

Über einige Verbindungen der Äthylidenmilchsäure

von

Dr. Robert Leipen.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag
(Prof. Dr. Maly).

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1888.)

1. Milchsäureäthylidenester.

Der Milchsäureäthylidenester wurde bei Gelegenheit eines Versuches erhalten, der angestellt worden war, um durch Condensation aus Milchsäure und Aldehyd zu einem Körper von höherem Kohlenstoffgehalte zu gelangen.

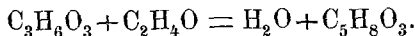
Erhitzt man Acetaldehyd mit einem Überschusse von Milchsäure, die vorher durch längeres Erhitzen auf mehr als 150° C. theilweise in Anhydrid und Lactid überführt wurde, in zugeschmolzenen Röhren durch einige Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 170° , so ist der Röhreninhalt merklich leichtflüssiger geworden. Unterwirft man denselben nun direct der Destillation, so kann zuerst ein Theil abgesondert werden, der bis gegen 50° siedet und hauptsächlich Aldehyd nebst etwas Wasser enthält. Bei fortgesetzter Destillation steigt die Temperatur allmählich bis über 200° , wobei die Masse sich stark bräunt und um 240° die Operation wegen Zersetzung unterbrochen werden muss. Das gegen Schluss der Destillation übergegangene Product (über 220°) kann theilweise zum Erstarren gebracht werden. Die dabei erhaltenen Krystalle zeigen nach ihrer Reinigung den Schmelzpunkt 125° und sind danach, sowie auch nach ihrer Löslichkeit in heissem Alkohol und ihrem Verhalten gegen Wasser als Lactid kenntlich. Der zwischen 50° und 200° siedende Theil enthält nebst Wasser einen Körper, den man daraus in zweierlei Weise abscheiden kann. Fügt man zu der Flüssigkeit trockenes Kaliumcarbonat, so trennt sie sich bei genügendem Zusatz desselben in zwei Schichten. Hebt man die

obere derselben ab, entwässert sie mit geglühtem Kaliumcarbonat und unterwirft sie der Destillation, so kann schon bei der ersten solchen eine bei 150° — 153° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden. Etwas langwieriger ist es, wenn man durch bloss fractionirte Destillation diese Substanz rein gewinnen will.

Die Reaction wurde mit Metaldehyd, sowie auch gewöhnlichem (bei 21° siedenden) Aldehyd ausgeführt. Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend, insbesondere wenn die Milchsäure genügend lange erhitzt wurde. So ergaben in einem Falle 60 Grm. Aldehyd und 120 Grm. Milchsäure, welche vorher mehrere Stunden über 150° erhitzt worden war, nach zehnstündigem Erhitzen im Rohre bei 160° ungefähr 60 Grm. der von 150° — 153° siedenden schon ziemlich reinen Substanz.

Das in dieser Weise erhaltene Reactionsproduct ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in vollkommen reinem Zustande, der nur durch oft wiederholte Destillation zu erreichen ist, bei 151 — $151\frac{1}{2}^{\circ}$ C. siedet und einen schwach ätherischen Geruch besitzt. Beim Stehen wird sie in geringem Grade zersetzt, wobei der Geruch des Aldehyds deutlich hervortritt. Die Substanz sinkt in Wasser unter, löst sich aber in einer grösseren Menge desselben auf. Sie wird schon vom kalten Wasser langsam, von heissem aber schnell und unter Entweichen von Aldehyd zersetzt, wobei Milchsäure regenerirt wird.

Diese leichte Zersetzlichkeit in die Componenten, aus denen sie entstand, zeigt deutlich, dass eine Condensation unter Bildung eines kohlenstoffreicheren Kernes, wie sie angestrebt worden war, nicht eingetreten ist. Die Analysen des Körpers ergaben für seine Zusammensetzung die empirische Formel $C_5H_8O_3$, wonach er aus Milchsäure und Aldehyd unter Wasseraustritt in folgender Weise entstanden ist:



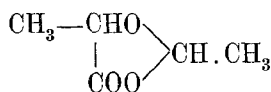
Bei den mit Kupferoxyd und Sauerstoff im offenen Rohre ausgeführten Analysen gaben:

