

werth gegen die einzelnen Zuckerarten grössere Unterschiede aufweist; 6. dass auch im Uebrigen das Arbeiten mit dieser Lösung angenehm ist.

Meine oben mitgetheilten Erfahrungen widersprechen — abgesehen vielleicht von Punkt 1 — diesen Angaben nicht. Die Lösung besitzt aber auch Schattenseiten — Ausfällen von kohlensaurem Kalk, Möglichkeit der Abscheidung von Kupferoxyd — die nicht übersehen werden dürfen.

Zweifellos der Fehling'schen Lösung überlegen erscheint mir die kupferärmere Lösung für die wichtige Bestimmung von Invertzucker als Verunreinigung des Rohrzuckers.

Göttingen, agriculturchem. Universitätslaboratorium.

587. Alfred Delisle: Ueber die Umwandlung ungesättigter zweibasischer Säuren in ihre Stereoisomeren durch Natronlauge.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. November.)

Vor Kurzem hat Skraup¹⁾ ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Maleinsäure bei nicht allzulangem Erwärmen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge auf 100° so gut wie nicht verändert wird. Aus eigener Erfahrung kann ich diese Angabe nur bestätigen und hinzufügen, dass selbst beim Erhitzen mit 30 prozentiger Natronlauge eine Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure bei 100° nicht stattfindet. Wird indessen die Versuchstemperatur um wenige Grade, auf etwa 106°, gesteigert, so lässt sich ein langsamer Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure nachweisen, wobei es unentschieden bleiben muss, ob die letztere direct aus Maleinsäure oder aus primär gebildeter Aepfelsäure entstanden ist, da auch diese Säure unter den gleichen Versuchsbedingungen allmählich in Fumarsäure übergeht.

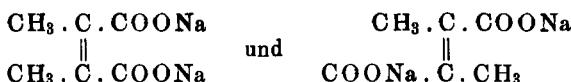
Wesentlich anders als Maleinsäure verhält sich die Citraconsäure gegen Alkalien. Es ist mir nämlich gelungen, dieselbe durch Natronlauge schon bei der Siedetemperatur des Wassers verhältnismässig rasch, wenn auch unvollständig, in Mesaconsäure überzuführen. Neben Mesaconsäure entstehen stets kleine Mengen von Itaconsäure, während das Auftreten einer Oxysäure in keinem der zahlreich beobachteten

¹⁾ Monatshefte für Chemie Bd. XII, 107.

Fälle constatirt werden konnte. Von den vielen Versuchen, durch welche ich den Einfluss der Concentration der Lösungen, der Zeitdauer des Erhitzen, der Temperatur, sowie des Verhältnisses $\frac{x \cdot \text{NaOH}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2}$ auf die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure quantitativ zu ermitteln gesucht habe, möge beispielsweise nur der folgende hier Erwähnung finden: 6.5 g Citraconsäure wurden in 100 ccm 28 prozentiger Natronlauge gelöst und während 6 Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt; es resultirten dabei neben unveränderter Citraconsäure 3.7 g Mesaconsäure und 1.2 g Itaconsäure. Niemals konnten mehr wie ca. 60 pCt. der Citraconsäure in Mesaconsäure umgewandelt erhalten werden. Die Erklärung hierfür fand ich in der Thatsache, dass die Mesaconsäure ihrerseits durch Natronlauge theilweise in Citraconsäure zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen von 6.5 g Mesaconsäure mit Natronlauge unter denselben Bedingungen wie bei dem eben angeführten Versuch mit Citraconsäure wurden neben 3.7 g unveränderter Mesaconsäure 1.8 g Citraconsäure und 1.0 g Itaconsäure erhalten.

Bei der Ausdehnung meiner Versuche auf Pyrocinchonsäure und Diphenylmaleinsäure habe ich gefunden, dass nur die letztere der beiden Säuren durch concentrirte Natronlauge verändert wird; es entsteht dabei indessen nicht Diphenylfumarsäure, sondern eine weit über 250° schmelzende Verbindung von anscheinend der gleichen empirischen Zusammensetzung wie das Anhydrid der Diphenylmaleinsäure selbst.

Der auffallende Unterschied in dem Verhalten der Maleinsäure und der Citraconsäure (bezw. Mesaconsäure) gegen Alkalien wird meiner Meinung nach nur durch die Annahme verständlich, dass die maleinoïde und fumaroïde Configuration der Anhydroäpfelsäure durch den Uebergang in die entsprechenden monomethylsubstituirten Verbindungen Citraconsäure und Mesaconsäure an Stabilität wesentlich eingebüsst haben. Dann aber spricht alle Wahrscheinlichkeit dafür, dass mit dem Ersatz der beiden in der Maleinsäure an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch die Methylgruppe die beiden räumlichen Configurationn als besondere Existenzformen verschwinden, d. h. in Folge der hervorgerufenen innermolekularen Beweglichkeit in ein einziges chemisches Individuum übergehen werden. Dem pyrocinchonsauren Natrium würden demnach die beiden Configurationn:



zukommen und damit die Bildung von zwei verschiedenen, durch Reduction daraus entstandenen Dimethylbernsteinsäuren ihre einfachste Erklärung finden.

Für die interessanten Untersuchungen von Ad. v. Baeyer und R. Fittig ist jedenfalls die Thatsache von nicht geringer Bedeutung, dass, wie ich an dem Beispiele der Citraconsäure nachgewiesen habe, auch Alkalien die Umlagerung von stereoisomeren Verbindungen in einander bewirken können.

Im Uebrigen verweise ich auf eine demnächst an anderer Stelle erscheinende, ausführliche Abhandlung über den vorliegenden Gegenstand.

Karlsruhe, den 15. November 1891.

588. Emil Fischer: Ueber ein neues Isomeres der Galactonsäure und der Schleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Aehnlich den einbasischen Säuren der Mannitreihe wird auch die Galactonsäure durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin theilweise in eine stereoisomere Verbindung verwandelt, welche Talonsäure genannt werden mag und welche zur Galactonsäure im selben Verhältniss steht, wie die Glucon- zur Mannonsäure. Bei der Reduction wird die Talonsäure in den zugehörigen Zucker, die Talose, übergeführt und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie eine neue zweibasische Säure, die Taloschleimsäure. Letztere unterscheidet sich von der Schleimsäure nicht allein durch die grosse Löslichkeit in Wasser, sondern insbesondere durch ihre optische Aktivität. Durch Erhitzen mit Pyridin wird sie theilweise in jene umgewandelt.

Mit der Taloschleimsäure steigt die Zahl der bekannten stereoisomeren zweibasischen Säuren der Zuckerguppe auf acht, während die Theorie deren nur zehn voraussehen lässt. Die beiden letzten wird man unzweifelhaft in den noch fehlenden optischen Antipoden der Taloschleimsäure und Isozuckersäure finden.

Talonsäure.

Die Verwandlung der Galactonsäure in die isomere Verbindung gelingt sowohl mit Chinolin wie mit Pyridin bei einer Temperatur von 140—150°. Die Anwendung der letzteren Base ist wegen der grösseren Ausbeute mehr zu empfehlen, obwohl die Operation im geschlossenen Gefäss ausgeführt werden muss. Für die nachfolgenden