

# Mittheilungen aus dem Laboratorium

von

**Dr. Johannes Wislicenus.**

---

## I. Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen.

Durch die Entdeckung der Glycole ist das Studium der Milchsäure und ihrer Homologen in eine neue Phase der Entwicklung und wieder in den Vordergrund der chemischen Forschungen getreten, so dass wir in den letzten Jahren eine Reihe höchst wichtiger und interessanter Arbeiten über diesen Gegenstand haben erscheinen sehen. Namentlich hat auch die Controverse zwischen Wurtz und Kolbe das Ihrige dazu beigetragen, die Aufmerksamkeit allgemeiner auf die brennende theoretische Frage zu lenken und ihrer Erörterung die Kräfte mehrerer Forscher zuzuwenden.

Die Frage, ob die Milchsäure eine ein- oder zweibasische Säure ist, hat, seitdem Wurtz die behauptete Bibasicität fallen liess und ihr nur Zweiatomigkeit beilegt, viel von ihrer schneidenden Schärfe verloren, wenn sich auch die Formeln von Wurtz und Kolbe noch ebenso sehr wie früher von einander unterscheiden und die ihnen zu Grunde liegenden Fundamentalanschauungen keineswegs haben vereinigt werden können.

Beim Durchlesen der betreffenden neueren Hauptarbeiten von Wurtz\*) und Kolbe\*\*) erschien es mir, als lasse sich die wohl in der Mitte der divergirenden Ansichten liegende Wahrheit vielleicht am besten in der Weise ausdrücken, wie es Limpricht in der neuesten Auflage seines Lehrbuches der organischen Chemie†) thut, wenn er, freilich ohne jede besondere Motivierung, die Formel der Milchsäure ††)



schreibt, d. h. sie aus dem Propylglycol ebenso herleitet, wie die Propionsäureformel



aus der des Propylalkohols entsteht.

In der Meinung, dass sich aus der jener Formel zu Grunde liegenden Ansicht alle Besonderheiten der Milchsäure und ihrer Derivate erklären und in naturgemässen Zusammenhang bringen lassen möchten, begann ich eine Reihe von Versuchen, welche zunächst die Absicht verfolgen sollten, ein genügendes Material von empirischen Beobachtungen zusammen zu tragen, welche den Beweis von der Richtigkeit oder Haltlosigkeit der von Limpricht angedeuteten Constitutionsformel zu liefern hätten.

Mittlerweile wurde die von Limpricht zuerst aus-

\*) Ann. Chim. phys. LIX, 161.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. CXIII, 223.

†) Pag. 336.

††) Es gelten die Atomgewichte C = 12, H = 1, O = 16 etc.

gesprochene Ansicht auch von Perkin\*) aufgenommen und einige Versuche zur Unterstützung der Annahme gemacht, dass das zweite, durch basische Radikale nicht ohne Weiteres vertretbare typische Wasserstoffatom sich wie typischer Wasserstoff der Alkohole verhalte. Die Auflösung von Natrium in Milchsäureäther unter Wasserstoffentwicklung, die Einwirkung des Chloracetyls auf denselben Aether, welche unter denselben Erscheinungen stattfindet, wie die des Chloracetyls auf gewöhnliche Alkohole, liefern ihm hierfür den Beweis. Die gleichen Erfahrungen zum Theil machten zu selber Zeit Wurtz und Friedel.\*\*)

Die beiden letztgenannten Abhandlungen sind meinen, schon längst vor ihrem Erscheinen begonnenen, doch erst theilweise ausgeführten Arbeiten in mehreren Punkten zuvorgekommen. Da ich indessen zum Theil andere Mittel anwendete, auch mehrfach weitergehende Resultate erhielt, so glaube ich, die Publikation auch der mit den Arbeiten von Perkin oder Wurtz und Friedel in einer Richtung verlaufenden Studien nicht unterlassen zu sollen.

