

Schliesslich bemerken wir, dass die Bleisuperoxydmethode, welche bei der Dioxykorksäure wegen der Unbeständigkeit des gebildeten Aldehydes keine zufriedenstellenden Resultate giebt, mit sehr gutem Erfolge bei einbasischen α -Oxysäuren angewendet werden kann. So liefert auch α -Oxyisovaleriansäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Phosphorsäure Isobutyraldehyd in sehr guter Ausbeute. Das Semicarbazone schmilzt bei 124° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_5H_{11}N_3O$.

Ber. N 32.55. Gef. N 32.71.

358. C. Wolf: Ueber die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime.

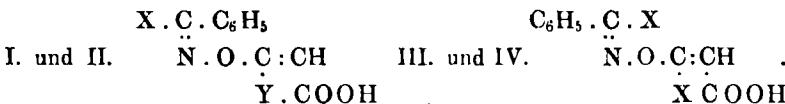
[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem Chemical Laboratory of Mc. Gill University, Montreal.)

(Eingegangen am 8. August.)

Benzylamidoximessigsäure wurde zuerst von Koch¹⁾ dargestellt, und des Weiteren von Werner²⁾ und seinen Schülern untersucht. Werner zeigte, dass die Chlorderivate in zwei Modificationen existieren, welche wahrscheinlich geometrische Isomerie besitzen.

Gelegentlich einer Arbeit in dieser Richtung wurde von mir die Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime untersucht, da die Möglichkeit vorhanden sein könnte, stereoisomere Säuren von der einen oder anderen der nachfolgenden Configurationn zu erhalten.



Werner zeigte weiter, dass die Amidokörper Alkohol abspalten unter gleichzeitiger Bildung des Esoanhydrids der Benzylamidoximessigsäure. Mit Salzsäure versetzt, entsteht hieraus wieder unter Aufspaltung des Ringes die Amidosäure.

In Folgendem sollen in Kürze die Resultate einer Arbeit dargelegt werden, welche sich in ähnlicher Weise mit der Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Amidoxime beschäftigt.

Eine absolut alkoholische Lösung, enthaltend äquivalente Mengen Natriumäthylat und Benzhydroximsäureamid, wird unter Kühlung langsam mit einem Molekül Chlorfumarsäureester versetzt. Es tritt hierbei sofort Kochsalzabscheidung ein. Nach zweistündigem Erwärmen auf

¹⁾ Diese Berichte 22, 3161.

²⁾ Diese Berichte 25, 27.

dem Wasserbad reagirt das Reactionsgemisch neutral. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird Wasser hinzugefügt und die Mischung ausgeäthert. Nachdem der Aether verjagt ist, hinterbleibt ein braunes Oel, welches selbst nach längerem Stehen im Vacuum nicht krystallisiert. Dasselbe besteht grösstentheils aus Benzenylamidoxim mit geringer Beimischung von Dibenzylazoxim. Mit starker Salzsäure versetzt, erstarrt das Gemisch und löst sich beim Verdünnen mit Wasser unter Zurücklassung von Dibenzylazoxim. Schmp. 110°.

$C_{14}H_{10}N_2O$. Ber. C 75.67, H 4.47, N 12.38.

Gef. » 75.18, » 5.10, » 12.80.

Wird das saure Filtrat im Vacuum verdampft, so scheiden sich grosse tafelförmige Krystalle ab, welche bei 168° schmelzen. Dieselben bestehen aus salzaurem Benzenylamidoxim.

$C_7H_9N_2OCl$. Ber. C 48.60, H 5.21, N 16.12, Cl 20.58.

Gef. » 48.70, » 5.22, » 16.27, » 20.31.