- | | | | |
|-------------------------|--------------------|-----|----------------------|
| 1. 0·2699 Grm. Substanz | 0·5101 Grm. CO_2 | und | 0·1662 Grm. H_2O . |
| 2. 0·2959 „ „ | 0·5621 „ CO_2 | „ | 0·1872 „ H_2O . |
| 3. 0·2495 „ „ | 0·4711 „ CO_2 | „ | 0·1571 „ H_2O . |

Berechnet für		Gefunden		
$C_5H_8O_3$		I.	II.	III.
C_5 60	51·72%	51·55	51·8	51·7
H_8 8	6·9 %	6·84	7·03	7·05
O_3 48	41·38%	41·61	41·17	41·25
	<hr/> 116			
	100·00%			

Um Gewissheit über die Molekularformel des Körpers zu erhalten, wurde die Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer bestimmt.

0·0794 Grm. Substanz gaben bei 24° C. 16·3 CC. verdrängter Luft. Barometerstand war 775·8 Mm. Daraus ergibt sich die Dampfdichte von 4·4, die mit der für die Formel $C_5H_8O_3$ mit 4·02 berechneten genügend übereinstimmt. Um den Nachweis zu erbringen, dass beim Kochen der wässrigen Lösung neben dem durch seinen Geruch leicht kenntlichen Aldehyd Milchsäure wirklich auftrate, wurde ein Theil der Substanz mit Wasser gekocht, sodann Zinkoxyd hinzugefügt und kochend vom überschüssigen Zinkoxyd abfiltrirt. Das Filtrat lieferte Krystalle, welche sich bei der Analyse als milchsaures Zink erwiesen. 0·1792 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0·0326 Grm. $H_2O=18·2\%$. 0·1466 Grm. wasserfreies Salz gab 0·049 ZnO = $33·4\%$. Die Berechnung ergibt für die Formel $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3aq$ 18·3% Wasser und für das wasserfreie Salz 33·6% ZnO. Es kann danach kein Zweifel darüber bestehen, dass man es hier mit einer esterartigen, leicht verseifbaren Verbindung von Milchsäure und Aldehyd zu thun hat, deren rationelle Formel



ist; ihre Entstehung aus Milchsäure-Anhydrid und Aldehyd ist der entsprechenden Bildung von Essigsäureäthylidenester aus Essigsäureanhydrid und Aldehyd ganz analog.

Zu erwähnen wäre noch, dass die Substanz in naher Beziehung zum Chloralid steht, jenem Körper, welcher aus Chloral bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht, von Wallach als Trichlormilchsäuretrichloräthylidenester erkannt und synthet-

tisch aus Chloral und Trichlormilchsäure dargestellt wurde; doch gelangte Wallach (Liebig's Annalen, B. 193, S. 49) auf Grund seiner Versuche zu dem Schlusse, dass die Vereinigung von Aldehyden und Oxysäuren nur dann leicht gelänge, wenn das Aldehyd einen stark sauren Charakter besässe, wie das Chloral; denn während sich Chloral sowohl mit Milchsäure als auch mit Trichlormilchsäure vereinigte, gelang es nicht, eine Verbindung von Trichlormilchsäure mit Acetaldehyd, Valeraldehyd oder Benzaldehyd herzustellen.

2. Milchsäureanilid.

Von den Aniliden der Glycolsäurereihe ist bisher nur jenes der Glycolsäure von Norton und Tscherniak¹ durch Erhitzen von Glycolid mit Anilin auf 130° dargestellt worden.

Die Darstellung des Milchsäureanilids kann in gleicher Weise, wie jene anderer Säureanilide sowohl durch Erhitzen der Milchsäure mit Anilin als auch durch Einwirkung von Anilin auf Milchsäureäther vorgenommen werden.

Erwärmt man Milchsäureäthyläther mit Anilin in molekularem Verhältniss in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden hindurch auf 150° bis 160°, so erhält man nach dem Abdunsten des bei der Reaction gebildeten Alkohols im Wasserbade eine braun gefärbte, syrupartige Flüssigkeit. Diese krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure insbesondere leicht bei starker Abkühlung. Nachdem die Mutterlauge auf Thonplatten abgesaugt ist, kann die weitere Reinigung der Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden.