Der anfänglichen Absicht, zuerst alle mir vorliegenden bezüglichen Ideen experimentell auszuführen und sie dann erst insgesamt, durch eine theoretische Entwicklung verbunden, zu veröffentlichen, musste ich wegen der bei stark beschränkter Zeit unvermeidlichen Langwierigkeit der Versuche aufgeben und dahin abändern, dass ich in dem Maasse, als sich einzelne Resultatengruppen vollenden, dieselben abschnittsweise der Oeffentlichkeit übergebe und mir für das

---

\*) Chemical News. 1861. 81.

\*\*\*) Compt. rend. LII, 1067.

Ende eine zusammenhängende theoretische Monographie der Säuren der Milchsäurereihe, ihrer Derivate und Metamorphosen, vorzubehalten erlaube.

#### 1. *Dinatriumlactat und Methylmilchsäure.*

Das Natriumlactat ist, wie auch das milchsaure Salz des Kaliums eine sehr schwer krystallisirbare, meist amorphe, äusserst leicht lösliche und zerfliessliche Masse, welche nur schwer von allem Wasser befreit werden kann. Da es bei  $150^{\circ}$  noch nicht zersetzt wird, so lässt es sich indess durch langes Erhalten auf dieser Temperatur, bis sich des Gewicht nicht mehr verändert, vollkommen austrocknen und stellt nun eine gelbliche, völlig amorphe, sehr spröde Masse dar, welche etwas über  $100^{\circ}$  allmählig flüssig zu werden beginnt, ohne dass sich ein bestimmter Schmelzpunkt fixiren liesse. Selbst bei  $150^{\circ}$  ist es noch sehr dickflüssig.

Da meines Wissens die Zusammensetzung dieses Salzes noch nicht genau ermittelt wurde, so habe ich es einer Natriumbestimmung unterworfen, vorzüglich um in dem getrockneten Salz die Abwesenheit des Wassers nachzuweisen. Das hierzu und zu den folgenden Versuchen dienende Natriumlactat war auf dem Wege möglichst genauer Sättigung einer durch Wasser verdünnten reinen Milchsäure mit Natriumcarbonat dargestellt worden. Um es von einem etwaigen Ueberschusse an letzterem Salze oder freier Milchsäure vollkommen zu befreien, wurde es nach dem Eintrocknen bei  $120^{\circ}$  in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether gefällt. Bei der zur Analyse ver-

wendeten Portion war dieses Verfahren einige Male wiederholt worden.

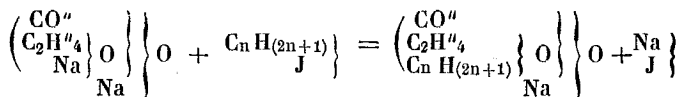
0,5106 Gramm bei 130 bis 140° völlig getrocknetes Natriumlactat hinterliessen nach dem Verbrennen 0,2384 Gr. trocknes Natriumcarbonat = 0,103457 Gr. Natrium oder 20,26 Proc. Die Formel  $C_3H_5NaO_3$  verlangt 20,54 Proc. Na.

Ebenso ausgetrocknetes, reines Natriumlactat wurde dann in einen kleinen kurzhalsigen Kolben eingebracht, dessen Oeffnung mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossen war. Durch die eine Oeffnung desselben war ein bis fast auf den Boden reichender Glasstab, durch die zweite ein kurzes, zur feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen eingesetzt. Das Kölbchen wurde hierauf im Oelbade auf 130° erhitzt, Natrium in kleinen Portionen hinzugesetzt und, sobald es geschmolzen war, unter das zähflüssige Salz gerührt, ohne den Gummipfropf vollkommen zu lüften. Es zeigte sich sofort eine starke Wasserstoffgasentwicklung unter beträchtlichem Aufschäumen der Masse. Die Vollendung der Einwirkung musste stets durch oftmaliges Umrühren bewirkt werden. Sobald der Kolbeninhalt homogen geworden war, wurden neue Stückchen blanken Natriums eingeführt und auf diese Weise unter allmäliger Erhöhung der Temperatur auf 150° fortgefahren, bis die Masse so zäh wurde, dass das Natrium nicht mehr darauf einwirkte. Es liess sich so bei Weitem nicht die ganze Menge des Natriums (auf 100 Gr. Lactat 20,54 Gr. Na) einführen, sondern höchstens 60 Procent derselben. Selbst bei stärkerem Erhitzen wurde dann die Masse nicht mehr weich genug; bei 180° trat unter starker Bräunung schnelles Zersetzen ein.

