

lisirenden Körpers erhalten, doch ist die Ausbeute an demselben eine äusserst geringe.

Eine bessere Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise:

Das salzsaure Salz des Nitrils wird mit concentrirter Salzsäure angerührt, bis es zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt und dann noch etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Verseifung vollendet. Das Reactionsproduct wird nun mit Wasser versetzt, worin es sich fast vollständig löst, nur geringe Mengen harzartiger Bestandtheile scheiden sich aus, von denen abfiltrirt und dann die klare Lösung mit Aether ausgeschüttelt wird. Zuerst nimmt der Aether eine ölige Masse auf, welche bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; ist dieselbe zum grössten Theil aus der Lösung entfernt, so erhält man durch weiteres Ausschütteln mit Aether ein weisses, bei schnellem Verdunsten des Aethers in Krusten, bei langsamem Verdunsten in glänzenden Blättchen krystallisirendes Product, das durch wiederholtes Umkrystallisiren und vorsichtiges Waschen mit Aether gereinigt werden kann. Das Product, welches anfangs rein weiss ist, färbt sich bald grüngelb und schmilzt bei 113°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 64.07, H 6.79, N 13.59.

Gef. » » 63.90, » 7.23, » 13.77.

Da das Product keine saure Reaction zeigt, auch in Natronlauge sich schwer löst, so ist man berechtigt anzunehmen, dass auch hier ein Lacton vorliegt von der Formel $CH_3\overset{\cdot}{C}HCH_2\overset{\cdot}{C}HNHNC_6H_5$.



Die Ueberführung in Säure wollte bis jetzt nicht gelingen.

244. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber stereoisomere Anilverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. k. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Wenn schon die Zahl der stereoisomeren Oxime und Hydrazone eine beschränkte ist, so darf man sich nicht wundern, dass es trotz eifrigsten Suchens von Seite der verschiedensten Forscher bisher nicht gelungen ist, stereoisomere Formen von Anilverbindungen, deren Existenz an noch subtilere Bedingungen geknüpft ist, aufzufinden. Wie aus der vorstehenden Mittheilung ersichtlich ist, wird Asymmetrie bei Anhydrobasen der gewöhnlichen Amine nur dann eintreten, wenn die

am doppelt gebundenen Kohlenstoff befindlichen Substituenten sehr active Gruppen repräsentiren; da ferner hierzu noch die Frage der Existenzfähigkeit der zweiten raumisomeren Form kommt, so darf man geradezu von einem glücklichen Zufall reden, dass die nach Hantzsch-Werner's Theorie zu erwartende, von uns auf Grund unserer Beobachtungen wiederholt befürwortete¹⁾ Stereoisomerie bei Anilverbindungen eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.

In der That ist es vor einiger Zeit gelungen, ein Beispiel von Raumisomerie bei genannter Körperklasse zu constatiren. Dieser Fund dürfte um so bedeutungsvoller sein, als hierdurch die der Hantzsch'schen Theorie gegenüber stehende von V. Meyer, welche bekanntlich Stereoisomerie bei Anilverbindungen undenkbar erscheinen lässt, und dem in den raumisomeren Oximen und Hydrazonen gleichsam exponirten Wasserstoffatom eine bevorzugte Rolle anweist, endgiltig beseitigt erscheint.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin erhielten wir, wie früher angegeben²⁾, vornehmlich zwei Körper, das einfache ölige Aethylidenanilin, welches Blausäure anlagert, und eine krystallisirte secundäre Base, welche nach Reactionen und Moleculargewichtsbestimmung die Zusammensetzung eines doppelten Aethylidenanilins besitzt, das keine Blausäure anlagert. Neben diesen zwei wohlcharakterisirten Verbindungen ist es Eckstein einmal auch gelungen, eine dritte krystallisirte Base von viel niedrigerem Schmelzpunkt zu isoliren, deren geringe Menge indess zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte. Als wir Hrn. Eibner die Versuche Eckstein's wiederholen liessen, stellte sich heraus, dass unter geeigneten Bedingungen neben dem Aethylidenanilin vom Schmp. 126° in geringerer Menge eine isomere Base vom Schmp. 85—86° entstand, die ebenfalls keine Blausäure anlagerte.

Da letztere in Alkohol viel leichter löslich ist als die Base vom Schmp. 126°, so war sie in den Mutterlaugen gut zu fassen. Sie kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther, worin die andere Base sehr schwer löslich ist, leicht rein erhalten werden.

