LVI.

Ueber einige neue Verbindungen der Milchsäure.

Von

Adolph Strecker.

(Aus: Das chemische Laboratorium der Universität Christiania etc.)

Die Ansicht Gerhardt's, dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei und in ihrem Atom 12 Aeq. Kohlenstoff enthalte (nicht 6 wie man früher annahm) ist jetzt ziemlich allgemein angenommen. In der That lässt die Verwandlung derselben in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff ($C_{12}H_{12}O_{12} = C_4H_4O_4 + 4CO_2 + 4H$) kaum eine andere Annahme zu, und die Zerlegung der Milchsäure beim Erwärmen in Anhydrid und Wasser, und die Bildung von Lactaminsäure bieten schon für sich hinreichende Gründe dar, um die Verdoppelung der älteren Formel zu rechtfertigen. Bis vor wenigen Jahren kannte man indessen noch keine Salze dieser Säure, welche den bei zweibasischen Säuren so gewöhnlichen sauren Salzen entsprechen, und erst durch die Untersuchung von Engelhardt und Maddrell sind wir mit zweifach-milchsauren Salzen bekannt geworden. Die in dem Folgenden zu beschreibenden milchsauren Salze, welche gleichzeitig zwei verschiedene Metalloxyde enthalten, zeigen endlich, dass auch in dieser Beziehung die Milchsäure entschieden den Charakter einer zweibasischen Säure besitzt.

Ich wurde zur Untersuchung dieser Salze veranlasst durch das Bedürfniss, mir ein krystallisirbares milchsaures Salz, zur Darstellung des Milchsäureäthers, zu verschaffen, welches beim Erhitzen leicht schmelze. Die milchsauren Alkalisalze krystallisiren nicht, sondern hinterbleiben beim Eindampfen als syrupartige, schwierig zu trocknende Massen, während die milchsauren Erdalkalisalze zwar krystallisiren und leicht zu trocknen sind, aber nur sehr schwierig schmelzen.

Milchsaurer Kali-Kalk. $\text{CaO.KO.C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$. Zur Darstellung dieses Salzes theilt man eine wässrige Lösung von milchsaurem Kalk in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen den Kalk mit kohlensaurem Kali aus, vermischt hierauf beide Lösungen und dampft die klare Flüssigkeit im Wasserbade ein. Es hinterbleibt hierbei eine syrupartige Masse, die beim fortgesetzten Erwärmen sich allmählich in eine Masse durchsichtiger körniger Krystalle verwandelt. Hatte man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali angewandt, so werden die Körner grösser, aber ein Theil der Flüssigkeit krystallisirt nicht. Durch rasches Abwaschen mit kaltem Wasser lässt sich der unkrystallinische Syrup entfernen. Man erhält so 1 bis 2 Linien grosse Krystalle, scheinbar monoklinometrische Oktaeder. Die farblosen harten Körner lösen sich in der Kälte langsam in Wasser, leicht in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt aus der passend verdünnten Lösung milchsaurer Kalk aus.

Die Krystalle verlieren bei 120° nicht an Gewicht; in höherer Temperatur schmelzen sie ohne Zersetzung und erstarren beim Erkalten zu einer glasartigen Masse.

I. 0,709 Grm. derselben gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure befeuchtet, 0,4610 Grm. schwefelsaures Kali und schwefelsauren Kalk.

II. 0,990 Grm. wurden mit kohlensaurem Ammoniak gefällt; der Niederschlag, in schwefelsaures Salz verwandelt, wog 0,2700 Grm.

III. 0,9250 Grm. gaben ferner 0,187 Grm. kohlensauren Kalk und 0,3010 Grm. Chlorkalium.

Die Zusammensetzung berechnet sich hiernach:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I. u. II.	III.
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$	162	68,3	68,4	68,2
CaO	28	11,8	11,2	11,3
KO	47,1	19,9	20,4	20,5
	237,1	100,0	100,0	100,0

Milchsaurer Natron-Kalk. $\text{CaO.NaO.C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10} + 2\text{HO}$. Dieses Salz wurde auf entsprechende Weise wie das vorhergehende dargestellt. Es krystallisirt aus der concen-

trirten Lösung beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, harten Körnern, die beim Erhitzen auf 100° unter Verlust von Wasser undurchsichtig werden und in höherer Temperatur schmelzen.

