

6 Stunden polarisirte die Lösung gerade soviel als nach 24 Stunden, nämlich 24.04. Verhältniss 7.8 : 5.

Eine zweite Lösung, die genau ebenso concentrirt ausfiel, polarisirte im Anfang 38.9, nach 24 Stunden 24.6, Verhältniss 7.9 : 5.

Eine dritte Lösung endlich polarisirte im Anfang 37.0, nach 24 Stunden 23.15; die beiden Werthe stehen im Verhältniss von 8.0 : 5.

Die von mir gefundenen Werthe nähern sich also sehr dem von Dubrunfaut angegebenen Verhältniss 8 : 5, resp. stimmen mit ihm überein.

Bei der letzten Lösung war $d_{\frac{20}{4}} = 1.0269$; diesen specifischen Gewichte entspricht nach der Tabelle $p = 7.5$, für diesen Procentgehalt berechnet sich, wenn $[\alpha]_D = 52.5$ ist, $\alpha = 23.3$ Ventzke'sche Grade und 23.15 sind gefunden worden. Das constant gewordene Drehungsvermögen bei den in der Kälte bereiteten Lösungen ist also in der That dasselbe, wie ich es an den in der Wärme hergestellten Lösungen beobachtet habe.

Eine an die Ermittlung des specifischen Drehungsvermögens des Milchzuckers sich anknüpfende Arbeit über die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch mittels des Polarisationsapparates wird in den „Landwirthschaftlichen Versuchstationen“ veröffentlicht werden.

Proskau, Milchwirtschaftliches Institut, im October 1880.

463. C. Böttiger: Verhalten der Glyoxylsäure gegen Kalihydrat.

(Eingegangen am 5. October; verlesen in der Sitzung am 11. October von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit meiner Studien über die Entstehungsweise der Uvitinsäure aus Brenztraubensäure¹⁾ habe ich eine ziemlich plausible Theorie des Vorgangs zu geben vermocht, die nur eine schwache Seite hat, insofern sie auf der Annahme fusst, dass in alkalischem Medium die Bruchstücke des Moleküls der Mesoxalsäure, d. h. die Gruppen COOH und CO---COOH, ein anderes Verhalten zeigen, als das geschlossene Molekül. Die Gruppen COOH und CO.COOH können beispielsweise als Kohlensäure und Glyoxylsäure aufgefasst werden. Habe ich nun auch zu zeigen vermocht, dass das Molekül der Mesoxalsäure²⁾ schon bei verhältnissmässig schwachen Erschütterungen in die Moleküle der Kohlensäure und Glyoxylsäure zerfällt und es darnach fast gewiss ist, dass sich Mesoxalsäure in stark alka-

¹⁾ Diese Berichte IX, 856. Ann. Chem. Pharm. 172 und 188.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 203.

lischen, heissen Flüssigkeiten gar nicht zu bilden vermag, so musste doch noch der Nachweis erbracht werden, was unter obiger Voraussetzung aus der Glyoxylsäure wird, welche durch Barytwasser höchstens in die Formen der Glycolsäure und Oxalsäure umgewandelt werden kann, während doch Essigsäure und Oxalsäure neben Uvitinsäure als Zersetzungsprodukte der Brenztraubensäure gefunden worden sind. Wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, lässt sich aus der Glyoxylsäure keine Essigsäure gewinnen, selbst wenn sie mit überschüssigem Kalihydrat in den verschiedensten Verhältnissen gekocht wird. Oxalsäure und Glycolsäure sind die Produkte des Processes; dieser verläuft also in derselben Weise, aber, wie ich bemerken will, nicht ganz so sauber und glatt, als bei Anwendung von Kalkhydrat¹⁾, da namentlich die Isolirung der Glycolsäure einige Schwierigkeiten bereitet. Es kann hiernach nicht angenommen werden, dass bei der Zersetzung der Brenztraubensäure durch Barytwasser, wenn auch nur vorübergehend, fertige Glyoxylsäure erzeugt wird. Eine derartige Annahme braucht aber auch gar nicht gemacht zu werden, die Bruchstücke der Glyoxylsäure H und CO.COOH können sehr wohl zur Bildung anderer Produkte Veranlassung geben, als die geschlossenen Moleküle dieser Säure. Dass dieses zweifellos der Fall ist, ergibt sich aus Untersuchungen von Claus und Emde²⁾, sowie von Medicus³⁾ über das Allantoïn; diese Forscher fanden, dass das Diureïd der Glyoxylsäure beim Erhitzen mit starken Basen (Kalihydrat), abgesehen von den Spaltungsprodukten des Harnstoffs, in Essigsäure und Oxalsäure zerlegt wird. Was nun für das Allantoïn, in welchem ja nur ein Bruchstück der Glyoxylsäure enthalten ist, Geltung besitzt, wird auch für die oben erwähnten Gruppen H und CO.COOH gelten. Meine Vorstellung über den Bildungsprocess der Uvitinsäure⁴⁾ gewinnt somit an innerem Werth.

Darmstadt, 25. September 1880.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198.

²⁾ Diese Berichte VII, 229.

³⁾ Diese Berichte X, 545.

⁴⁾ Ein Vergleich des Verhaltens der Dichloressigsäure und der Glyoxylsäure gegen einerlei Reagentien, z. B. Anilin, Blausäure, kann nur dieser Ansicht zur Stütze dienen. — Nach dem Lehrbuch von Richter soll die Uvitinsäure aus hypothetisch angenommener Trimesinsäure durch Reduktion erzeugt werden. Mehr Werth könnte vielleicht einer wenigstens den Thatsachen angepassten Vorstellung zugeschrieben werden, wonach die Uvitinsäure durch Condensation zweier Moleküle Brenztraubensäure mit einem Molekül Aceton entsteht.