche u. a. von E. Wedekind und H. Wilke⁹⁾ als die Vorstufen der eigentlichen chemischen Verbindungen (Salze) erkannt sind.



239. Richard Dietzel und Rudolf Krug: Über das chemische Gleichgewicht zwischen der Milchsäure und ihren Anhydriden in wäßriger Lösung.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie an d. Universität München.]

(Eingegangen am 24. April 1925.)

Zur Aufklärung der Konstitution wäßriger Lösungen der Milchsäure sind im Laufe der Zeit mehrfach Untersuchungen angestellt worden, die aber mangels geeigneter analytischer Verfahren bisher noch nicht zum Ziele führten. Insbesondere konnte eine endgültige Entscheidung der theoretisch wie praktisch gleich wichtigen Frage nach der Art und Menge der in solchen Lösungen immer enthaltenen Anhydride bisher noch nicht getroffen werden. Für die Anhydrierung bzw. Lactonisierung der Milchsäure als einer α -Oxy-carbonsäure kommen unter der Voraussetzung, daß nur 2 Mol. in Reaktion treten, fünf Möglichkeiten in Betracht: Lactyl-milchsäure, Dimilchsäure, Milchsäure-anhydrid, Lactid und Dimilchsäureanhydrid. Die Prüfung obiger Fragen, die in vorliegender Untersuchung auf optischem Wege durchgeführt wird, setzt die Kenntnis der Absorptionsspektren der reinen Milchsäure und ihrer Anhydride voraus. Da die spärlichen und meist sehr weit zurückliegenden Literaturangaben über die Synthese dieser Anhydride widersprechend sind und die Nachprüfung selbst bei strenger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen nicht immer zu den erwarteten Produkten führt, wurde versucht, die einzelnen Anhydride nach modifizierten bzw. neuen Verfahren zu gewinnen. Hierbei gelang die Reindarstellung und Isolierung der Mono-, Di- und Tetralactyl-milchsäure, des Lactids und der Dimilchsäure, dagegen noch nicht die des eigentlichen Milchsäure-anhydrids und des Dimilchsäureanhydrids.

⁹⁾ Über diese Untersuchungen wurde zum Teil auf der 88. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Innsbruck 1924, berichtet.

Zur Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für die anhydridfreie Milchsäure, die aus Bariumlactat gewonnen wurde, wurden wäßrige Lösungen von den Konzentrationen $n/1$, $n/2$, $n/5$, $n/10$, $n/20$ und $n/40$ untersucht. Höhere Konzentrationen konnten nicht hergestellt werden, da in anhydrid-freien Milchsäure-Lösungen, deren Konzentration $n/1$ übersteigt, wieder eine langsame Anhydrisierung eintritt. Bei geringeren Konzentrationen als $n/40$ wären zu große Schichtdicken erforderlich gewesen; vergleichende Versuche ergaben nämlich, daß Wasser in größeren Schichtdicken als 50 cm, wahrscheinlich wegen unvermeidlicher Verunreinigungen, merklich absorbiert. Sämtliche Photogramme der obigen Lösungen zeigten Übereinstimmung der Spektren und somit Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Wenn auch in $n/40$ -Lösungen erst etwa 7% der Säure dissoziiert sind, so kann doch erwartet werden, daß auch bei weiterer Verdünnung eine Abweichung vom Beerschen Gesetz nicht eintritt. Dies kann daraus geschlossen werden, daß z. B. eine $n/10$ -Milchsäure-Lösung, der etwas Salzsäure zugesetzt wird, dasselbe Spektrum wie die reine Säure zeigt, obwohl ihre Dissoziation durch den Salzsäure-Zusatz wesentlich zurückgedrängt wird. Es folgt daraus, daß die Absorption der Milchsäure weitgehend unabhängig ist vom Dissoziationsgrad.