1,3110 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 130° 0,1020 Grm. Wasser oder 7,8 p. C.

1,3105 Grm. verloren eben so 0,1100 Grm. Wasser, oder 8,4 p. C.

0,5135 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1575 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,5155 Grm. desselben Salzes gaben 0,3215 Grm. schwefelsaures Natron.

	Berechnet.		Gefund.
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	73,3	73,6
CaO	28	12,7	12,6
NaO	31	14,0	13,8
	221	100,0	100,0
$C_{12}H_{10}O_{10} \cdot CaO \cdot NaO$	221	92,5	—
2HO	18	7,5	7,8 8,4
	239	100,0	

Milchsaures Natron-Zinkoxyd. $ZnO \cdot NaO \cdot C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$.
Milchsaures Zinkoxyd wurde theilweise durch kohlenaures Natron gefällt, und die Lösung im Wasserbad eingedampft. Der syrupartige Rückstand erstarrte beim Erkalten grösstentheils zu einer etwas weichen krystallinischen Masse, die zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäurehydrat getrocknet wurde. Sie löst sich leicht in Wasser, doch krystallisirt aus der mässig verdünnten Lösung milchsaures Zinkoxyd aus.

Die über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 120° 9,0 p. C. Wasser (1,917 Grm. verloren 0,1775 Grm.).

1,7935 Grm. des bei 120° trocknen Salzes gaben 0,3085 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefund.
$C_{12}H_{10}O_{10}$	162	69,4	—
ZnO	40,5	17,3	17,2
NaO	31	13,3	—
	233,5	100,0	

Das *milchsaure Kali-Zinkoxyd*, welches eben so dargestellt wurde, enthielt nach dem Trocknen über Schwefel-

säure kein Krystallwasser. Es wurde nicht analysirt. Da durch das Angeführte die Existenz eigenthümlicher milchsaurer Doppelsalze hinlänglich erwiesen war, so habe ich keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Milchsaures Aethyloxyd. $2C_4H_5O.C_{12}H_{10}O_{10}$. Lepage*) hat schon die Darstellung dieser Verbindung versucht. Er destillirte milchsauren Kalk mit Weingeist und Schwefelsäurehydrat, entwässerte das hierbei erhaltene Destillat mit Chlorcalcium und rectificirte die abgegossene Flüssigkeit. Er erhielt ein wasserhelles Fluidum, von 0,866 spec. Gewicht, das bei 77° kochte, und mit Kali oder Kalk versetzt milchsaure Salze gab. Dass man auf diese Weise kein von Alkohol freies Produkt erhalten konnte, ist leicht einzusehen, und die in dem Folgenden zu beschreibenden Versuche zeigen, dass wenn überhaupt Milchsäure-Aether einen Bestandtheil der von Lepage erhaltenen Flüssigkeit bildete, derselbe keinesfalls die Hauptmasse der Flüssigkeit ausmachte.

Mischt man trocknen milchsauren Kalikalk mit äthyl-oxyschwefelsaurem Kali in dem Verhältniss von 1 : 1,4 Theilen, und erhitzt das feingepulverte Gemenge in einer Retorte im Oelbade, so findet bei etwa 150° eine Einwirkung statt; die Masse wird halbflüssig und es entwickeln sich Dämpfe, die in der Vorlage zu einer fast farblosen Flüssigkeit sich verdichten. Die Zersetzung vollendet sich in einer 180° nicht übersteigenden Temperatur, so dass der Rückstand in der Retorte bei dem Erhitzen über freiem Feuer nur noch Spuren von Destillat liefert, ohne sich zu schwärzen.

Das Destillat besitzt einen unangenehmen haftenden Geruch, der wahrscheinlich von einer kleinen Menge eines schwefelhaltigen Stoffes herrührt. Mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht löst es unter Erwärmung eine reichliche Menge davon auf und nach kurzer Zeit erstarrt die Masse fast vollkommen zu einem Haufwerk durchsichtiger und farbloser Krystallkörner, die recht-

*) Dies. Journ. XXXI, p. 377.

winkelige Prismen zu sein scheinen. Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen, und entwickeln hierauf leicht condensirbare Dämpfe, während ein Rückstand von farblosem Chlorcalcium hinterbleibt.

