

Natriumsulfat-Concentration besitzt, nämlich 34.6 pCt. Natriumsulfat bei 16.35 pCt. Schwefelsäure.

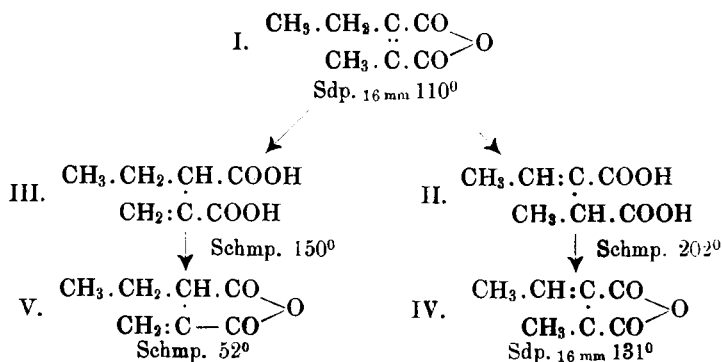
In der ausführlicheren Mittheilung sind auch die Existenzgrenzen der Salze  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ , bei Anwesenheit von Schwefelsäure, für 25° angegeben.

234. Fr. Fichter und Carl Schlaepfer: Notiz über  
 $\alpha, \gamma$ -Dimethyl- und  $\alpha$ -Aethyl-Itaconsäure.

(Eingegangen am 17. April 1906.)

Fr. Fichter und E. Rudin<sup>1)</sup> erhielten durch Kochen des Aethyl-methyl-maleinsäureanhydrids I mit Natronlauge zwei isomere, zwei-basische, ungesättigte Säuren, die vorläufig als Aethyl-methyl-fumarsäure (Schmp. 202°) und als  $\alpha, \gamma$ -Dimethylitaconsäure (Schmp. 150°) aufgefasst wurden.

Es ist uns gelungen, diese vorläufige Formulierung durch eine bessere zu ersetzen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht nämlich aus jeder der beiden Säuren das zugehörige, wohlcharakterisirte Anhydrid, das beim Kochen mit Wasser wieder die betreffende Säure zurückliefert. Eine Fumarsäure kann nun kein zugehöriges Anhydrid geben: also müssen beide isomeren Säuren dem Typus der Itaconsäuren angehören, womit auch die grosse Aehnlichkeit im Verhalten der beiden Körper, sowie die Zersetzung beim Schmelzpunkt in bestem Einklang steht. Die Säure vom Schmp. 202° muss dann die wahre  $\alpha, \gamma$ -Dimethylitaconsäure II sein, weil sie auch aus dem Ester der  $\alpha, \gamma$ -Dimethylparaconsäure durch die Natriumäthylatreaction entsteht; die Säure vom Schmp. 150° aber erscheint als die isomere  $\alpha$ -Aethylitaconsäure III, entstanden durch Verschiebung der doppelten Bindung nach der anderen Seite.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1617 [1904].

Die Darstellung der  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl- und der  $\alpha$ -Aethyl-Itaconsäure durch Kochen des Aethyl-methyl-maleinsäureanhydrids mit überschüssiger 20-proc. Natronlauge verläuft nach den früheren Angaben: man trennt vom erhaltenen Säuregemisch das unveränderte Aethyl-methyl-maleinsäureanhydrid durch Destillation mit Wasserdampf und verwandelt die nichtflüchtigen Itaconsäuren in die Baryumsalze. Das Baryumsalz der  $\alpha$ -Aethylitaconsäure ist schwerer löslich als das der Isomeren und fällt beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung zuerst aus. Oft wiederholtes Umkrystallisiren der freien Säuren erlaubt schliesslich eine völlige Reindarstellung.

$\alpha, \gamma$ -Dimethyl-itaconsäureanhydrid IV.  $\alpha, \gamma$ -Dimethylitaconsäure (Schmp. 202°) wurde mit dem doppelten Gewicht Acetylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die entstandene Lösung, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids, im Vacuum fractionirt. Das  $\alpha, \gamma$ -Dimethylitaconsäureanhydrid siedet bei 131° unter 16 mm Druck und bildet ein farbloses Oel; beim Kochen mit Wasser entsteht daraus wieder die Säure vom Schmp. 202°.

$C_7H_8O_3$ . Ber. C 59.97, H 5.75.

Gef. » 60.04, » 5.64.

$\alpha$  Aethyl-itaconsäureanhydrid V. Die  $\alpha$ -Aethylitaconsäure (Schmp. 150°), genau in derselben Weise behandelt, giebt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorids einen im Vacuum über Kaliumhydroxyd bald erstarrenden Rückstand, der, aus Petroläther umkrystallisirt, den Schmp. 52° aufweist.

$C_7H_8O_3$ . Ber. C 59.97, H 5.75.

Gef. » 59.90, » (ging verloren).

Mit Wasser gekocht, verwandelt sich das Anhydrid wieder in die Säure vom Schmp. 150° zurück.

Basel, April 1906. Universitätslaboratorium I.

### 235. G. v. Georgievics: Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Eine unter diesem Titel im vorletzten Hefte der diesjährigen »Berichte« (S. 1084) erschienene, sehr wichtige Abhandlung von A. Hantzsch giebt mir die Veranlassung, einige Beobachtungen, die ich vor etwa zwei Jahren gemacht habe, in Kürze mitzutheilen, da es mir in der nächsten Zeit nicht möglich sein wird, dieselben durch weitere Versuche zu einem publicationsfähigen Material zu erweitern.