Versuche, die Einführung des Natriums auf andere Weise zu vollenden, durch Uebergiessen der feingepulverten harten Masse mit flüssigem Natriumamalgam oder reinem geschmolzenen Natrium in grossem Ueberschuss, führten zu keinem Resultat, da das feine Pulver bei 130° stets zu grösseren Brocken zusammenbackte.

Es war daher unmöglich, das Dinatriumlactat rein, d. h. frei von dem gewöhnlichen Natriumsalz zu erhalten. Analysen konnten daher keinen Nutzen bringen, namentlich einen scharfen Beweis von der Existenz des Dinatriumlactates nicht geben.

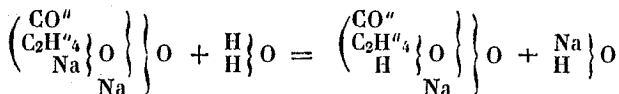
Ich habe daher zur Entscheidung der Frage einen andern Weg einschlagen müssen. Das Dinatriumlactat musste nämlich, wenn es vorhanden war, bei der Behandlung mit Jodiden der Alkoholradikale ein Atom Natrium gegen das Alkoholradikal austauschen:



Da nun wirklich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die mit Natrium behandelte Masse eine methyilirte Milchsäure entstand, so war wohl umgekehrt auch die Existenz des Dinatriumlactates bewiesen.

Das unreine, d. h. Natriumlactat enthaltende Dinatriumlactat stellte eine hellgelbliche, sehr harte und spröde, etwas körnige Masse dar, welche, wahrscheinlich nur in Folge ihres Gehaltes an gewöhnlichem milchsäurem Salz, bei 130° ganz schwach zu erweichen begann, so dass einzelne Partikelchen sich zu grösseren Massen vereinigen konnten. An der Luft stehen gelassen, zieht es schnell Wasser an und zerfliesst. Mit Wasser übergossen erwärmt es

sich sehr bemerkbar, indem es sich dabei in Natriumlactat und Natriumhydrat zersetzt:



Lässt man die zerflossene syrupdicke Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so scheiden sich deutliche Krystalle von Natriumcarbonat ab. Mit absolutem Alkohol lässt sich das flüssig gebliebene milchsäure Salz ausziehen, es wurde darauf in wässriger Lösung mit vollkommen neutralem Zinksulfat zersetzt und das schwer lösliche Zinksalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Es wies sich nach Krystallform und Zusammensetzung als gewöhnliches Zinklactat aus.

In völlig absolutem Alkohol ist das Dinatriumlactat, wie es scheint, ganz ohne Zersetzung löslich, doch nicht in dem Maasse als das gewöhnliche Lactat. Ich hoffte darauf eine Reinigungsmethode gründen zu können. Doch blieben bei dem Dinatriumsalz noch immer grosse Mengen des gewöhnlichen Lactates zurück. Ausserdem genügen die geringsten Spuren Feuchtigkeit, um die Zersetzung zu beginnen. Vielleicht lässt sich eher ein genügendes Resultat erzielen, wenn mit grösseren Mengen, als ich sie dafür opfern konnte und mochte, und mit äusserster Vorsicht gearbeitet wird. Obgleich die Darstellung des unreinen Dinatriumlactates eine höchst langwierige und ziemlich mühsame ist, werde ich doch den Versuch wiederholen. Die Lösung in viel absolutem Alkohol setzte beim Stehen in stark kohlensäurehaltiger Atmosphäre gleichfalls Natriumcarbonat ab.