In einfacherer Art wird das Anilid durch directes Erhitzen von Milchsäure und Anilin auf dem Sandbade erhalten, wobei die Temperatur so regulirt wird, dass Wasserdämpfe entweichen, aber das Gemisch nicht zum Sieden gelangt. Nach ungefähr 6—7stündigem Erhitzen ist bereits ein Theil des Gemenges in das Anilid verwandelt. Kocht man das zähflüssige Reactionproduct mit Wasser aus und filtrirt, so krystallisirt das Filtrat nach starkem Eindampfen auf Zusatz eines Krystalles der Substanz aus.

¹ Bull. Soc. chim. 30. p. 104.

Das Milchsäureanilid bildet sich auch, wengleich in verhältnissmässig sehr geringer Menge, wenn ein Gemisch von Milchsäure mit Anilin mehrere Monate über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt wird.

Das Milchsäureanilid bildet farblose Krystallplatten, die bei recht langsamer Verdunstung eine ziemliche Grösse erreichen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 58° . Kaltes Wasser löst es nur wenig, heisses in viel erheblicherer Menge; auch aus Benzol kann die Substanz umkrystallisirt werden, da die Löslichkeit mit der Temperaturzunahme sehr steigt. In Alkohol, Äther, Chloroform ist das Anilid sehr leicht, dagegen in Petroleum-Äther nicht löslich.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat.

1. 0·2381 Grm. Substanz gaben 0·1450 H_2O und 0·5680 CO_2 .
2. 0·3104 " " " 0·196 H_2O " 0·7435 CO_2 .
3. 0 2982 " " " 24 CC. feuchten Stickstoff bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ und 738 Mm. Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 65·4%	65·1	65·3	
H 6·7%	6·8	7·0	
N 8·5%			8·9

Das Anilid kann durch Kochen mit Laugen zerlegt werden. Um das dabei rückgebildete Anilin nachzuweisen, wurde die Substanz eine Stunde lang am Rückflusskühler mit einem Überschuss verdünnter Natronlauge gekocht, das Anilin mit Äther ausgezogen und in das Platindoppelsalz verwandelt.

0·455 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0·1498 Grm. Pt gleich 32·9%; für die Formel $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$ berechnen sich 33·0%.

3. Milchsäurepara- und Orthotoluid.

Die Darstellung des Milchsäurepara- und Orthotoluids kann in derselben Weise wie jene des Anilids vorgenommen werden.

Man erhitzt das betreffende Toluidin mit der gleichen Gewichtsmenge von Milchsäure mehrere Stunden in einem

offenen Kolben, wobei Wasser entweicht und kocht das Product mit Wasser aus.

Das Milchsäureparatoluid ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus der kochenden Lösung in weissen Nadeln ab, die durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen weiss und rein erhalten werden können. Die Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 102° — 103° .

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. 0·3438 Grm. Substanz gaben 0·8414 Grm. CO_2 und 0·230 Grm. H_2O .
2. 0·3720 Grm. Substanz gaben $26\frac{3}{4}$ CC. N bei 18° und 736·3 Mm. Druck.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 67·0%	66·75%	
H 7·2%	7·4 %	
N 7·8%		8·0%

Das Milchsäureorthotoluid wird ebenfalls durch kochendes Wasser aus dem Reactionsproducte von Milchsäure und Orthotoluidin ausgezogen, die weitere Reinigung lässt sich jedoch nicht so gut durch Umkrystallisiren aus Wasser vornehmen, da sich dieses Toluid in Form einer öligen Flüssigkeit aus der heissen wässerigen Lösung abscheidet und nur allmählich erstarrt. Löst man die erhaltene feste Masse in Benzol und fügt Petroleum-Äther bis zur eintretenden Trübung hinzu, oder lässt man die Lösung in warmem Benzol abkühlen und langsam verdunsten, so erhält man auch diesen Körper als weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 72° .

Beide Toluide der Milchsäure sind in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Anilid vollkommen ähnlich; sie lösen sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sind dagegen in Petroleum-Äther unlöslich.

Die Analysen des Orthotoluids ergaben:

1. 0·1924 Grm. Substanz lieferte 0·4712 Grm. CO₂ und 0·124 Grm. H₂O.
2. 0·315 Grm. Substanz gab 22·5 CC. feuchten Stickstoff bei 16·5° und 750 Mm. Druck.

Berechnet für <u>C₁₀H₁₃NO₂</u>	Gefunden	
	I.	II.
C 67·0%	66·8	
H 7·2%	7·16	
N 7·8%		8·1