Wiederholte Analysen der neuen Base von verschiedenen Darstellungen lassen keinen Zweifel, dass sie die empirische Zusammensetzung eines Aethylidenanilins besitzt. Acetyl-, Benzoyl- und Nitrosoderivate beweisen ihren secundären Charakter, und Moleculargewichtsbestimmungen, nach Beckmann's Methode ausgeführt, ergaben die gleiche Moleculargrösse wie für die Base vom Schmp. 126°. In letztere kann sie durch geeignete Behandlung leicht übergeführt werden.

1) Diese Berichte 25, 2025.

2) Diese Berichte 25, 2031.

Für das bimoleculare Aethylidenanilin von Eckstein haben wir¹⁾ bereits folgende Constitutionsformel als wahrscheinlichsten Ausdruck seines ganzen Verhaltens angenommen:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

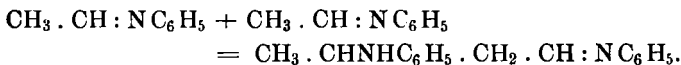
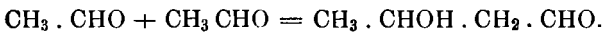
Für die Aufstellung dieser Formel waren folgende Gründe maassgebend:

1. Dieselbe verwandelt sich in saurer Lösung unter Abspaltung von Anilin in Chinaldin.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{H} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{H} \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 geht über in

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$
 $\text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ und dies in: $\text{C}_{10}\text{H}_9 \cdot \text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2$.

2. Die einfachen Schiff'schen Basen zeigen ihrem chemischen Verhalten nach so viel Aehnlichkeit mit den Aldehyden (Anlagerungsfähigkeit für SH_2 ; CyH , $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{Na}$), dass man auch berechtigt ist, die Condensation von zwei Molekülen der einfachen Aethylidenbase sich so vorzustellen, wie die Aldolbildung aus zwei Molekülen Aldehyd.



3. Bei der Oxydation dieser Base erhielt Hr. Eckstein²⁾ Anilido-essigsäure neben Essigsäure. Hierdurch erscheint die allenfalls noch in Betracht kommende Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, wobei der Eingriff in den Benzolkern erfolgt sein müsste, ausgeschlossen, da in diesem Fall die Bildung von Acetantranilsäure zu erwarten gewesen wäre.

Gegen die Annahme einer derartigen Condensation von zwei Molekülen einfacher Base spricht ferner der Umstand, dass die entsprechende Orthotoluidin-Verbindung mit Leichtigkeit in der oben angeführten Weise chinaldinisirt.

4. Das Acetylderivat des dimolecularen Aethylidenanilins nimmt Brom auf.

Ausser den oben erwähnten zwei Formeln kann man zwar noch ein paar andere construiren, dieselben lassen sich indessen mit den Eigenschaften der Base schlechterdings nicht in Einklang bringen.

Da nun die neue Base vom Schmelzpunkt $85-86^\circ$ bei gleicher Zusammensetzung, gleicher Moleculargrösse ebenfalls secundären Charakter wie die Base vom Schmp. 126° besitzt, da sie wie diese leicht unter Abspaltung von Anilin in Chinaldin übergeht, da sie ferner von der Base 126° chemisch ebenso sicher verschieden wie sie damit isomer ist, und diese chemische Verschiedenheit auch

¹⁾ Diese Berichte 25, 2021.

²⁾ Eckstein, Inauguraldissertation, Basel 1893.

in den Derivaten noch erhalten bleibt, da sie endlich durch geeignete Mittel in die Base vom Schmp. 126° übergeführt werden kann, so muss man die Isomerie der beiden Anilverbindungen nach dem heutigen Stand der Wissenschaft als eine stereochemische auffassen, d. i. die dritte Valenz des Stickstoffs der Anilgruppe ist im einen Fall nach der einen, im andern nach der entgegengesetzten Richtung hin von der Ebene der beiden anderen Valenzen abgelenkt.

Welche Configuration nun einer jeden der beiden stereoisomeren Anilverbindungen zukommt, können wir nicht entscheiden, da wir hierfür noch zu wenig Anhaltspunkte haben.

Im Nachstehenden lassen wir eine kurze Beschreibung über Darstellung und Eigenschaften der neuen Base sowie ihrer Derivate durch Hrn. Dr. Eibner folgen, dem wir für seine eifrige Unterstützung unsern wärmsten Dank aussprechen.