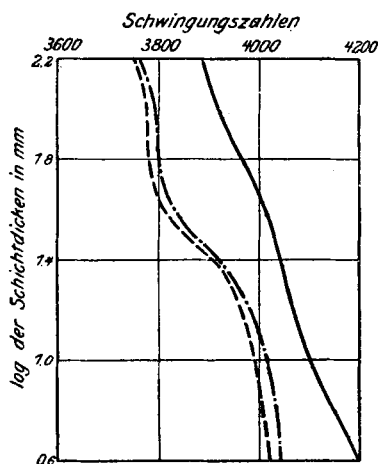


Fig. 1.

- $n/2$ -anhydrid-freie Milchsäure in Wasser,
- - - $n/2$ -anhydrid-haltige Milchsäure in Wasser,
- · - $n/2$ -anhydrid-haltige Milchsäure in Wasser nach 4 Wochen,

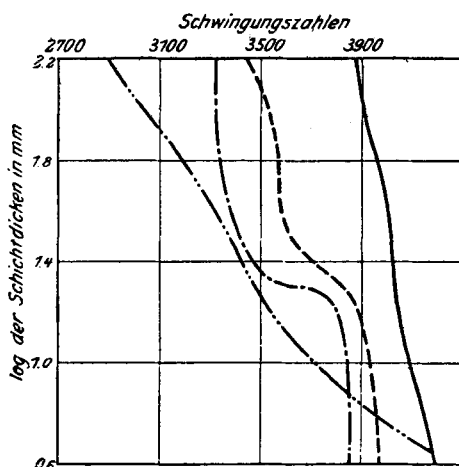


Fig. 2.

- - - $n/2$ -Dimilchsäure in Chloroform,
- - - $n/3$ -Lactid in Chloroform,
- · - $n/3$ -Lactyl-milchsäure in Chloroform,
- $n/2$ -anhydrid-freie Milchsäure in Wasser.

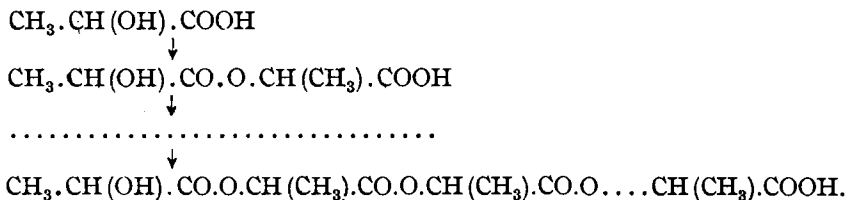
Die anhydrid-freien und anhydrid-haltigen Milchsäure-Lösungen — für letztere konnte innerhalb des Konzentrationsbereiches von $n/1$ bis $n/40$ ebenfalls Gültigkeit des Beerschen Gesetzes nachgewiesen werden — zeigen im äußersten Ultraviolett nahezu lineare Absorption. Die Gesamtabsorption der anhydrid-haltigen Lösungen ist wesentlich stärker als die der

anhydrid-freien und um etwa 170 Schwingungszahlen nach dem Rot verschoben; außerdem zeigt sich bei $1/\lambda = 3900$ eine charakteristische Unstetigkeit, die die Neigung zu einer Selektiv-Absorption andeutet (Fig. 1).

Die Spektren der Lactyl-milchsäure, des Lactids und der Dimilchsäure²⁾ weichen von denjenigen der Milchsäure ziemlich erheblich ab. Zwar zeigen die drei Anhydride ähnlich wie die Milchsäure im wesentlichen Endabsorption, aber auffällig ist die bathochrome Verschiebung der Gesamtabsorption, die überdies von der Lactyl-milchsäure über das Lactid zur Dimilchsäure merklich fortschreitet. Ferner macht sich eine Erscheinung geltend, die, bei der anhydrid-haltigen Milchsäure schwach angedeutet, bei der Lactyl-milchsäure deutlicher wird und beim Lactid die Absorption schon deutlich charakterisiert: eine Unstetigkeit etwa im Bereiche von $1/\lambda = 3600$, die andeutet, daß hier eine stärkere Absorption einsetzt (Fig. 2).