Die Krystalle sind eine Verbindung von milchsaurem Aethyloxyd mit Chlorcalcium, zusammengesetzt nach der Formel:

wie folgende Analysen derselben zeigen.

Die zwischen Papier gepressten Krystalle wurden im Platinschiffchen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt.

I. 0,2118 Grm. einer ersten Bereitung gaben 0,3140 Grm. Kohlensäure und 0,1300 Grm. Wasser.

Der im Platinschiffchen bleibende Rückstand (Chlorcalcium) wog 0,0408 Grm.

II. 0,4620 Grm. derselben Substanz gaben nach dem Auflösen in Wasser 0,259 Grm. Chlorsilber und 0,007 Grm. metallisches Silber, entsprechend 12,9 p. C. Chlor.

III. 0,2184 Grm. einer neuen Darstellung gaben 0,3260 Grm. Kohlensäure, 0,1313 Grm. Wasser und 0,0420 Grm. Chlorcalcium.

Auf 100 Theile berechnet:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	20	120	41,2	40,4	—	40,8
Wasserstoff	20	20	6,9	6,8	—	6,8
Sauerstoff	12	96	32,8	—	—	—
Chlor	1	35,5	12,2	{	12,9	{
Calcium	1	20	6,9			
		291,5				

Offenbar enthielten die Krystalle eine kleine Menge von Chlorcalcium mechanisch beigemengt.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass viele zusammengesetzte Aetherarten Chlorcalcium auflösen, und Liebig fand, dass aus einer solchen Lösung in Essigäther farblose Krystalle sich abscheiden, die aber nicht analysirt wurden.

Durch Erwärmen dieser Krystalle in einer Retorte lässt sich reineres milchsaures Aethyloxyd gewinnen. Das

Destillat ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, 1,08 spec. Gew., die keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die Hauptmasse destillirt zwischen 150° und 160° über. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen und besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Die Mischung derselben mit Wasser zeigt dagegen sogleich saure Reaction. Kocht man diese Mischung kurze Zeit mit Zinkoxyd, so krystallisirt beim Erkalten milchsaures Zinkoxyd.

0,2550 Grm. lufttrocknes Zinksalz verloren bei 110°
0,0470 Grm. Wasser oder 18,4 p. C.

0,2062 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben
0,0685 Grm. Zinkoxyd.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{12}H_{10}O_{10}$ $2ZnO$	162	66,7	66,8
	81	33,3	33,2
	243	100,0	100,0

	Berechnet.		Gefunden.
$2ZnO \cdot C_{12}H_{10}O_{10}$ $+ 6HO$	243	81,8	—
	54	18,2	18,4
	297	100,0	

Es geht hieraus hervor, dass der Milchsäureäther bei der Zerlegung mit Wasser (unter den angegebenen Umständen) keine *Aethermilchsäure* bildet, sondern in gewöhnliche Milchsäure (und Alkohol) sich verwandelt. Mischt man Milchsäureäther mit absolutem Alkohol und leitet trocknes Ammoniak ein, so entsteht Lactamid, welches beim Verdunsten der Lösung in farblosen Krystallblättern hinterbleibt. Die Lösung dieser Krystalle in Alkohol schied auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid in der Kälte keine Spur von Platinsalmiak aus, aber beim Kochen entstand eine grosse Menge davon.

Ich habe die Dampfdichte des Milchsäureäthers zu ermitteln versucht, muss aber bedauern, dass die geringe Menge (etwa 2 Grm.), welche mir nach den vorhergehenden Versuchen noch zu Gebote stand, keine genauere Bestimmung zuliess.

Gefunden.	Berechnet.
Inhalt des Glasballons 342 C. C.	20 Vol. C 16,58
Barometerstand 746 M. M.	40 Vol. H 2,77
Temperatur des Oelbades 200°	12 Vol. O 13,27
Temperatur der Luft 15°	$\frac{32,62}{8} = 4,08$
Uebergewicht des Ballons 0,3565	
Zurückgebliebene Luft 96 C. C.	
Dampfdichte 4,75.	