Al. Eibner: Ueber das isomere Aethylidenanilin vom Schmp. 85.5°.

Wenn man das Aethylidenanilin vom Schmp. 126° darstellt durch Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von Anilin und Acetaldehyd, so entsteht als Nebenproduct eine neue Base.

Man bringt zu einer Lösung von 1 Mol. Anilin in der nöthigen Menge Wasser 1 Mol. Acetaldehyd, verdünnt mit dem 20fachen Volumen Wassers unter Umschütteln und lässt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein zähes, hellgelbes, mit Krystallen durchsetztes Oel abgeschieden, welches vom Wasser befreit, in wenig warmem Alkohol gelöst und dem Verdunsten überlassen wird. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation und in einigen Stunden erhält man eine nahezu feste Masse. Dieselbe besteht aus einem Gemenge von Eckstein'scher und der neuen Base und wird durch Absaugen und Decken mit Alkohol von noch anhaftendem Oel befreit.

Aus diesem kann noch eine beträchtliche Menge der erwähnten Verbindung gewonnen werden.

Um die beiden Basen zu trennen, benützt man ihre verschiedene Löslichkeit in kaltem Alkohol. Das fein zerriebene Krystallpulver wird mit kaltem Alkohol wiederholt geschüttelt und die Lösungen verdunsten gelassen. Der Rückstand besteht fast ausschliesslich aus der neuen Base. Die ihr noch anhaftenden geringen Mengen der hochschmelzenden Base entfernt man durch Behandeln des trockenen Pulvers mit einem Gemenge aus $\frac{2}{3}$ Vol. Petroläther und $\frac{1}{3}$ Vol. Aether in gelinder Wärme, wobei nur die Eckstein'sche Base ungelöst zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man den neuen Körper in sehr dünnen, langen, seideglänzenden und büschelförmig gruppirten Nadeln, während die hochschmelzende Base sich in kurzen, dicken, rhomboëdrischen Krystallen darstellt. Von

diesen war im Verdunstungsrückstande unter dem Mikroskop nichts mehr zu bemerken.

Die neue Base bildet mit Aether, Petroläther, Benzol und Chloroform leicht übersättigte Lösungen, welche keine schönen Krystallisationen liefern. Am vortheilhaftesten krystallisirt man aus warmem Alkohol um. Die Base schmilzt bei 85.5° .

Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften
beider Basen.

Base von Eckstein.

Neue Base.

Kurze, dicke, glasglänzende Krystalle des hexagonalen Systems mit rhomboëdrischen Flächen.

Sehr lange, dünne, seideglänzende Nadeln.

Schmelzpunkt 126° .

Schmelzpunkt $85,5^{\circ}$.

In Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

In Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in Petroläther mässig löslich.

In einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ Vol. Petroläther $\frac{1}{3}$ Vol. Aether unlöslich.

Im gleichen Gemische in der Wärme löslich.

Unelektrisch.

In trockenem Zustande beim Reiben elektrisch.

Analysen der Verbindung vom Schmp. 85.5° . Ber. f. $(C_6H_5N:CH.CH_3)_2$
Procente: C 80.62, H 7.57, N 11.795.

Gef. » » 80.50, 80.50, » 7.67, 7.28, » 11.74, 11.79.

Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunkts-erniedrigung.

Substanz I. 0.9353. Depression: I. 0.214.

» II. 1.7119. » II. 0.385.

A₁ 0.229. M₁ 214, gef. M 217.

A₂ 0.226. M₂ 217, ber. M 238.

Der Körper besitzt also die empirische Zusammensetzung der Base von Eckstein.

Wie diese, bildet er mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt, das sich aber von dem der Eckstein'schen Basis im Schmelzpunkt unterscheidet; im Uebrigen aber noch nicht genügend untersucht ist.

Umwandlung der niedrig schmelzenden in die
Eckstein'sche Base.

1. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt
im geschlossenen Rohre.

Das Resultat mehrerer Versuche ist folgendes:

Bei 100° bleibt die Base nach 1- bis 3stündigem Erhitzen zum grössten Theile unverändert.