Die drei Anhydride sind bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Lösung ziemlich beständig; selbst nach 2 Monaten ist die Hydrolyse, wie aus der Lage der Misch-Absorptionskurven hervorgeht, noch sehr unvollständig. In der Siedehitze dagegen schreitet die Hydrolyse schnell fort und ist nach etwa 7-stdg. Kochen am Rückflußkühler nahezu beendet (Fig. 3).

Die Spektren der Di- und Tetralactyl-milchsäure³⁾ zeigen große Ähnlichkeit mit denjenigen der Monosäure. Die Schwingungskurven verlaufen sehr gleichartig; mit fortschreitender Lactylierung findet eine horizontale Parallel-Verschiebung statt. Es folgt daraus, daß die Struktur des Chromophors nicht erheblich verändert worden ist, sondern daß im wesentlichen nur eine Veränderung der Affinitätsbetätigung in der Molekel stattgefunden hat (Fig. 4). Die folgende Formulierung des Lactylierungsvorganges trägt dieser Tatsache weitgehend Rechnung:



Aus dem unterschiedlichen Verlauf der Schwingungskurven ergibt sich somit, daß die Milchsäure einerseits und ihre Anhydride andererseits typische spektrale Verschiedenheiten aufweisen, sodaß an die Beantwortung der Frage nach den in der Handels-Milchsäure bzw. ihren wäßrigen Lösungen enthaltenen Anhydriden herangetreten werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden wäßrige Lösungen der anhydrid-freien Milchsäure mit den einzelnen Anhydriden in wechselndem Verhältnis gemischt. Hierbei zeigte sich, daß die Spektren der Gemische nur dann mit denjenigen der gewöhnlichen Milchsäure übereinstimmen, wenn das Gemisch aus 2 Tln. Milchsäure und 1 Tl. Lactyl-milchsäure besteht (Fig. 5).

²⁾ Da Vorversuche ergaben, daß das Lactid und in steigendem Maße die Dimilchsäure in größerer Verdünnung schon bei gewöhnlicher Temperatur Milchsäure zurückbildeten, wurde als Lösungsmittel Chloroform gewählt.

³⁾ Die Tetrasäure war nicht ganz rein, ihre Äther-Lösungen hatten einen Stich ins Gelbliche, was bei der Beurteilung der Schwingungskurven berücksichtigt werden muß.

Als praktische Folgerung ergibt sich aus diesen Tatsachen die Forderung, die bisherigen Analysenvorschriften für Milchsäure abzuändern. Das Deutsche Arzneibuch, Ausgabe 5, z. B. gibt für die officinelle Milchsäure einen Gehalt von annähernd 75% Milchsäure und 15% Anhydrid an. Aus den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung geht hervor, daß diese Angabe unzutreffend ist; die Säure enthält vielmehr 60% Milchsäure und 30% Anhydrid (Lactyl-milchsäure).

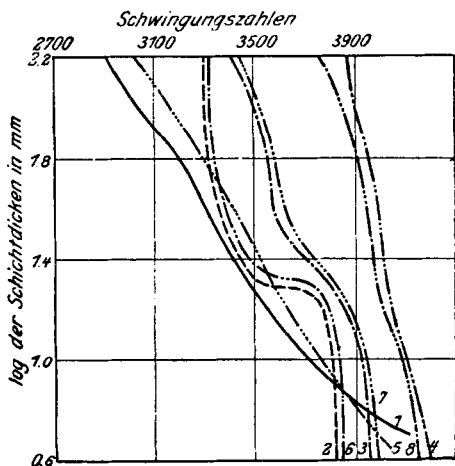


Fig. 3.

- 1 ————— $n_{\frac{1}{2}}$ -Dimilchsäure in Wasser, sofort photographiert,
- 2 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Lactid in Wasser, sofort photographiert,
- 3 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Lactyl-milchsäure in Wasser, sofort photographiert,
- 4 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -anhydrid-freie Milchsäure in Wasser,
- 5 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Dimilchsäure nach 2 Monaten,
- 6 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Lactid nach 2 Monaten,
- 7 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Lactyl-milchsäure nach 2 Monaten,
- 8 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Dimilchsäure nach 7-stdg. Kochen am Rückflußkühler.

