

noch erwähnt, dass die synthetische Cuminsäure bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  sich genau wie die gewöhnliche verhielt: sie gab, neben kleinen Mengen Terephtalsäure, die durch ihre sehr charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt  $155^\circ$  zu erkennende Oxypropylbenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{C}_3\text{H}_6\text{.OH}$ .

Chur, Chem. Laborator. der Cantonschule, am 14. März 1882.

#### 146. Heinrich Kiliani: Darstellung von Milchsäure.

[Zweite Mittheilung.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 18. März.)

Bei einer grösseren Anzahl von neuerdings durchgeführten Versuchen betreffs der Darstellung von Milchsäure haben sich folgende Resultate ergeben:

I. Das beste Rohmaterial ist Invertzucker. Der gewöhnliche käufliche Stärkezucker kann zwar auch ganz gut verwendet werden, giebt aber eine geringere Ausbeute als Invertzucker.

II. Statt Kalihydrat dürfte ausschliesslich Natronhydrat zu verwenden sein. Das Letztere bietet abgesehen von der grösseren Billigkeit noch den Vortheil, dass das beim Neutralisiren entstehende Natriumsulfat den grössten Theil des in der Reaktionsmischung vorhandenen Wassers als Krystallwasser bindet. Der früher (l. c.) erwähnte Gehalt der alkoholischen Lösung an Sulfat kann bei richtiger Manipulation ohne zu grossen Aufwand von Alkohol auf ein Minimum reducirt werden.

III. Es ist nicht vortheilhaft, die ganze alkoholische Lösung mit kohlenurem Zink zu neutralisiren; das Zinksalz der neben der Milchsäure entstehenden Säure krystallisirt nämlich entweder gar nicht, oder doch sehr schwer und beeinträchtigt zugleich die Krystallisationsfähigkeit des milchsauren Zinks, während die freie Säure, welche überdies durch die Milchsäure aus ihren Salzen frei gemacht wird, in dieser Beziehung nicht so schädlich wirkt.

Auf Grund dieser Resultate habe ich das früher beschriebene Verfahren mehrfach modificirt und schliesslich die nachfolgende Art der Ausführung als die beste gefunden<sup>2)</sup>:

500 g Rohrucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm der später noch zu verwendenden Schwefelsäure in einer Stöpselflasche

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte XV, 136.

<sup>2)</sup> Ich habe zu meinen Versuchen je 500 g Zucker verwendet, glaube aber, dass das Verfahren mit weit grösseren Quantitäten ebenso gut durchgeführt werden kann.