Zur Ueberführung des Dinatriumlactates in Methylmilchsäure wurde eine gewogene Menge

des rohen Salzes in fein gepulvertem Zustande mit vollkommen trockenem Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$  erhitzt. Die Menge des Methyljodürs betrug genau 1 Molecül auf 1 Molecül reinen Dinatriumlactates, dessen Menge im rohen Salz aus dem bekannten Gewichte des eingeführten Natriums berechnet werden konnte. Das Aussehen der Masse hatte sich nach dem Erhitzen merklich verändert, die gelbliche Farbe war heller, das Ganze zu einem äusserst feinkörnigen Brei geworden. Beim Oeffnen des Rohres entwich nur ganz wenig Gas, wahrscheinlich durch das Vorhandensein geringer Spuren Natriummetalles im rohen Salze entstanden. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen, um etwa noch vorhandenes Jodmethyl zu entfernen. Der Aether nahm hierbei den schon beim Oeffnen bemerkten eigenthümlichen modrigen und zugleich opiumartigen Geruch an, welcher von einer nur in höchst geringer Quantität entstandenen ätherartigen, durch Wasser abscheidbaren Flüssigkeit, von höherem Siedepunkte als Jodmethyl, herrührt. Da die Menge derselben zur Anstellung einer Untersuchung nicht hinreicht, so bin ich nicht im Stande, schon jetzt weitere Mittheilungen darüber zu machen, behalte mir dieselben aber für spätere Zeit vor.

Der Rückstand des Röhreninhaltes wurde darauf in Wasser gelöst. Er reagirte vollkommen neutral und enthielt bedeutende Mengen von Jodnatrium; ausserdem mussten unverändertes Natriumlactat und neu entstandenes Natriummethylolactat vorhanden sein. Da alle drei in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind, so war die vollkommene Isolirung des methylmilchsäuren Salzes schwierig auszuführen und verschlang viel Material.



Es wurde zunächst durch Silbersulfat alles Jod als Jodsilber ausgefällt, der geringe Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt, die dabei freigewordene Schwefelsäure mit einer mehr als hinreichenden Menge Natriumcarbonat abgestumpft und das Ganze nachher im Wasserbade zu möglichster Trockne eingedampft. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol lösten sich die Salze der organischen Säuren auf, während viel Natriumsulfat zurückblieb. Nach dem Eindampfen hinterliess die alkoholische Lösung nur amorphe Salze. Sie wurden in Wasser aufgenommen und mit ganz neutraler Zinksulfatlösung im Wasserbade von Neuem verdunstet und die trockne Masse, welche Natriumsulfat, Zinksulfat und die Zinksalze der Milchsäure und Methylmilchsäure enthalten musste, mit absolutem Alkohol oft ausgekocht. Im Rückstande war noch gewöhnliches Zinklactat, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen durch öfteres Umkrystallisiren aus warmem Wasser leicht von den Sulfaten getrennt werden konnte. Obgleich es unter dem Mikroskop als solches erkannt wurde, führte ich doch eine Wasser- und Zinkbestimmung, letztere durch Verbrennen bei möglichst starkem Luftzutritt und möglichst niedriger Temperatur, aus.

I. 0,5697 Gramm des lufttrocknen Salzes wurden im Luftbade bei  $110^{\circ}$  völlig ausgetrocknet. Ihr Gewicht war auf 0,4665 Gr. gesunken; es waren also 0,103 Gr. Wasser oder 18,12 Proc. entwichen. Die Formel  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnO}_3) + 3 \text{H}_2\text{O}$  verlangt 18,18 Proc.

Die 0,4665 Gramm trocknes Salz hinterliessen beim Verbrennen 0,1565 Gramm Zinkoxyd oder 0,125585 Gramm Zinkmetall = 26,92 Proc. Die Theorie verlangt 26,75 Proc.