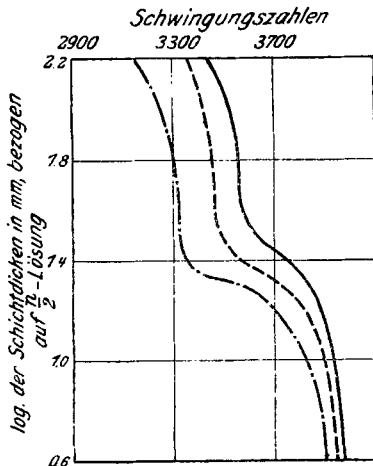


Fig. 4.

- 1 ————— $n_{\frac{1}{2}}$ -Monolactyl-milchsäure in Chloroform,
- 2 - - - - - $n_{\frac{1}{10}}$ -Dilactyl-milchsäure in Chloroform,
- 3 - - - - - $n_{\frac{1}{2}}$ -Tetralactyl-milchsäure in Chloroform.

Beschreibung der Versuche.

Lactyl-milchsäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

J. Pelouze⁴⁾, Engelhardt⁵⁾, J. Wislicenus⁶⁾, Th. Paul und E. Bohnen⁷⁾, die die Lactyl-milchsäure durch Erhitzen von Milchsäure auf 120° als einen festen, gelben, leicht schmelzbaren, außerordentlich bitter schmeckenden, in Äther und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen Stoff erhielten, hielten für erwiesen, daß beim Erhitzen

4) A. 53, 114 [1845].

5) A. 70, 241 [1849].

6) A. 164, 181 [1872].

7) Dissertation, München 1919.

der Milchsäure auf diese Temperatur ganz vorwiegend Lactyl-milchsäure entsteht, während bei weiterem Erhitzen auf etwa 140–150° ein anderes Anhydrid sich bildet, das J. Wislicenus als erster als Lactid erkannte. Über die Zeitdauer des Erhitzens sind genauere Angaben nicht gemacht. Die beim Erhitzen von konz. Milchsäure auf 120° sich bildenden Produkte sind aber verschieden, wenn die Einwirkungszeiten geändert werden: Im Anfang entsteht Monolactyl-milchsäure, mit fortschreitender Zeit bilden sich mehr und mehr dunkelfarbige, feste Produkte (Polylactyl-milchsäuren), deren Trennung sich durch fraktionierte Lösung in Wasser und Alkohol bewerkstelligen läßt.

Die Polylactyl-milchsäuren werden durch Erhitzen mit Wasser auf 100° bzw. durch Digerieren mit Natronlauge in Milchsäure zurückverwandelt. Man kann durch Titrieren in wäßriger bzw. wäßrig-alkoholischer Kalilauge zuerst bei 20° und dann bei 100° die Anzahl der vorhandenen Lactylgruppen ziemlich scharf bestimmen.

Drei Proben einer reinen 90-proz. Milchsäure wurden bei gewöhnlichem Druck verschieden lange Zeit auf 120° erhitzt. Am Ende eines jeden Versuches wurden Löslichkeitsversuche, Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen ausgeführt sowie die Anzahl der vorhandenen Lactylgruppen titrimetrisch bestimmt.

1. Probe: Zeit des Erhitzens 10 Stdn.; Temperatur 120°. Schwach gelbliches, wasserklares, geruchloses Öl, leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Wäßrige Lösung farblos. Reaktion sauer. Anzahl der Lactylgruppen: 1.

0.1166 g Sbst.: 0.1902 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₆H₁₀O₅. Ber. C 44.44, H 6.17. Gef. C 44.49, H 6.22.

0.332, 0.467, 0.615 g Sbst. in 28.50 g Chloroform: Δ = 0.247°, 0.373°, 0.444°.

C₆H₁₀O₅. Ber. Mol.-Gew. 162. Gef. Mol.-Gew. 170, 158, 175.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Reaktionsprodukt aus Monolactyl-milchsäure besteht.

