

Ob in der That hier eine Zerlegung der Oxalsäure stattgefunden hat, bleibt uns fraglich. Die linkshemiëdrischen Krystallindividuen waren nämlich zahlreicher als die rechtshemiëdrischen. Eine allerdings sehr verdünnte Lösung des linkshemiëdrischen Salzes (1 g des schwer löslichen Salzes in 12 ccm Wasser) zeigte keine merkbare Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls. Oxalsäure, mittelst des Bleisalzes aus den linkshemiëdrischen Krystallen isolirt, erwies sich krystallographisch identisch mit der gewöhnlichen Oxalsäure.

Die beiden erhaltenen Oxalsäurekrystalle zeichneten sich bei ziemlicher Grösse (2 : 5 : 6 mm) nicht durch gute Flächenbeschaffenheit aus; die Flächen waren gerundet und der Bau schalig. Die Messungen konnten daher nur approximativ sein, aber doch bestätigen, dass Oxalsäurehydrat, $C_2O_4H_2 + 2 aq$, vorliegt. An dem besseren der Krystalle wurde gemessen (Normalenwinkel):

	Hintze	De la Provostaye	Rammels- berg
$\infty P(110) : P \infty (\bar{1}01)$	= 62° 57'	62° 56'	—
$P \infty (\bar{1}01) : o P(001)$	= 77° 29'	76° 36'	77° 7'
$o P(001) : - P \infty (101)$	= 49° 31'	50° 40'	50° 38'
$- P \infty (101) : + P \infty (\bar{1}01)$	= 127° 0'	127° 16'	127° 0'

Schliesslich möge im Vorübergehen daran erinnert werden, dass die Oxalsäure sehr gut charakterisirte Salze bildet, die nach der Formel $C_4O_8M^I H_3 + 2 H_2O$ zusammengesetzt sind.

Bonn, den 10. Mai 1885.

284. R. Anschütz: Ueber die Bildung von Traubensäuremethyläther aus Rechts- und Linkswinsäuredimethyläther, sowie über die Dampfdichte des Traubensäureäthyläthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Alkyläther der Traubensäure und der Rechtsweinsäure sind zuerst in vollkommen reinem Zustand von mir in Gemeinschaft mit Herrn Amé Pictet¹⁾ bereitet worden. Wir stellten damals das Studium der Linkswinsäureäther und Linksäpfelsäureäther in Aussicht, um so weitere homologe Reihen optisch activer Substanzen zur Verfügung zu haben, deren Drehungsvermögen sich ohne Hilfe eines inactiven Lösungsmittels bestimmen lässt. Die Darstellung vollkommen reiner Linkswinsäure ist nicht so einfach, und wenn mir auch zur

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1175.

Zeit nicht unbeträchtliche Mengen Linksweinsäure zur Verfügung stehen, so ist doch das Studium der Linksweinsäureäther und der jetzt auch von mir im Zustand völliger Reinheit dargestellten Aepfelsäureäther, durch andere, drängendere Arbeiten bei Seite geschoben, noch nicht abgeschlossen. Aber einige Resultate dieser Untersuchungen möchte ich mir erlauben mitzuthemen.

Der Linksweinsäuredimethyläther gleicht in seinen Eigenschaften, die optischen ausgenommen, völlig dem Rechtsweinsäuredimethyläther, er schmilzt bei 48° , siedet unter einem Druck von etwa 16 mm bei 160° und bleibt leicht im Zustand der Ueberschmelzung. Vermischt man äquivalente Mengen Rechtsweinsäuredimethyläther und Linksweinsäuredimethyläther und erwärmt zur besseren Mischung der bei gewöhnlicher Temperatur im Zustand der Ueberschmelzung befindlichen, zähflüssigen Aether, so verbinden sich beide Substanzen zu Traubensäuremethyläther, der wie der Traubensäuremethyläther aus Traubensäure bei 85° schmilzt. Aber auch ohne äussere Wärmezufuhr vereinigen sich Links- und Rechtsweinsäuredimethyläther zu Traubensäuremethyläther. Vermischt man concentrirte methylalkoholische Lösungen äquivalenter Mengen Rechtsweinsäuredimethyläther und Linksweinsäuredimethyläther, so krystallisiren aus dieser Lösung wohl ausgebildete Krystalle von Traubensäuremethyläther. Die Methyläther der Rechts- und Linksweinsäure verhalten sich also analog wie die freien Säuren.

Für den Nachweis der krystallographischen Identität des aus Aethylalkohol umkrystallisirten Traubensäuremethyläthers aus Links- und Rechtsweinsäuredimethyläther mit dem von Bodewig¹⁾ gemessenen Traubensäuremethyläther aus Traubensäure bin ich Herrn Busz zu bestem Dank verpflichtet:

	Traubensäuremethyläther	
	aus Linksweinsäure- und Rechtsweinsäure- dimethyläther	
	aus Traubensäure	
	Bodewig	Busz
$m : m = 110 : \bar{1}10 = 90^{\circ} 59\frac{1}{2}'$		$90^{\circ} 57'$
$m : o = \bar{1}10 : \bar{1}11 = 49^{\circ} 37'$		$49^{\circ} 36'$
$a : o = \bar{1}00 : \bar{1}11 = 65^{\circ} 14'$		$65^{\circ} 13'$
$a : c = 100 : 001 = 83^{\circ} 25'$		$83^{\circ} 36\frac{1}{2}'$
$m : o = 110 : \bar{1}11 = 87^{\circ} 15'$		$87^{\circ} 16'$
$o : c = \bar{1}11 : 001 = 44^{\circ} 52'$		$44^{\circ} 45'$
$c : m = 001 : 110 = 85^{\circ} 26'$		$85^{\circ} 26'$
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}0 = 59^{\circ} 34'$		$59^{\circ} 28'$
$a : m = 100 : 110 = 44^{\circ} 29'$		$44^{\circ} 33'$

¹⁾ Groth's Zeitschr. f. Kryst. 5, 562.

Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob sich Aether der Rechts- und Linkswinsäure mit verschiedenen Alkoholradicalen, also z. B. äquivalente Mengen von Rechtsweinsäure-dimethyläther und Linkswinsäure-dimethyläther zu einem gemischten Traubensäure-tetraalkyläther vereinigen und wie sich Links- und Rechtsweinsäure-methyläthyläther zu einander verhalten.

Es schien ferner von Interesse die Dampfdichte eines Traubensäureäthers kennen zu lernen. Eine nach der A. W. Hofmann'schen Methode im Amylbenzoadampf von meinem Freund Bennert schon vor längerer Zeit auf meinen Wunsch ausgeführte Dampfdichtebestimmung des Traubensäureäthyläthers zeigte, dass die Dampfdichte dieses Aethers der einfachen Formel: $C_8H_{14}O_6$ entspricht. Dieses Resultat war nicht unerwartet, da der Traubensäuremethyl-, Rechts- und Linkswinsäuredimethyläther, sowie der Traubensäureäthyl- und der Rechtsweinsäureäthyläther unter gewöhnlichem und unter stark vermindertem Druck nahezu denselben Siedepunkt zeigen. Nachfolgende Siedepunktsbestimmungen wurden neuerdings ausgeführt:

	Siedepunkt	Druck	Temp. des Paraffinbades
Linkswinsäure-dimethyläther	158°	gegen 11.5 mm	181—182°
Rechtswinsäure-dimethyläther	158.5°	» 12 »	180—181.5°
Traubensäure-methyläther	158°	» 11.5 »	180—183°
Rechtswinsäure-diäthyläther	157°	» 11.5 »	175—177°
Traubensäure-äthyläther	157°	» 11.5 »	176—177°.

Die angeführten Beobachtungen führen zu folgenden Betrachtungen: Äquivalente Mengen Linkswinsäure und Rechtswinsäure ergeben glatt optisch inactive Traubensäure. Aus der optisch inactiven Traubensäure lässt sich mit Hilfe des Natriumammoniumsalses wieder optisch active Links- und Rechtswinsäure darstellen. Der erste Vorgang der Bildung der Traubensäure aus Links- und Rechtswinsäure ist daher wohl aufzufassen als Verbindung der beiden optisch activen Säuren zu der optisch inactiven und nicht als eine Umwandlung jeder einzelnen der beiden optisch activen Säuren für sich in die gleiche optisch inactive Säure. Dann ist der Traubensäuredimethyläther gemäss seiner Bildung aus den Aethern der optisch activen Weinsäuren gleichfalls als Verbindung des Linkswinsäure-dimethyläthers mit dem Rechtswinsäure-dimethyläther anzusehen, ebenso die übrigen Traubensäureäther. Die einfachste Annahme wäre also die, dass ein Molekül Traubensäure aus je einem Molekül Links- und je einem Molekül Rechtswinsäure, dass ein Molekül Traubensäureäther aus je einem Molekül Linkswinsäure- und je einem Molekül Rechtswinsäureäther zusammengesetzt ist. Da nun für den Traubensäureäther die Dampfdichte zu der einfachen Formel für diesen Aether zwischen bestimmten Temperaturgrenzen bei gewöhnlichem und bei beträchtlich ver-

mindertem Druck führt, so muss man daraus schliessen, dass die Traubensäureäther bei diesen Temperatur- und Druckverhältnissen zerfallen in Links- und Rechtsweinsäureäther, die sich bei der Abkühlung der Dämpfe wieder zu Traubensäureäther vereinigen.

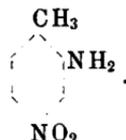
Noch in einer anderen Beziehung ist die Dampfdichtebestimmung des Traubensäureäthyläthers von Bedeutung, nämlich für die Frage nach der Molekulargrösse der Fumarsäure. Nach der in der Abhandlung »Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure« von Kekulé und Anschütz¹⁾ ausgesprochenen Hypothese, dass die Fumarsäure aus Links- und Rechtsmaleinsäure bestehe, ist das Fumarsäuremolekül als doppelt so gross anzusehen, wie man es seither annahm. Aus den Dampfdichtebestimmungen des Fumarsäureäthyläthers und des Maleinsäureanhydrids, die auf die einfachen Formeln stimmende Werthe ergaben, hatten dagegen Hübner und Schreiber früher den Schluss gezogen, »dass die Fumar- und Maleinsäure gleiche Atomgewichte haben«. Abgesehen davon, dass man überhaupt nicht ohne Weiteres berechtigt ist, aus der Dampfdichte eines Körpers einen Schluss auf seine Molekulargrösse in festem oder flüssigem Zustand zu ziehen, so wird für die Fumarsäure durch die auf die einfache Formel stimmende Dampfdichte des Aethers der Traubensäure, in welche die Fumarsäure durch Kaliumpermanganat übergeht, der von Hübner und Schreiber formulirte Einwand gegen die Annahme der verdoppelten Formel definitiv beseitigt.

Bonn, den 10. Mai 1885.

285. H. Limpricht: Ueber Nitrotoluidine.

(Eingegangen am 15. Mai.)

1. Darstellung des Nitrotoluidins,



Nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg²⁾ wird bei der Behandlung des bei 70.5° schmelzenden Dinitrotoluols, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NO}_2}$, mit weingeistigem Schwefelammonium in der Kälte ein bei 77.5° schmelzendes Nitrotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NH}_2}$, erhalten. Ich hielt es für wahrscheinlich, dass neben

¹⁾ Diese Berichte XIV, 717.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 14.