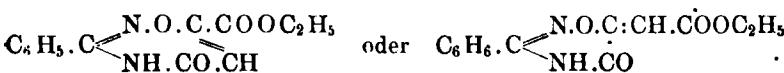
Das Hauptproduct befindet sich in der vorhin durch Ausäthern von den bei der Reaction sich bildenden Nebenproducten befreiten wässrigen Lösung in Form eines Natriumsalzes. Beim Ansäuern fällt ein weisser Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Weingeist umkrystallisiert wird.

Der auf diese Weise erhaltene Körper stellt lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 154° dar. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2O_4$ stimmende Werthe.

$C_{13}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 60.03, H 4.94, N 10.77.

Gef. » 59.98, » 4.97, » 10.91.

Der Substanz kann eine der folgenden zwei Formeln zukommen:



Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, und selbst bei wochenlangem Stehen mit Brom findet keine Addition des letzteren statt.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat ein Silbersalz vom Schmelzpunkt ca. 94°.

$C_{13}H_{11}N_2O_4Ag$. Ber. Ag 29.15. Gef. Ag 28.24, 28.95.

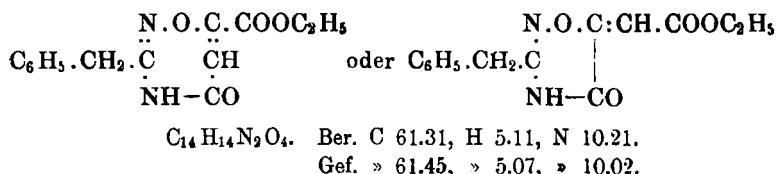
Zur Darstellung des Methyläthers wurde die Silberverbindung vier Stunden lang im Einschmelzrohr mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl auf 100° erhitzt. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Jodsilbers und Verdunsten des überschüssigen Methyljodids sowie Alkohols hinterblieb ein krystallinischer Rückstand.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Methylierungsproduct schmilzt bei 104°.

$C_{14}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 10.27. Gef. N 10.78.

Bei der Verseifung mit der berechneten Menge Normal-Natronlauge und nachherigem Ansäuern entstand ein Körper, welcher sich nach der Analyse als die Carbonsäure des Benzenylamidoximfumarsäureesooanhydrids erwies. Dieselbe ist in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer, dagegen in sehr verdünnten Alkalien leicht löslich. Die alkalische Lösung entfärbt Permanganat sofort. Silbernitrat fällt das entsprechende Silbersalz.

Phenyläthenylamidoxim, nach der Methode Kundsen's¹⁾ dargestellt, liefert bei Behandlung mit Chlorfumarsäureester einen Körper, welcher als Phenyläthenylamidoximfumarsäureesteresoanhydrid betrachtet werden muss.



Der Körper schmilzt bei 158°.

Die Reaction liefert in wässrig-alkoholischer Lösung nicht dieselbe Ausbeute wie bei Anwendung absoluten Alkohols, was die Beobachtung Werner's bestätigt.

Ich beabsichtige, die Untersuchung dieser Verbindungen fortzusetzen und habe auch begonnen, die Reaction ungesättigter halogen-substituirter Säuren auf Imidoäther zu studiren.

359. K. Auwers: Notiz über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren.

(Eingegangen am 8. August.)

Vor Kurzem hat G. Blanc²⁾ eine Besprechung verschiedener Camphersäureformeln veröffentlicht und dabei auch kurz die Frage berührt, ob die Camphersäure in die Reihe der Bernsteinsäure oder der Glutarsäure gehört. Gegenüber den Argumenten, die von Haller³⁾ und mir⁴⁾ zu Gunsten der letzteren Auffassung beigebracht worden sind, weist Blanc darauf hin, dass Camphersäure, wie Oddo und Manuelli⁵⁾ gefunden haben, in schwach alkalischer Lösung

¹⁾ Diese Berichte 18, 1060.

²⁾ Bull. de la soc. chim. [3] 19, 285.

³⁾ Bull. de la soc. chim. [3] 17, 1.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 292, 225.

⁵⁾ Atti della R. Acad. dei Lincei. [5] 5, II, 264.