2. Probe: Zeit des Erhitzens 20 Stdn.; Temperatur 120°. Gelbbraune, trübe, sirupöse, fadenziehende Masse, teilweise löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, schwerer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin. Monolactyl-milchsäure nicht zu isolieren. Anzahl der Lactylgruppen: 2–3.

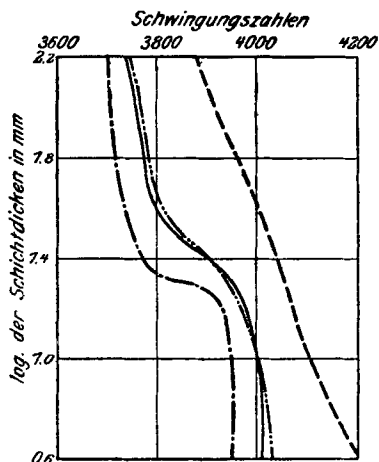


Fig. 5.

- $n_{1/2}$ -anhydrid-freie Milchsäure,
- $n_{1/2}$ -anhydrid-haltige Säure,
- $n_{1/2}$ -Lactid + $n_{1/2}$ -Lactylmilchsäure (1 Teil) + $n_{1/2}$ -anhydrid-freie Milchsäure (2 Teile),
- $n_{1/2}$ -Lactyl-milchsäure (1 Teil) + $n_{1/2}$ -anhydrid-freie Milchsäure (2 Teile).

0.247, 0.398 g Subst. in 25.25 g Chloroform: $\Delta = 0.135^{\circ}$, 0.208° .

$C_6H_{14}O_7$. Ber. Mol.-Gew. 234.

$C_{12}H_{18}O_8$. Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 265, 278.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Di- und Trilactyl-milchsäure besteht.

3. Probe: Zeit des Erhitzens 120 Stdn.; Temperatur 120° . Braune, klebrige, feste Masse, teilweise löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform. Alle Versuche, durch fraktionierte Lösung bzw. durch Extraktion zu einheitlichen Stoffen zu gelangen, erfolglos. Molekulargewichts-Bestimmung sowie titrimetrische Ermittlung der Zahl der Lactylgruppen deuten auf ein Gemisch von Tetra- und Pentalactyl-milchsäure hin.

Dimilchsäure, $HOOC.CH(CH_3).O.CH(CH_3).COOH$.

Durch eingehendes Studium der günstigsten Versuchsbedingungen der in der Literatur⁸⁾ angegebenen Darstellungsweisen für die Dimilchsäure sind wir zu zwei Verfahren gelangt, bei denen im Falle des letzteren Ausbeuten bis zu 10% d. Th. erzielt werden konnten.

Darstellung von Dimilchsäure über das Bariumdilactat.

15 g Bariumlactat werden 6 Stdn. auf $180-200^{\circ}$ erhitzt. Das dadurch entstehende Bariumdilactat wird in der gerade ausreichenden Menge auf 30° erwärmten Wassers gelöst und die von geringen Mengen mitentstandenen Bariumcarbonats und grünlich gefärbten Verunreinigungen abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Den Trockenrückstand löst man dann in 60 ccm heißen Wassers auf und setzt zu der heißen Lösung die berechnete Menge $n/_{10}$ -Schwefelsäure hinzu, wobei der Neutralpunkt zweckmäßig mit Methylviolett-Papier festgestellt wird. Man dampft hierauf die Lösung auf dem Wasserbad ein, bis ein stechender Geruch wahrnehmbar wird und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein farbloses, klares Öl, das nach längerer Zeit im evakuierten Exsiccator zu farblosen, nadelförmigen Krystallen erstarrt, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 106° schmelzen. Ausbeute gering. Ausgehend von 15 g Bariumlactat sind im günstigsten Falle 0.2 g Dimilchsäure erhalten worden.

Darstellung von Dimilchsäure
über den Dimilchsäure-diäthylester.

In einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben wird 1 Mol. Milchsäure-äthylester in überschüssigem wasserfreiem Äther gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge (23 g) Natrium versetzt. Wenn die Wasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, wird zur Beendigung der Reaktion noch 10 Min. auf dem auf etwa 60° erwärmten Wasserbad erhitzt. Es scheiden sich allmählich, an der Glaswandung beginnend, farblose Krystalle von Natrium-Milchsäure-äthylester ab. Man versetzt dann das Reaktionsgemisch mit 1 Mol. α -Brom-propionsäure-äthylester, wobei von Fall zu Fall zu kühlen ist, da mitunter eine heftige Reaktion eintritt und durch die freiwerdende Wärme der Äther zum Sieden kommt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man noch 15 Min. auf dem angewärmten Wasserbad und

⁸⁾ A. 119, 369 [1861], 148, 224 [1868]; ZK. 22, I 107 [1890]; C. r. 144, 979 [1907].

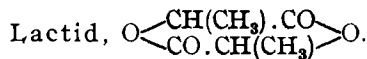
läßt zur Abscheidung des Bromnatriums 2 Stdn. stehen. Nachdem man das übrigbleibende gelöste Natrium durch Einleiten von Kohlendioxyd niedergeschlagen hat, wird die ätherische Lösung mit Wasser versetzt, dekantiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Der den Dimilchsäure-ester enthaltende Äther-Rückstand wird dann im Vakuum destilliert. Dabei geht bei 15 mm Druck zwischen 70 und 80° zunächst ein wenig halogenierter Ester, zwischen 110 und 115° reiner Dimilchsäure-ester über. Zur Verseifung des letzteren erwärmt man 1 Gewichtsteil Ester mit einer Lösung von 2 Gewichtsteilen Ätzkali in 6 Gewichtsteilen absol. Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad. Es scheidet sich Natriumdilactat aus, aus dem mit der berechneten Menge Schwefelsäure die Dimilchsäure freigemacht wird. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers die Dimilchsäure als dickflüssiges Öl, das nach längerer Zeit im evakuierten Exsiccator zu farblosen Krystallkrusten erstarrt, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 106° schmelzen. Ausbeute 10% d. Th. Es empfiehlt sich, von 10–15 g Milchsäure-äthylester auszugehen, da bei Verwendung größerer Ausgangsmengen die Ausbeute wesentlich zurückgeht.

0.1821 g Sbst.: 0.2957 g CO₂, 0.1009 g H₂O.

C₆H₁₀O₆. Ber. C 44.44, H 6.17. Gef. C 44.29, H 6.20.

0.1641, 0.3222, 0.4602 g Sbst. in 27.40 g Chloroform: Δ = 0.137°, 0.292°, 0.430°.

C₆H₁₀O₆. Ber. Mol.-Gew. 162. Gef. Mol.-Gew. 169, 156, 152.



J. Pelouze⁹⁾, Engelhardt¹⁰⁾ und J. Wislicenus¹¹⁾, die das Lactid durch Erhitzen von Milchsäure auf Temperaturen über 140° erhielten, glaubten, daß bei diesen Temperaturen die Milchsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in Lactid übergehe. Diese Ansicht trifft nicht zu. Wir haben nachgewiesen¹²⁾, daß das Lactid sich nie unmittelbar aus der Milchsäure, sondern immer erst durch Depolymerisation und Wasser-Abspaltung aus primär gebildeten Polylactyl-milchsäuren bildet.

Die Darstellung des Lactids geschieht in Anlehnung an eine Patentschrift der Byk-Guldenwerke, Berlin¹³⁾, zweckmäßig folgendermaßen: 150 g Milchsäure werden bei 20 mm Druck destilliert, indem innerhalb 15–20 Stdn. die Temperatur langsam auf 200° gesteigert wird. Der braune, zähe, aus Polylactyl-milchsäuren bestehende Destillationsrückstand, der beim Erkalten vollständig erstarrt, wird unter Zugabe von 2 g geglühtem Zinkoxyd bei 15 mm Druck erneut destilliert. Bei 220° geht eine klare, farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu farblosen Krystallen erstarrt. Die Ausbeute, die bis 90% d. Th. beträgt, wird noch erhöht, wenn während der zweiten Destillation mittels einer Capillare ein Kohlendioxyd-Strom durch die Destillationsmasse hindurchgeleitet wird.