Nach diesem Versuche würde 1 Atom Milchsäureäther im Dampfzustand 8 Volumina einnehmen. Wenn man es als festgestellt ansehen kann, dass das Aequivalentvolum aller organischen Stoffe im Dampfzustand 4 oder 2 beträgt, so muss man hiernach die Formel des Milchsäureäthers halbiren und $C_4H_5O.C_6H_5O_3$ schreiben, wofür auch der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt desselben spricht. Da aber die gewöhnliche Milchsäure in allen übrigen Beziehungen durchaus den Charakter einer zweibasischen Säure zeigt, so könnte man zur Erklärung dieser Anomalie annehmen, dass der Milchsäureäther $2C_4H_5O.C_{12}H_{10}O_{10}$ bei dem Erhitzen eine Spaltung in 2 Atome der Verbindung $C_4H_5O.C_6H_5O_3$ erleidet. Nimmt man die *Fleischmilchsäure* als einbasische Säure $HO.C_6H_5O_3$ an, so könnte der Aether der gewöhnlichen Milchsäure beim Erhitzen in den Aether der Fleischmilchsäure verwandelt werden. Da man aber bei der Zerlegung des Aethers mit Wasser keine Fleischmilchsäure, sondern gewöhnliche Milchsäure erhält, so müsste die Rückverwandlung im entgegengesetzten Sinne mit gleicher Leichtigkeit von Statten gehen, wie erstere. Zur weiteren Aufklärung dieser Hypothese bedarf es noch fortgesetzter Versuche; ich bemerke indessen, dass die folgende Untersuchung gleichfalls eine unter gewissen Umständen eintretende Spaltung von einem Atom zweibasischer Milchsäure in zwei Atome einbasischer Milchsäure zu beweisen scheint.

Benzoëmilchsäure. $\text{HO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_7$.

Bei der Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstehenden Produkte, welche Herr Socoloff und ich vor einigen Jahren veröffentlicht*) haben, hatten wir gefunden, dass die *Benzoglycolsäure* $\text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_7$, als deren Amidverbindung die Hippursäure betrachtet werden kann, eine Doppelsäure ist, welche Benzoësäure und Glycolsäure in gepaarter Verbindung enthält. Wir hielten es für wahrscheinlich, dass die Benzoglycolsäure direct aus Benzoësäure und Glycolsäure dargestellt werden könne, und dass entsprechende Doppelsäuren aus Benzoësäure und den Homologen der Glycolsäure, namentlich Milchsäure und Leucinsäure sich darstellen lassen würden. Ein vorläufiger Versuch mit Milchsäure und Benzoësäure zeigte uns, dass in der That beim Erhitzen einer Mischung beider Säuren eine Veränderung stattfindet, und eine aus dem Produkt der Einwirkung dargestellte Silberverbindung zeigte einen der vermutheten Zusammensetzung ($\text{AgO} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_7$) nahe kommenden Gehalt an Silberoxyd. Wir fanden nämlich 39,7 p. C. Silberoxyd, die Theorie verlangt 38,5 p. C.

Die interessanten Entdeckungen Gerhardt's, welche uns Doppelverbindungen verschiedener wasserfreien Säuren (z. B. Benzoëessigsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$) kennen lehrten, die von der Benzoglycolsäure so verschieden sind, veranlasste mich, die vorläufigen Versuche über Benzoëmilchsäure wieder aufzunehmen. Am auffallendsten unterscheidet sich Benzoglycolsäure von der Benzoëessigsäure und deren entsprechenden Verbindungen dadurch, dass erstere mit Metalloxyden sich vereinigt und dabei 1 Aeq. Wasser ausscheidet, während letztere gar nicht mehr den Charakter von Säuren besitzen, sondern in jeder Hinsicht den *Anhydriden* entsprechen, mit dem Unterschied, dass sie zwei verschiedene Radikale enthalten.

Erhitzt man ein Gemenge von 10 Theilen syrupdicker Milchsäure mit 14 Theilen Benzoësäure in einer Retorte

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, p. 43. S. a. dies. Journ. Bd. LVI, p. 186.

im Oelbad auf 150° , so destillirt Wasser über und der Hals der Retorte bekleidet sich mit Krystallen von Benzoësäure. Am zweckmässigsten steigert man die Temperatur auf 200° , und unterhält dieselbe einige Stunden lang. Der Rückstand in der Retorte bildet eine geschmolzene, schwach braun gefärbte Masse, die beim Erkalten sehr allmählich zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt. Unter den angeführten Verhältnissen erhält man hierbei stets ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoëmilchsäure, die sich leicht nach derselben Methode von einander trennen lassen, welche wir, Hr. Socoloff und ich, früher für ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoglycolsäure angewendet haben. Kocht man nämlich das Gemenge der beiden Säuren mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und trägt dabei Sorge, eine zur vollständigen Lösung unzureichende Menge von kohlensaurem Natron anzuwenden, so vereinigt sich die Benzoëmilchsäure, als die stärkere Säure, zuerst mit dem Natron, und die Benzoësäure, so wie der gefärbte Stoff, bleiben grösstentheils im Rückstand. Die wässrige Lösung enthält hierbei nicht mehr Benzoësäure, als Wasser aufzulösen im Stande ist, und diese kleine Menge kann man der Flüssigkeit leicht durch Schütteln mit Aether entziehen. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystalle von Benzoëmilchsäure ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder Aetherweingeist gereinigt werden.

Die so dargestellte Benzoëmilchsäure bildet farblose Krystalle, die bald mehr tafelförmig, bald speerförmig sind, niemals aber in Form von dünnen Blättchen erhalten werden, wie die Benzoësäure. Die Krystalle fühlen sich etwas fettig an und schmelzen in trockenem Zustand bei 112° . Beim Erkalten bleibt die Säure flüssig und erstarrt erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Sie sublimirt beim Erhitzen auf 100° oder 120° nicht, und man kann daher die geringste Menge von Benzoësäure, welche der Säure beigemengt ist, dadurch entdecken, dass man die trocknen Krystalle zwischen 2 Uhrgläser auf einem Wasserbad erhitzt. Bei Gegenwart von Benzoësäure sublimirt diese auf das obere Uhrglas. Bei starkem Erhitzen

von Benzoëmilchsäure siedet sie und es sublimiren Krystalle, wie es scheint unveränderte Säure.

Die Benzoëmilchsäure löst sich in 400 Theilen kaltem Wasser, leichter in kochendem. Kocht man sie mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge von Wasser, so schmilzt der ungelöst bleibende Theil. Beim Erkalten wird die Lösung milchig und klärt sich nur allmählich unter Abscheidung von Krystallnadeln. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, und Aether entzieht sie beim Schütteln der wässrigen Lösung vollkommen. Das Verhalten der Säure gegen Wasser, Alkohol und Aether ist daher dem der Benzoëssäure sehr ähnlich; doch schmilzt letztere Säure nicht in kochendem Wasser, ausser bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Die lufttrockne Säure, welche beim Erhitzen zum Schmelzen kein Wasser verliert, wurde der Analyse unterworfen.

0,1852 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,4185 Grm. Kohlensäure und 0,0872 Grm. Wasser.

Unter Berücksichtigung des aus dem Barytsalz und Silbersalz abgeleiteten Aequivalents führt diese Analyse zu der Formel:

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Berechnet.	Gefunden.
20 Aeq. Kohlenstoff	120	61,8	61,6
10 „ Wasserstoff	10	5,2	5,2
8 „ Sauerstoff	64	33,0	33,2
	<hr/> 194	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Die Benzoëmilchsäure bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser lösliche Salze, die mit denen der Benzoëssäure grosse Aehnlichkeit haben. Die Alkalisalze schlagen aus neutralen Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd völlig nieder.

Das *Natronsalz* wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Eindampfen und Behandlung des Rückstandes mit kochendem absoluten Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten.

Der *benzoëmilchsäure Baryt* krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden, dünnen sechsseitigen Blättchen. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° 17,6 p. C. Wasser (0,4570 Grm. verloren 0,0802 Grm.), entsprechend 6 Aeq. Wasser (berechnet 17,1 p. C.).

0,3222 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1428 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{20}H_9O_7$	185	70,7	70,9
BaO	76,5	29,3	29,1
	<hr/> 261,5	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Das *benzoëmilchsäure Silberoxyd* wurde durch Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Benzoëmilchsäure in Ammoniak als ein flockiger Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löste und beim Erkalten in farblosen, feinen Nadeln wieder krystallisirte.

0,2410 Grm. Silbersalz hinterliessen beim Verbrennen 0,0870 Grm. Silber.