von ca. 2 L. Inhalt 3 Stunden auf 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen, farblosen oder höchstens schwach gelblichen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 ccm einer Natronlauge, welche durch Auflösen von 1 Th. Aetznatron in 1 Th. Wasser erhalten wurde, in Portionen von je 50 ccm gegeben. Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an und eine neue Portion soll erst zugegeben werden, wenn durch Umschwenken die Mischung völlig homogen geworden ist. Während des Zusatzes der Lauge kühlt man zweckmässig die Flasche mit kaltem Wasser ab. Die Mischung färbt sich bald und bei zu raschem Zusatz der Lauge kann die Wärmenentwicklung so gross werden, dass die Flüssigkeit fast ins Kochen kommt. Die Ausbeute scheint zwar durch einen solchen Zwischenfall in keiner Weise beeinträchtigt zu werden; doch bilden sich dabei intensiver gefärbte Produkte und das erhaltene Zinksalz ist weniger rein. Schliesslich erwärmt man die Mischung auf 60—70°, bis eine Probe, im kochenden Wasserbade mit Fehling's Lösung erwärmt, diese ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur mehr grün färbt. In die erhaltene Mischung lässt man die berechnete Menge einer Schwefelsäure einfließen, welche durch Vermischen von 3 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser erhalten und durch Titration auf die verwendete Natronlauge eingestellt wurde. Sobald die saure Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wirft man einen Glaubersalzkrystall in dieselbe und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Krystallkruste gebildet hat, welche durch rasches Umschütteln loszulösen ist. Abkühlung und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet. Lässt man hierauf die Mischung noch 12—24 Stunden ruhig stehen, so erscheint der Inhalt der Flasche als ein Krystallkuchen, der von rother Flüssigkeit durchtränkt ist. Dann giebt man unter Umschütteln 93procentigen Weingeist hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr erfolgt. Das ausgeschiedene Glaubersalz wird mittelst eines Saugfilters von der alkoholischen Lösung getrennt und kann mit relativ sehr wenig Weingeist völlig ausgewaschen werden. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird mit kohlensaurem Zink im Wasserbade neutralisirt, kochend heiss filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt. Die Krystallisation beginnt in der Regel sofort nach dem Erkalten und ist nach ca. 36stündigen Stehen der Lösung beendigt. Das so erhaltene milchsaure Zink kann man durch Absaugen und namentlich scharfes Abpressen leicht so weit von der Mutterlauge befreien, dass es nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. (Gefunden für das lufttrockene Salz 18.34 pCt. H<sub>2</sub>O, für das bis 110° getrocknete Salz 33.27 pCt. ZnO; berechnet 18.18 pCt. H<sub>2</sub>O, 33.33 pCt. ZnO). Das Gewicht der 1. Krystallisation beträgt 30—40 pCt. des angewendeten Zuckers. Die concentrirte Mutterlauge liefert noch eine weitere Portion Zinksalz, welches

ebenfalls nach einmaligem Umkrystallisiren bei der Analyse gut stimmende Zahlen gab, obgleich es noch etwas gelblich war. (Gefunden 18.25 pCt.  $H_2O$ , 33.17 pCt.  $ZnO$ ). Sollte eine Probe der Mutterlauge dieser 2. Krystallisation beim Schütteln mit Aether an den letzteren freie Milchsäure abgeben, so kocht man die Hälfte derselben nochmals mit überschüssigem Zinkcarbonat, um dann nach Vereinigung des Filtrates mit der anderen Hälfte noch eine Krystallisation zu erhalten.

München, den 15. März 1882.

#### 147. Heinrich Kiliani: Beitrag zur Kenntniss des Saccharins.

(Eingegangen am 18. März.)

Im Anschluss an die in vorstehender Mittheilung besprochenen Versuche über »Darstellung von Milchsäure« habe ich auch unter den Produkten der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker nach Milchsäure gesucht und gefunden, dass diese Säure in der That durch Kalkhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird.

Hierbei gewann ich das von Peligot entdeckte und von Scheibler<sup>1)</sup> besser charakterisirte Saccharin als Nebenprodukt, dessen Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Zusammensetzung völlig den Angaben Scheibler's entsprachen. Betreffs der Eigenschaften desselben kann ich hinzufügen, dass man das Saccharin aus concentrirter, wässriger Lösung durch Aether ausziehen kann, auch wenn die Lösung durch kohlenensaures Natron in der Kälte stark alkalisch gemacht wurde.

Ich habe dann das Verhalten des Saccharins zu Silberoxyd in folgender Weise untersucht:

Eine Lösung von 3 g Saccharin in 100 ccm Wasser wurde mit 20 g Silberoxyd 14 Stunden im Wasserbade auf circa 50° erwärmt<sup>2)</sup>. Aus der vom ausgeschiedenen Silber abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat destillirt. Im Destillate konnte durch die Quecksilberchloridreaktion etwas Ameisensäure nachgewiesen werden. Die Hauptportion des Destillates wurde mit kohlensaurem Silber gekocht und im Filtrate eine reichliche Krystallisation von essigsauerm Silber erhalten.

0.1743 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.1129 g Ag oder 64.77 pCt.; berechnet 64.66 pCt.

Die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit wurde behufs völliger Entfernung der flüchtigen Säuren verdampft, die wässrige Lösung des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2212.

<sup>2)</sup> Dabei findet lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt.