Arbeit beinahe beendet hatte, identisch mit der in der oben citirten Abhandlung über die Harnsäuregruppe zuerst beschriebenen Hydantoinsäure ist.

Schließlich sage ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. A. d. Baeyer für die gütige Unterstützung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank.

Berlin, im Juli 1865.

Ueber die Destillationsproducte des milchsauren Kalks;

von A. Claus.

Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die Milchsäure das Radical „Oxyäthyl“ ($C_4H_5O_2$) enthalte, hoffte ich ganz analog, wie aus essigsaurem Kalk gewöhnliches Aceton entsteht, aus dem milchsauren Kalk ein „Dioxyäthyl-Aceton“ zu erhalten, nach der Gleichung :

Freilich war es mir wohl klar, dafs ein nach dieser Formel zusammengesetzter Körper sehr leicht zersetzbar sein müsse; doch hoffte ich bei Anwendung grosser Vorsicht, namentlich durch recht rasches Destilliren möglichst kleiner Mengen milchsauren Kalks, zum Ziele zu gelangen. Bis jetzt ist es mir indefs noch nicht gelungen, sondern ich habe stets, wahrscheinlich in Folge tiefergehender Zersetzung, andere Producte erhalten, die weiter unten beschrieben werden sollen. Vielleicht dafs Versuche, die ich für die

nächste Zeit vorhabe, in ähnlicher Weise angestellt, wie Schmitt und Nasse *) aus dem Tyrosin das Oxyäthylphenylamin darstellten, das gewünschte Resultat liefern.

Bis jetzt sind meines Wissens die Producte, die bei der trockenen Destillation aus dem milchsauren Kalk entstehen, nur einmal von Favre **) untersucht und beschrieben worden, und zwar sind dieselben nach seiner Angabe aufser Wasser und Kohlensäure, Metaceton und noch ein anderes, erst bei höherer Temperatur siedendes Oel. Mit dieser Angabe, stimmten jedoch die Resultate, die ich bei meinen Versuchen im Kleinen erhielt, nicht ganz überein, so dafs ich dieselben im gröfseren Mafsstabe wiederholte. Zu dem Ende wurden etwa 2 Pfund vollkommen getrockneten und gepulverten milchsauren Kalkes in einer geräumigen Retorte im Sandbad der Destillation unterworfen. Unter starkem Schäumen ging zunächst Wasser und bei erhöhter Temperatur ein dunkelbraunes, widrig brenzlich riechendes Oel über, das leichter als Wasser auf diesem schwamm; zugleich entwickelten sich fortwährend Gase, die ganz den gleichen Geruch besaßen, nicht condensirt werden konnten und beim Entzünden mit stark rufsender Flamme verbrannten. Ich habe diese letzteren bisher noch nicht weiter untersuchen können. — Die beiden erhaltenen Flüssigkeitsschichten wurden von einander getrennt und das Oel so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine saure Reaction mehr erkennen liefs.

I. Die wässerige Lösung zeigte ziemlich stark saure Reaction und besafs einen stechenden, an Acrylsäure erinnernden Geruch, gemischt mit dem brenzlichen Geruche des Oeles. Zur Reinigung wurde zunächst die Säure mit Soda neutralisirt, das erhaltene Natronsalz im Wasserbade

*) Diese Annalen CXXXIII, 211.

**) Ann. chim. phys. XI, 71.

zur Trockne verdampft und dann mit einem Ueberschuß von Schwefelsäure unter mehrmaligem Nachgießen von Wasser destillirt. So erhielt ich eine fast ganz farblose wässrige Lösung, die nun den charakteristischen Geruch der Acrylsäure deutlich erkennen liefs. Sie wurde zur Darstellung der Salze verwandt; allein dabei zeigte es sich, daß sie noch nicht vollkommen rein war, da beim Kochen mit kohlen-sauren Salzen sofort eine gelbe Färbung eintrat. Die erhaltenen Salze wurden daher nochmals eingedampft und von Neuem mit Schwefelsäure destillirt; dennoch kehrte beim Neutralisiren die gelbe Färbung wieder.

Das Barytsalz, das ich, um jede Spur etwa mitgerissener Schwefelsäure zu entfernen, darstellte, trocknet unter dem Exsiccator zu einem gelblich gefärbten, durchsichtigen Gummi ein; beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade dagegen tritt Zerlegung ein: es scheiden sich unter Ausgabe des sauren, stechenden Acrylsäuregeruches Flocken von in Wasser unlöslichem basischem Salz ab, ganz so, wie ich es früher *) von den acrylsauren Salzen beschrieben habe. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die wässrige Lösung einen dicken weißen Niederschlag, der sich am Licht sehr schnell schwärzt. Beim Aufkochen mit Wasser wird er unter theilweiser Reduction gelöst, und beim Erkalten scheiden sich aus der vor dem Einfluß des Lichtes bewahrten Lösung deutliche Krystallnadeln ab; bei anhaltendem Kochen tritt vollständige Reduction ein, oft unter Bildung sehr schöner Silberspiegel an den Wänden des Gefäßes. — Durch Fällen des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisiren des Filtrats mit kohlen-saurem Bleioxyd habe ich auch das Bleisalz dargestellt, aber die charakteristischen Formen des acrylsauren Blei's nicht erhalten können;

*) Diese Annalen, Supplementbd. II, 125.

indefß läßt die folgende Barytbestimmung wohl kaum einen Zweifel, daß die Säure Acrylsäure ist :

0,345 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten gummiartigen Barytsalzes ließen beim Glühen mit Schwefelsäure 0,29 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1903 Grm. oder 55,1 pC. Baryt. (Die Formel $\text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ verlangt 54,8 pC. Baryt.)

II. *Das Oel* der fractionirten Destillation unterworfen beginnt etwa bei 75° C. zu sieden und destillirt bei gleichmäßig bis 210° steigendem Thermometer über, ohne daß der Siedepunkt auch nur kurze Zeit constant bliebe. Bei fortgesetztem Erhitzen giebt der Rückstand, wie es scheint unter Zersetzung, braune Dämpfe aus, und gesteht beim Erkalten zu einem dicken, kaum beweglichen, harzartigen Syrup. In Aether ist dieser sehr leicht, in Alkohol schwieriger löslich, und beim Behandeln mit Kalilauge wird ein Theil gelöst, während die größere Menge als fast festes Harz ungelöst bleibt. Aus dieser alkalischen Lösung läßt sich durch Säuren wieder ein Oel ausscheiden, das ganz die Eigenschaften der Carbolsäure zeigt, namentlich den Geruch besitzt und auch die Reaction auf mit Salzsäure getränktes Fichtenholz giebt. Zwar bekam ich beim Schütteln des von 75 bis 210° überdestillirten Productes mit Kalilauge noch mehr von dieser Säure, aber die Menge genügte doch nicht; um vollständig reine Substanz herzustellen; übrigens ergab eine vorläufige, mit noch braun gefärbter Substanz angestellte Analyse ein annähernd stimmendes Resultat :

0,273 Grm. gaben 0,773 Grm. Kohlensäure und 0,152 Wasser, entsprechend 0,2108 Grm. oder 77,2 pC. Kohlenstoff und 0,017 Grm. oder 6,22 pC. Wasserstoff. (Die Carbolsäure verlangt 76,6 pC. Kohlenstoff und 6,38 pC. Wasserstoff.)

Das zwischen 75 und 210° C. übergegangene Oel besitzt noch saure Reaction; es wurde daher, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, daß es von Kali nicht angegriffen wird, mit concentrirter Kalilauge öfter geschüttelt, wobei,

wie schon erwähnt, Carbolsäure ausgezogen wird. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet begann es wieder bei 75° C. zu sieden; bis 120° destillirte nur wenig über; einen constanten Siedepunkt bei 84° aber, wie ihn Favre angiebt, konnte ich nicht beobachten. Die über 120° übergehenden Producte wurden von je 15 zu 15° gesondert aufgefangen; je höher der Siedepunkt stieg, um so gelber war das Oel gefärbt, und auch öfters wiederholte Rectificationen konnten es nicht von dieser Färbung befreien, die beim Aufbewahren, selbst in geschlossenen Gefäßen, mehr und mehr zunahm.