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{20}H_9O_8$	193	64,5	63,9
Ag	108	35,5	36,1
	<hr/> 301	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Die Benzoëmilchsäure unterscheidet sich von der Benzoëssäure noch dadurch, dass die neutralen Lösungen ihrer Salze durch essigsames Bleioxyd nicht gefällt werden, und selbst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag.

Die Benzoëmilchsäure zerfällt bei dem Kochen mit Wasser sehr langsam in Benzoëssäure und Milchsäure; etwas schneller geschieht dies beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich hierbei ein Theil der Benzoëssäure, und bei dem Erkalten krystallisirt die Hauptmenge dieser Säure aus. Die gelöst bleibende Milchsäure habe ich auf folgende Weise für sich erhalten.

Ich kochte Benzoëmilchsäure 12 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte die beim Erkalten der Flüssigkeit sich abscheidende Benzoëssäure ab, und schlug

haltspunkte fehlen, die Benzoëmilchsäure als eine einbasische Säure ansehen.

Was die Constitution dieser Säure betrifft, so lässt sie sich als gepaarte Verbindung von Benzoësäure $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ und Lactid $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ ansehen. Versuchen wir diesen ziemlich unbestimmten Begriff näher zu erläutern. Die Benzoëmilchsäure zeigt so grosse Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, wie die Nitrobenzoësäure und die Chlorbenzoësäure, weshalb man ihr wohl eine ähnliche rationelle Zusammensetzung zuschreiben muss. Wenn wir die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure und Chlorbenzoësäure daher durch die Schreibweise:

versinnlichen, so könnte man entsprechend die Formel der Benzoëmilchsäure und Benzoglycolsäure

schreiben.

Der Unterschied zwischen diesen Säuren und den von Gerhardts entdeckten Verbindungen von Benzoësäure mit Essigsäure und ähnlichen Säuren besteht darin, dass in letzteren der Wasserstoff des *Hydratwassers* durch ein organisches Radikal vertreten ist, während in der Benzoëmilchsäure ein Theil des Wasserstoffs in dem *Radikal* der Benzoësäure durch ein organisches Radikal ersetzt ist, wie dies übersichtlich durch folgende Formeln dargestellt werden kann:

Benzoësäurehydrat.	Benzoë- essigsäure.	Benzoëmilchsäure.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ HO	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)\text{O}_2$ HO

Das hypothetische Radikal *Lactyl* $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$, welches wir dergestalt in der Benzoëmilchsäure annehmen, steht zu der Milchsäure (als einbasische Säure betrachtet) in demselben Verhältniss, wie Gerhardts Acetyl $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ zur Essigsäure, oder Liebig's Benzoyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ zur Benzoësäure.

Die Zimmtsäure $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3$, welche zu der Benzoësäure in so naher Beziehung steht, lässt sich in entsprechender Weise als Acetylbenzoësäure betrachten, oder als Benzoësäure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetyl C_4H_3

In der That wird diese Säure, wie Chiozza gezeigt hat, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure verwandelt. Im Falle diese Ansicht richtig ist, würde man die Zimmtsäure aus Chlorbenzoyl und Aldehyd ($\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_4 + \text{HCl}$) darstellen zu können die Aussicht haben. Es versteht sich von selbst, dass das Verhältniss zwischen Oelsäure $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4$ und Margarinsäure $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4$ und deren Homologen eine gleiche Deutung zulässt.

Die Bildung und Zersetzung der Benzoëmilchsäure und die Dampfdichte des Milchsäureäthers würden uns ohne Zweifel veranlassen, die Milchsäure als einbasische Säure zu betrachten, wenn nicht das übrige Verhalten der Milchsäure durchaus dem der zweibasischen Säuren entspräche. Um diese verschiedenen, einander scheinbar widersprechenden, Erscheinungen zu vereinigen, betrachte ich das Atom der Milchsäure aus zwei gleichen Gruppen zusammengesetzt, die unter gewissen Umständen sich trennen, unter anderen Bedingungen aber wieder zusammentreten:

Es ist wahrscheinlich, dass die Fleischmilchsäure die eine der in der gewöhnlichen Milchsäure enthaltenen Atomgruppen ist, so wie dass das Lactid und Lactamid gleichfalls nur die halbe Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, wie die gewöhnliche Milchsäure, aus welcher sie entstanden sind.