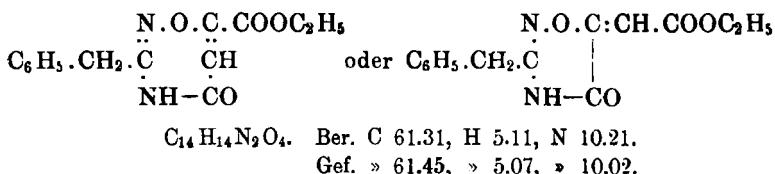


Bei der Verseifung mit der berechneten Menge Normal-Natronlauge und nachherigem Ansäuern entstand ein Körper, welcher sich nach der Analyse als die Carbonsäure des Benzenylamidoximfumarsäureesooxydats erwies. Dieselbe ist in Alkohol und anderen Lösungsmitteln schwer, dagegen in sehr verdünnten Alkalien 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 Phenyläthenylamidoximfumarsäureesteresoxyd 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.

durch Essigsäureanhydrid sofort in ihr Anhydrid verwandelt wird — eine Reaction, die nach den Versuchen der genannten Autoren für 1,4-Dicarbonsäuren charakteristisch sein und bei Glutarsäuren ausbleiben soll.

In der citirten Abhandlung von Oddo und Manuelli findet sich aber nur die beiläufige Angabe, dass Glutarsäure unter den angegebenen Bedingungen kein Anhydrid liefert; auf substituirte Glutarsäuren scheinen diese Versuche nicht ausgedehnt worden zu sein.

Da im Allgemeinen die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren durch Eintritt von Alkylen in das Molekül der Säuren erleichtert wird, war es nicht unwahrscheinlich, dass sich alkylirte Glutarsäuren auch nach dem Oddo-Manuelli'schen Verfahren anhydrisiren lassen würden. Dies ist thatsächlich der Fall. Löst man z. B. $\alpha\alpha_1$ -Trimethylglutarsäure in einem geringen Ueherschuss verdünnter Sodalösung auf und fügt Essigsäureanhydrid hinzu, so scheidet sich fast unmittelbar das bei 95—96° schnielzende Anhydrid der Säure aus, das von überschüssiger Soda nicht aufgenommen wird. Ebenso wird die maleinoïde symmetrische α_1 -Dimethylglutarsäure (127—128°) von Soda und Essigsäureanhydrid rasch in das Anhydrid vom Schmp. 94—95° verwandelt, während die fumaroïde Säure (140—141°) unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der beiden Säuren gegen Acetylchlorid, welches in der Kälte und bei mässigem Erhitzen gleichfalls nur die maleinoïde Säure in ihr Anhydrid überführt.

Aus dem Verhalten der Camphersäure gegen Soda und Essigsäureanhydrid darf somit nicht ihre Zugehörigkeit zur Bernsteinsäurereihe gefolgert werden. Eher könnte man den umgekehrten Schluss ziehen, denn Isocamphersäure lässt sich in Sodalösung durch Essigsäureanhydrid nicht anhydrisiren; die beiden Camphersäuren verhalten sich in dieser Beziehung also wie die erwähnten beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren.

Bei der Untersuchung von Bernsteinsäure und ihren Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Methylsubstitutionsproducten nach der Methode von Oddo und Manuelli wurden die bekannten Erscheinungen beobachtet: je mehr Methylgruppen vorhanden waren, desto leichter vollzog sich der Anhydrisirungsprocess.

Näheres über diese und ähnliche Versuche wird Hr. F. Schleicher in seiner Dissertation mittheilen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.