Die niederer siedenden Theile besitzen einen feinen, ätherartigen Geruch, der mit steigendem Siedepunkt nach und nach verschwindet; alle haben einen brennenden Geschmack und verbrennen mit rufsender Flamme. Die einzelnen Portionen habe ich analysirt und, soweit es die Menge der Substanz erlaubte, von ihnen Bestimmungen der specifischen Gewichte gemacht.

- I. 75 bis 120° C.: fast vollständig farblos; spec. Gew. = 0,863.
0,26 Grm. gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,227 Wasser, entsprechend 0,1874 Kohlenstoff und 0,0252 Wasserstoff; also 72,1 pC. Kohlenstoff und 9,7 pC. Wasserstoff.
- II. 120 bis 130° C.: 0,1787 Grm. gaben 0,4884 Kohlensäure und 0,1657 Wasser, entsprechend 0,1332 Kohlenstoff und 0,0186 Wasserstoff; also 74,5 pC. Kohlenstoff und 10,3 pC. Wasserstoff.
- III. 130 bis 145° C.: spec. Gew. = 0,871; etwas gelb gefärbt.
0,4236 Grm. gaben 1,1873 Kohlensäure und 0,408 Wasser, entsprechend 0,3238 Kohlenstoff und 0,045 Wasserstoff; also 76,4 pC. Kohlenstoff und 10,6 pC. Wasserstoff.
- IV. 150 bis 170° C.: spec. Gew. = 0,874; gelb gefärbt. 0,3204 Grm. gaben 0,9312 Kohlensäure und 0,316 Wasser, entsprechend 0,254 Kohlenstoff und 0,035 Wasserstoff; also 79,3 pC. Kohlenstoff und 10,9 pC. Wasserstoff.
- V. 190 bis 205° C.: spec. Gew. = 0,882; gelb gefärbt. 0,3734 Grm. gaben 1,0964 Kohlensäure und 0,3797 Wasser, ent-

sprechend 0,299 Kohlenstoff und 0,0422 Wasserstoff; also 80,07 pC. Kohlenstoff und 11,8 pC. Wasserstoff.

So sehr diese Resultate auf den ersten Blick unter einander zu differiren scheinen, so läßt sich doch leicht erkennen, daß in ihnen allen das Verhältniß vom Kohlenstoff zum Wasserstoff das nämliche ist, und daß mit steigendem Siedepunkt der Sauerstoffgehalt abnimmt. Es lag mir daher die Vermuthung nahe, es möchte das eigentliche Product ein Kohlenwasserstoff sein, dessen verschiedene Oxydationsstadien sich aus den Analysen ableiten. Den angeführten Zahlen nach ergiebt sich direct das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoff als 12 zu 10, also ein Kohlenwasserstoff mit der einfachsten Formel C_6H_5 ; doch möchte ich diese Zusammensetzung noch mit einigem Vorbehalte anführen: es liefse sich nämlich auch ein Kohlenwasserstoff von der einfachsten Formel C_4H_3 ableiten, der mit dem ersteren auf 12 Atome Kohlenstoff um 1 Atom Wasserstoff differiren würde, eine Differenz, die sich mit voller Sicherheit nur schwierig durch Analysen nachweisen liefse. Diese letztere Zusammensetzung würde sich sogar mit der Eingangs ausgesprochenen Annahme eines Oxyäthylacetons sehr gut in Einklang bringen lassen, indem bei der Zersetzung desselben Kohlenoxydgas entstünde und zugleich das Oxyäthyl sich weiter zerlegte in 2 Atome Wasser und Acetyl (C_4H_3), von dem nun mehrere Atome sich zu einem Molecül des polymeren flüssigen Kohlenwasserstoffs vereinigten. — Nun zeigte sich, daß die niederer siedenden, also die sauerstoffreicheren Producte, von concentrirter Schwefelsäure bei weitem leichter und rascher unter braunrother Färbung angegriffen werden, als die von höherem Siedepunkt; ich vermuthete daher, auf gleiche Weise, wie Völckel *) bei seiner Untersuchung über die Oele, die sich bei der trockenen Destillation des

*) Pogg. Ann. LXXXII, 496.

