

106. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Bildung von Milchsäure aus Zucker ohne Gährung.

(Eingegangen am 11. April.)

Vor Kurzem habe ich die Bildung von Brenzcatechin und Ameisensäure neben der anderer Zersetzungsproducte bei der Einwirkung von Wasser auf einige Zuckerarten und auf Cellulose bei 200° beschrieben; es lag nun der Gedanke nahe, dass die bekanntlich schnell eintretende und tiefgreifende Einwirkung, welche Aetzalkalien bei mässig erhöhter Temperatur zeigen, die Bildung derselben Stoffe veranlasse und eine bequemere Bezugsquelle für diese Stoffe bieten werde. Ich habe mich überzeugt, dass bei der Einwirkung der Aetzalkalien auf Traubenzucker, Milchzucker, Rohrzucker allerdings jene Stoffe gebildet werden, doch ist das Brenzcatechin sehr schwer von andern leicht veränderlichen Körpern, die mit ihm vom Aether sowie vom Wasser aufgenommen werden, zu trennen. Von besonderem Interesse scheint mir unter den Stoffen, welche hier neben Brenzcatechin entstehen, die Milchsäure zu sein, welche aus allen genannten Zuckerarten durch Erwärmen mit mässig verdünnter Alkalilauge gebildet wird.

Bringt man 1 Pfund Traubenzucker in einer geräumigen Retorte mit $\frac{1}{2}$ Liter Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und dem gleichen Volumen Wasser zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei ungefähr 96° sehr heftige Reaction ein (es ist daher gerathen, nicht grössere Quantitäten auf einmal in Arbeit zu nehmen). Die Temperatur steigt über 116°, die Flüssigkeit siedet stark, ohne dass sich Gas entwickelt, nimmt einen nicht unangenehmen Geruch an und giebt nach hinreichendem Erkalten mit der zur Neutralisation des ganzen Natrongehaltes gerade hinreichenden Quantität verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Abdampfen concentrirt, beim Schütteln mit Aether: Milchsäure, wenig Brenzcatechin und andere schwierige Zersetzungsproducte an diesen ab. Durch Schütteln mit Wasser und kohlensaurem Baryt wird die Milchsäure dem Aether entzogen, das Barytsalz in das Zinksalz verwandelt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht gereinigt. Die Analysen des Zinksalzes ergaben folgende procentische Werthe:

| | berechnet: | gefunden: | | |
|------------------|------------|-----------|-------|-------|
| C | 29,62 | 29,60 | | |
| H | 4,11 | 4,14 | | |
| Zn | 26,77 | 26,03 | 26,76 | 26,98 |
| Krystallwasser . | 18,21 | 18,15 | 18,17 | 18,05 |

Mit Ausnahme des Krystallwassers sind die Werthe auf die bei 120° getrocknete Substanz berechnet, der Zinkgehalt nach H. Rose's Methode bestimmt. Die für die Analysen benutzten Präparate waren entweder aus Traubenzucker oder aus invertirtem Rohrzucker dargestellt.

Ebenso wie der Procentgehalt an Hydratwasser erwiesen die Löslichkeitsverhältnisse des Zink- und Kalksalzes, dass diese Säure identisch ist mit der Aethylidenmilchsäure; Circumpolarisation zeigt die sehr concentrirte wässrige Lösung der Säure nicht.

Da ausser der Ameisensäure fette flüchtige Säuren nicht gebildet werden, ist diese Milchsäure in mancher Hinsicht leichter zu reinigen, als die durch Gährung erhaltene, doch bleibt die Quantität, welche durch Einwirkung von Alkali unter oben bezeichneten Verhältnissen (10 bis 20 pCt. des angewendeten lufttrocknen 'Zuckers) weit hinter der durch Gährung erhaltenen zurück. Vielleicht wird bei Variirung der Quantitäten von Wasser und Alkali und Ermässigung der Temperatur bessere Ausbeute an Milchsäure erzielt.

Da Milchsäure sowie milchsaurer Kalk von Wasser bei 200° in einigen Stunden nach einigen angestellten Versuchen nicht verändert werden, so wurde untersucht, ob bei der Einwirkung von Wasser auf Zuckerarten oder auf Papier bei 200° Milchsäure gebildet wird aber mit negativem Resultate. Wurde eine genügende Quantität Aetzmagnesia der Mischung in den Röhren vor dem Erhitzen hinzugefügt, so trat nicht die intensive Schwärzung der Zuckerarten und Abscheidung kohligter Substanz ein, aber Milchsäure wurde nicht gebildet.

Tübingen, 8. April 1871.

107. A. Ladenburg: Bemerkungen zu der Abhandlung „Ueber die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk“ von Ferd. Grimm.

(Eingegangen am 12 April.)

Im Interesse der Sache und meines Freundes Friedel glaube ich der im Märzheft der Anu. Chem. u. Pharm. erschienenen Abhandlung von Dr. Ferdinand Grimm: Ueber Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk, mitgetheilt von Gorup-Besanez, eine Berichtigung folgen lassen zu müssen. Das Urtheil, welches dort über Friedel's Untersuchung der Ketone gefällt wird, ist durchaus unbegründet,*) was ich mir theilweise daraus erkläre, dass die Verfasser die ausführliche Beschreibung der Friedel'schen Versuche nicht kennen und den von der Zeitschrift für Chemie gebrachten Auszug nur unvollständig benutzten. Jeder unbefangene und unterrichtete Leser wird anerkennen müssen, dass Friedel's Untersuchung des Methylpropylketons weit eingehender ist, als die von Grimm, so dass die letztere als „fragmentarische“ Wiederholung der ersteren erscheint, wenn auch zugestanden werden kann, dass

*) Vergleiche namentlich S. 254, wo behauptet wird, dass Friedel von dem Methylbutyryl aus dem Siedepunkt „so gut wie gar nichts“ mitgetheilt habe.