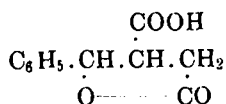


sind der inactiven Phenylparaconsäure sehr ähnlich und in gleicher Weise, wie diese, von der Isophenylparaconsäure verschieden.

Wenn die Isophenylparaconsäure, wie es sehr wahrscheinlich ist, sich auch in optisch active Modificationen spalten lässt, so würde die einfach constituirte Säure



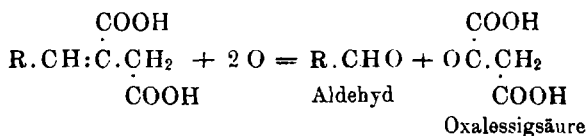
in sechs verschiedenen isomeren Modificationen existirten.

Diese Isomerieverhältnisse sind hier aber von besonderem Interesse, weil durch die Festlegung des Lactonringes in diesem Falle die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingte Isomerie zugleich eine cis-trans-Isomerie sein würde. Ein solcher, allerdings weniger einfacher Fall ist übrigens schon einmal von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> beobachtet worden.

## 210. Rudolph Fittig: Bildung von Oxalessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 30. April.)

Die fortgesetzten Versuche über das Verhalten der isomeren, zweibasischen, ungesättigten Säuren bei der Oxydation<sup>2)</sup>, haben ergeben, dass die Itaconsäuren zum Theil in normaler Weise in die um ein Sauerstoffatom reicheren zweibasischen Oxylactonsäuren übergeführt werden, zum Theil aber sofort nach der allgemeinen Gleichung



gespalten werden. Arbeitet man in gewöhnlicher Weise, so erhält man statt der Oxalessigsäure weitere Oxydations- oder Spaltungs-Producte dieser Säure. So liefert die Dimethylitaconsäure (Tetraconsäure) z. B. nur Aceton, Oxalsäure und Essigsäure.

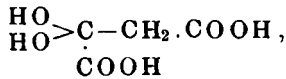
Als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien die sehr interessante Abhandlung von Fenton und Jones<sup>3)</sup>, in welcher der Nachweis geliefert wurde, dass die freie Oxalessigsäure, welche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30. 1958.

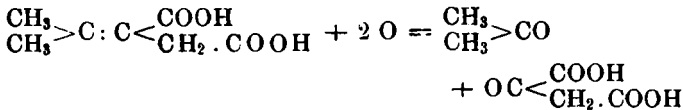
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 304. 143 und 305, 41 und 52.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc., Jan. 1900, 77.

diese Chemiker aus der Aepfelsäure mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Eisenoxydulsalz erhielten, eine unerwartet beständige und leicht zu isolirende Säure ist. In Folge dessen veranlasste ich Hrn. Schwärtzlin, die Oxydation der Teraconsäure nochmals unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln zu wiederholen. Die Oxydation wurde wie früher in schwach alkalischer Lösung bei 0° ausgeführt, die kalt gehaltene Flüssigkeit dann rasch von dem Manganniederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nahm nur die unangegriffene Teraconsäure auf. Wie bei den Versuchen von Fenton und Jones ging die Oxalessigsäure, welche in einer in Aether unlöslichen Form, vielleicht als



sich in der Lösung befindet, nicht in den ätherischen Auszug über. Nachdem wir aber, den Angaben der genannten Chemiker folgend, die mit Aether extrahirte Flüssigkeit mit etwa  $\frac{1}{10}$  ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung gemischt hatten, liess sich mit Aether eine sehr ansehnliche Menge von Oxalessigsäure ausschütteln, welche nach dem theilweisen Abdestilliren des Aethers sofort ganz rein in schönen Krystallen erhalten wurde. Andere Producte als Aceton und Oxalessigsäure waren unter diesen Versuchsbedingungen nicht entstanden, die Teraconsäure war glatt nach der Gleichung:



oxydirt worden.

Die Beobachtungen von Fenton und Jones über die Oxalessigsäure sind sehr exact. Wir können alle ihre Angaben über die Eigenschaften der Säure, ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin etc. vollkommen bestätigen.

Durch diese Versuche — und darauf lege ich einigen Werth — ist der Nachweis geliefert, dass es zur Bildung der Oxalessigsäure nicht des besonderen, von Fenton angewandten Oxydationsmittels bedarf. Man wird zweifellos auch mit übermangansaurem Kalium die Aepfelsäure zu Oxalessigsäure oxydiren können.