Die Lösung in absolutem Alkohol setzte beim Erkalten Krystalle ab, welche sich nach theilweisem Verdunsten noch etwas vermehrten. Auch sie waren gewöhnliches Zinklactat.

II. 0,2920 Gramm des bei 110° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0,1042 Gramm Wasser (= 0,011578 Gramm Wasserstoff) und 0,3181 Gramm Kohlensäure (= 0,086754 Gramm Kohlenstoff).

III. 0,7200 Gramm hinterliessen nach dem Verbrennen 0,2420 Gramm Zinkoxyd (= 0,194197 Gramm Zink).

	berechnet.		gefunden.		
			I.	II.	III.
C <sub>3</sub> = 36	29,63	—	29,71	—	—
H <sub>5</sub> = 5	4,11	—	3,97	—	—
Zn = 32,5	26,75	26,92	—	26,97	—
O <sub>3</sub> = 48	39,51	—	—	—	—
	<hr/> 121	<hr/> 100,00			

Beim Verdampfen der concentrirten, von den Krystallen abgegossenen alkoholischen Lösung blieb eine grösstentheils amorphe Masse zurück, in welcher nur wenige Krystalle von Zinklactat eingeschlossen waren. Durch öfters wiederholtes Ausziehen mit wenig absolutem Alkohol und Verdunsten wurde endlich eine fast farblose, vollkommen unkrySTALLINISCHE, nach dem Trocknen spröde gummiartige Masse erhalten, welche viel Zink, aber auch noch etwas Natrium enthielt, dagegen frei von Schwefelsäure war. Zur vollkommenen Reinigung wurde die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Flüssigkeit vom Schwefelzink abfiltrirt, im Wasserbade verdunstet und der starksaure Syrup mit abso-

ludem Aether ausgezogen. Die geringe rückständige Masse enthielt noch Zink und Natrium, die beim Abdunsten der ätherischen Lösung erhaltene farblose syrupartige Säure verbrannte dagegen ohne jeden Rückstand.

Durch Behandeln ihrer wässrigen Lösung mit Silbercarbonat und Eindunsten der filtrirten Flüssigkeit unter der Luftpumpe wurde ein amorphes, leicht lösliches und etwas geschwärztes Silbersalz erhalten. Dieses wurde wieder in wenig Wasser gelöst, filtrirt und im Vacuum verdunstet.

Das Silbermethyloctat hinterblieb nun als vollkommen amorphe, in concentrirter wässriger Lösung syrupdicke, getrocknet harzartige spröde Masse zurück. Es schwärzte sich im Lichte und zersetzte sich schon beim Erhitzen auf 110° ziemlich schnell. Als Pulver liess es sich unter der Luftpumpe vollkommen austrocknen. Die damit angestellten Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1882 Gramm lieferten beim Verbrennen im Schiffchen 0,0552 Gramm Wasser (= 0,006133 Gramm Wasserstoff), 0,1545 Gr. Kohlensäure (= 0,042136 Gr. Kohlenstoff) und 0,0970 Gramm Silber.

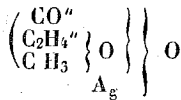
II. 0,1810 Gramm gaben 0,0538 Gramm Wasser (= 0,005978 Gramm Wasserstoff), 0,1493 Gramm Kohlensäure (= 0,040718 Gramm Kohlenstoff) und 0,0928 Gramm Silber.

III. 0,1801 Gramm hinterliessen beim Verbrennen 0,0922 Gramm Silber.

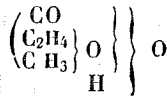
berechnet.		gefunden.			
		I.	II.	III.	Mittel.
C <sub>4</sub> =	48.      22,75	22,39	22,50	—	22,45
N <sub>7</sub> =	7         3,32	3,26	3,30	—	3,28

berechnet.		gefunden.				
		I.	II.	III.	Mittel.	
Ag =	108	51,18	51,54	51,27	51,14	51,32
O <sub>3</sub> =	48	22,75	—	—	—	22,95
	211	100,00				100,00