Bei der Darstellung von Lactid nach diesem Verfahren befinden sich manchmal in dem Destillat neben den Lactid-Krystallen geringe Mengen eines farblosen, klaren, äther-leicht-löslichen Öles, das nicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Da wir in diesem Öl eine niederlactylierte Milchsäure vermuteten, suchten wir, um zu wägbaren Mengen zu gelangen, durch Abänderung der obigen Darstellungsweise die Bildung höher lactylierter Milch-

⁹⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ loc. cit.

¹¹⁾ loc. cit.

¹²⁾ R. Krug, Dissertation, München 1925.

¹³⁾ D. R. P. 250413, Kl. 2c, Gr. 2.

säuren möglichst zu verhindern, was dadurch gelang, daß mit der zweiten Destillation bereits nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. begonnen wurde. Das in etwas reichlicherer Menge übergehende Öl wurde in kaltem, wasserfreiem Äther aufgenommen und der Äther-Rückstand tagelang im eisgekühlten Exsiccator aufbewahrt. Nach längerer Zeit bildeten sich farblose, blättchenförmige Krystalle. Durch öftere Wiederholung der Destillation gelang es, im ganzen 0.4 g dieser Krystalle zu erhalten. Sie sind in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich; die wäßrige Lösung reagiert sauer.

0.1006 g Sbst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$. Ber. C 46.15, H 5.98. Gef. C 46.09, H 6.01.

0.1020 g Sbst. in 23.25 g Chloroform: $\Delta = 0.080^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7$. Ber. Mol.-Gew. 234. Gef. Mol.-Gew. 213.

Aus diesen Zahlen folgt, daß der fragliche Stoff aus Dilactylmilchsäure besteht. Es ist auf diesem Wege das erstmal gelungen, diese Säure krystallisiert zu erhalten.

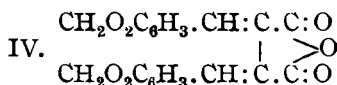
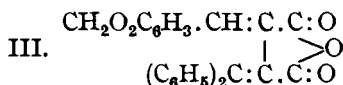
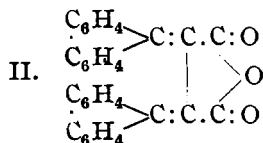
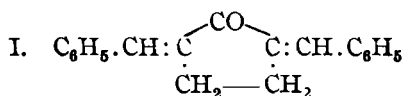
Die Herstellung des eigentlichen Milchsäureanhydrids und des Dimilchsäureanhydrids ist bisher nicht gelungen. Das von E. Jungfleisch und M. Godchot¹⁴⁾ angegebene Verfahren zur Herstellung von Dimilchsäureanhydrid durch Destillation von Dimilchsäure bei 20 mm Druck führte trotz mehrfacher Wiederholung nicht zum Ziele. Die Versuche werden fortgesetzt.

240. Richard Dietzel und Joseph Naton: Die Halochromie der Fulgide (II).

[Aus d. Laborat. f. Angewandte Chemie an d. Universität München.]

(Eingegangen am 2. Mai 1925.)

Die Untersuchungen von H. Stobbe und R. Dietzel¹⁾ über die von ihnen aufgefundenene Halochromie der Di-, Tri- und Tetraphenylfulgide führten zu einer auffälligen optischen Parallele zwischen der Halochromie dieser Fulgide und den Halochromie-Erscheinungen, die viele ungesättigte Ketone, besonders Derivate des Dibenzalacetons, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5$, und des 2.5-Dibenzal-cyclopentanons (I), zeigen.



Stobbe und Dietzel fanden, daß die Halochromie der obigen Fulgide ähnlich wie die der Ketone vor allem hinsichtlich der Natur der in den halochromen Additionsverbindungen die bathochrome Wirkung erzeugenden Chromophore einfach und befriedigend durch die von P. Pfeiffer²⁾ und

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁾ B. 55, 3567 [1922].

²⁾ A. 376, 285 [1910], 383, 92 [1911], 404, 1 [1914], 412, 253 [1917].