Holzes bilden, den Kohlenwasserstoff C_3H_2 erhielt, zum Ziele gelangen und das sauerstofffreie Oel wenigstens annähernd rein erhalten zu können. Zu dem Ende versetzte ich die ganze Menge Oel, die mir noch übrig geblieben war, mit etwa dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, indem ich letztere unter fortwährendem Abkühlen tropfenweise zufließen liefs. Nach öfterem Umschütteln wurden die Flüssigkeiten getrennt, und das grünlich gefärbte, dickflüssige Oel, da es durch Waschen mit Wasser nicht klar gebracht werden konnte, mit Kalilauge geschüttelt. Es stellte nun, nachdem es von der Kalilauge abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, eine schwach röthliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem pfeffermünzähnlichem Geruch dar. Bei der Destillation liefs sich fast die ganze Menge zwischen 150^0 und 175^0 C. überziehen, und nur wenig eines dickflüssigen, stark brenzlich, zugleich nach Pfeffermünz riechenden Harzes blieb zurück. Nach einmaliger Rectification war das Oel geruchlos und fast vollkommen farblos und besafs ein specifisches Gewicht = 0,875; beim Aufbewahren färbte es sich ebenfalls schnell gelb. Die Analyse ergab nun folgende Resultate :

0,485 Grm. lieferten 1,396 Kohlensäure und 0,458 Wasser, entsprechend 0,381 Kohlenstoff und 0,051 Wasserstoff; also 78,5 pC. Kohlenstoff und 10,5 pC. Wasserstoff.

0,2685 Grm. gaben 0,7712 Kohlensäure und 0,2632 Wasser, entsprechend 0,2103 Kohlenstoff und 0,0292 Wasserstoff; also 78,3 pC. Kohlenstoff und 10,8 pC. Wasserstoff.

Demnach hatte auch diese Behandlung, wahrscheinlich weil in Folge der vielen Operationen, denen das Oel unterworfen war, die Oxydation zu weit vorgeschritten war, nicht zu einem reinen Kohlenwasserstoff geführt; doch glaube ich, dafs dieses bei Wiederholung der beschriebenen Versuche gelingen wird, wenn gleich von vorne herein das zuerst erhaltene Product der letzteren Reaction mit Schwefelsäure

unterworfen wird. Uebrigens bildet sich hierbei eine gepaarte Schwefelsäure, deren Barytverbindung ich, bis jetzt natürlich nur in kleiner Menge, als gut krystallisirtes Salz erhalten habe, deren nähere Untersuchung vielleicht auch zur weiteren Aufklärung der Natur und Zusammensetzung des Oeles führen könnte.

Somit wären also die Producte der trockenen Destillation des milchsauren Kalkes : Wasser, Acrylsäure, das beschriebene Oel, Carbonsäure, ein Harz (vielleicht dasselbe, das bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht) und endlich ein gasförmiges Product, das aber, wie ich vermuthete, vielleicht nur ein Gemisch von Kohlenoxyd, Kohlensäure und mitgerissenen Dämpfen des flüssigen Kohlenwasserstoffs ist. Metaceton findet sich unter ihnen nicht, und die davon abweichende Angabe Favre's erkläre ich mir einfach dadurch, daß der von ihm der Destillation unterworfenen milchsaure Kalk durch größere oder kleinere Mengen von Mannit verunreinigt war, wie ich denn auch das Auftreten von Spuren Acrolein's, das ich bei jeder Destillation beobachtete, einer Verunreinigung meines Kalksalzes durch etwas Fett zuschreibe.

Ob die im Vorhergehenden aufgezählten Körper als Producte einer secundären Zersetzung aufzufassen sind, und ob es mir gelingt, wirklich Oxyäthylaceton zu erhalten, darüber hoffe ich in Kurzem Näheres mittheilen zu können. Jedenfalls würde letzteres für die Kolbe'sche Auffassung der Constitution der Milchsäure einen directen Beweis mehr liefern.

Freiburg i. Br. im August 1865.