Es kommt diesem Salze nach der Voraussetzung Linprichts der von mir früher\*) vorgeschlagenen Schreibweise daher die Formel



zu. Die mit Städeler's Acetonsäure isomere, aber augenscheinlich nicht identische Methylmilchsäure



ist schon oben als ein stark saurer, fast farbloser Syrup beschrieben. Sie scheint unverändert destillirbar zu sein, doch konnte ich ihren Siedepunkt wegen zu geringer Menge nicht bestimmen. Mit den Wasserdämpfen entweicht sie in grosser Menge, da diese beim Eindampfen der reinen wässrigen Lösung einen darüber gehaltenen blauen Lackmuspapierstreifen stark rötheten.

Andere Salze, als das gleichfalls nicht krystallisirende, leicht in Wasser und auch in Alkohol lösliche Zinksalz habe ich nicht dargestellt. Auch ohne Untersuchung weiterer Verbindungen der Methylmilchsäure glaube ich indessen die Existenz eines Dinatriumlactates, aus dem sie entstanden, mit Sicherheit nachgewiesen zu haben.

\*) „Theorie der gemischten Typen“. Berlin. Rosselmann 1859.

2. *Acetylmilchsäureäther.*

Perkin erwähnt an früher citirter Stelle der Einwirkung des Chloracetyls auf Milchsäureäther. Er fand, dass unter Salzsäureentwicklung eine mit Wasser nicht mischbare ätherische Flüssigkeit entsteht, welche er nicht näher untersucht zu haben scheint, da es ihm nur darauf ankam, den Nachweis zu führen, dass das Chloracetyl auf den gewöhnlichen Milchsäureäther wie auf einen Alkohol reagire.

Ich habe dieselbe Beobachtung gemacht, und mir so viel dieser ätherischen Flüssigkeit dargestellt, dass ich ihre Zusammensetzung, Dampfdichte und Zersetzungen zu studiren vermochte.

Den Milchsäureäther stellte ich mir Anfangs nach Streckers Methode, durch trockne Destillation von Calciumlactat mit Kaliumäthylsulfat, später nach dem Verfahren von Wurtz und Friedel\*) dar, wozu beiläufig bemerkt sein mag, dass die Aetherificirung auch ziemlich leicht vor sich geht, wenn man in Milchsäure, welche in einer tubulirten Retorte auf 170—180° erhitzt wird, einen schnellen Strom von Alkoholdampf fortdauernd einleitet. Alkohol, Wasser und Milchsäureäther, und mit diesen auch etwas Milchsäure destilliren über. Die Trennung der beiden letzteren vom Wasser und Alkohol bewirkt man momentan, wenn man als Recipienten eine zweite tubulirte Retorte benutzt, welche in einem Oelbade auf 120° bis 125° erhitzt gehalten wird. In ihr sammelt sich der bei Weitem grösste Theil des Aethers und der Milchsäure, während verdünnter

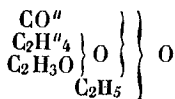
---

\*) Loc. cit.

Alkohol in einem abgekühlten Kolben aufgefangen wird. Die Zersetzung des Milchsäureäthers durch Wasser wird bei dieser einfachen Vorsichtsmassregel vollständig vermieden. Hat sich in der vorliegenden Retorte eine genügende Menge Milchsäureäther gesammelt, so braucht man ihn aus derselben Retorte nur zu fractioniren, um ihn rein zu gewinnen.

Wird der reine Milchsäureäther in einem Kölbchen mit etwas mehr als einem Molecul Chloracetyl versetzt, so tritt nach einigen Sekunden unter beträchtlicher Erwärmung eine stürmische Reaction ein, bei welcher unter starkem Sieden Ströme von Chlorwasserstoff entwickelt werden. Nach beendigter Reaction wurde die Flüssigkeit einige Zeit bei gelindem Kochen erhalten und dann aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt. Die Temperatur stieg schnell auf  $176^{\circ}$ ; während dessen gingen nur wenige Tropfen über, die meist aus Chloracetyl bestanden. Bei fast constantem Thermometerstande destillirte fernerhin fast die ganze Flüssigkeitsmenge. Sie wurde noch einmal der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen  $176^{\circ}$ — $177^{\circ}$  Uebergehende gesondert aufgefangen. Es war fast die ganze Menge des angewandten Liquidums.

Diese Flüssigkeit ist der Acetylmilchsäureäthyläther



Er bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Calvillen erinnerndem, ätherischem Geruch, reagirt vollkommen neutral, ist mit

Wasser nicht mischbar, wird aber nach monatelangem Zusammenstehen mit demselben vollkommen zersetzt, wobei die homogene Lösung stark sauren Geschmack annimmt und das Lackmuspapier zwiebelroth färbt. Sein Siedepunkt liegt (bei einem Barometerstand von 733<sup>mm</sup>) bei 177°. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in jedem Verhältniss mischen und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder abgetrennt. Sein specifisches Gewicht wurde bei 17° zu 1,0458 gegen Wasser von derselben Temperatur gefunden. Er enthielt nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, kein Chlor.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,2472 Gramm gaben 0,1699 Gramm Wasser (= 0,018878 Gramm Wasserstoff) und 0,4780 Gramm Kohlensäure (= 0,130364 Gramm Kohlenstoff).

II. 0,2953 Gramm gaben 0,1968 Gramm Wasser (= 0,021867 Gramm Wasserstoff) und 0,5689 Gramm Kohlensäure (= 0,155155 Gramm Kohlenstoff).

berechnet.			gefunden.		
			I.	II.	Mittel.
C <sub>7</sub>	= 84	= 52,50	52,74	52,54	52,64
H <sub>12</sub>	= 12	= 7,50	7,64	7,40	7,52
O <sub>4</sub>	= 64	= 40,00	—	—	39,84
	160	100,00			100,00

Auch die Dampfdichte wurde ermittelt und führte zu folgenden Daten:

Volum des Ballons = 191,5 Ccm.

Gewicht des Ballons mit trockner Luft gefüllt, bei 17,2° und 726,3<sup>mm</sup> Barometerstand = 26,1210 Gramm.

Gewicht des Ballons mit dem Dampf des Acetylmilchsäureäthers, bei  $225^{\circ}$  und  $725,4^{\text{mm}}$  Barometerstand zugeschmolzen = 26,6309 Gramm.

Luftblase nach dem Oeffnen der Spitze unter Quecksilber = 0,6 Ccm. bei  $15^{\circ}$  und  $725^{\text{mm}}$  Barometerstand.

Danach berechnet sich die Dampfdichte des Acetylmilchsäureäthers zu 5,6983, während die Theorie die Zahl 5,5402 verlangt.

Oben erwähnte ich bereits, dass der Acetylmilchsäureäther bei monatelangem Zusammenstehen mit Wasser sich unter Zersetzung in diesem auflöst und dabei eine Säure bildet. In bedeutend kürzerer Zeit kann diese Umwandlung bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Schliesst man nämlich den Acetylmilchsäureäther mit seinem zwei- bis dreifachen Volum Wasser in ein zugeschmolzenes Glasrohr ein und erhitzt auf  $150^{\circ}$ , so ist nach Verlauf von zwei Stunden der Röhreninhalt völlig homogen geworden. Beim Oeffnen nach dem Erkalten entweicht kein Gas.

Gegenwärtig noch mit der Untersuchung der so neben Alkohol entstandenen Säure und ihrer weiteren Spaltung beschäftigt, mag hier die vorläufige Mittheilung Platz finden, dass dieselbe Acetylmilchsäure ist, da ihr Bariumsalz beim Verbrennen von 0,1762 Gramm an Bariumcarbonat 0,0870 Gramm zurückliess. Es berechnet sich hieraus ein Bariumgehalt von 34,34 Proc.; genau dieselbe Zahl verlangt die Formel  $C_5H_7BaO_4$ .

J. Ws.