Zwischen 120 und 130° erfolgt die Umwandlung nach 3 Stunden vollständig, doch tritt hier schon als Nebenreaction Chinaldisirung auf. Beim Erhitzen über 150° überwiegt letztere und ist die Ausbeute an Umwandlungsproduct nur mehr gering.

a) 3stündiges Erhitzen auf 100°. Das Reactionsproduct stellt eine fast farblose Masse von der Consistenz dicken Leimes dar. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Verdunsten bald zu einem Krystallkuchen.

Unter dem Mikroskop erkennt man die langen Nadeln der unveränderten Base, welchen nur vereinzelte der hochschmelzenden beigemischt sind.

Die Reinigung in oben angegebener Weise mit Aether-Petroläther durchgeführt, ergibt noch $\frac{4}{5}$ der angewendeten Menge der Base vom Schmp. 85.5°.

b) 3stündiges Erhitzen im Rohre auf 120—130° liefert ein leicht flüssiges, stark nach Chinaldin riechendes Oel, welches mit Chlorkalk die Anilinreaction giebt. Versetzt man das Oel mit kaltem Alkohol und lässt unter öfterem Reiben mit einem Glasstabe einige Stunden stehen, so bilden sich derbe, kubische Krystalle, welche sich im Verlauf eines Tages beträchtlich vermehren. Sie lösen sich in warmem Alkohol schwer. Die aus der Lösung ausgefallenen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop nur die Formen der Eckstein'schen Base und besitzen den Schmelzpunkt 126°.

c) Erhitzen im Rohr auf 195°. Bei dieser Temperatur überwiegt die Chinaldisirung bereits derart, dass es nur mit vieler Mühe gelang, einige Krystalle zu erhalten, welche durch die Form und den Schmelzpunkt als die der Eckstein'schen Base erkannt werden konnten.

Versuche, die Base 85.5° in absolut alkoholischer und Toluollösung umzuwandeln, führten zu keinem besseren Resultate, als das Erhitzen ohne Lösungsmittel.

2. Umwandlung durch Jod.

Dieselbe erfolgt schon bei Anwendung ganz geringer Mengen von Jod in absolut ätherischen Lösungen. Sie ist unvollständig in der Kälte und bei kurzer Dauer der Einwirkung des Jods, vollständig bei $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen der Lösung im Wasserbade und langsamen Verdunstenlassen des Aethers.

Diese Umwandlungsart lieferte die beste Ausbeute an hochschmelzender Base.

Zu einer Lösung der Base 85.5° in absolutem Aether wird eine geringe Menge ätherischer Jodlösung gegeben. Die Farbe des Jods verschwindet dabei nicht. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem gelinden Erwärmen lässt man den Aether verdunsten. Der Rückstand stellt eine gelb-

braune, amorphe Masse dar, in welche sich zahlreiche, glitzernde, derbe Krystalle befinden. Durch Anrühren mit kaltem Alkohol erfolgt eine starke, krystallinische Ausscheidung; nach kurzer Zeit ist die ganze Masse erstarrt. Man reinigt durch Absaugen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Unter dem Mikroskop bemerkt man neben den gut ausgebildeten Krystallen der hochschmelzenden Base nur mehr vereinzelt lange Nadeln des Ausgangsmaterials. Die weitere Reinigung erfolgt in früher angegebener Weise. Die Ausbeute an Umlagerungsproduct beträgt ca. 60 pCt.

Wendet man viel Jod an, so erhält man braune, in Aether unlösliche Schmierer, aus welchen kein krystallisirtes Product zu erhalten ist.

3. Umwandlung durch gasförmige Salzsäure.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung der niedrig schmelzenden Base unter Eiskühlung $\frac{1}{4}$ Stunde lang Salzsäuregas, lässt eine Stunde stehen und zersetzt dann das ausgeschiedene Salz durch Soda, so erhält man nach dem Auflösen der ausgefallenen, schmierigen Base in heissem Alkohol eine reichliche Krystallisation von Eckstein'scher Base. Die Ausbeute ist befriedigend.

Bei kürzerer Einwirkung der Salzsäure bleibt viel Ausgangsmaterial unverändert.

4. Umwandlung durch Benzoylirung.

Bei Anwendung der Methode von Schotten-Baumann erhält man neben einer geringen Menge von Benzanilid (Schmp. 163°) zwei Producte, welche sich durch die Krystallform und den Schmelzpunkt deutlich unterscheiden: Die rautenförmigen, im Zustande höchster Reinheit breiten, ausserordentlich dünnen, beiderseitig zugespitzten Tafeln des Benzoylproductes der Eckstein'schen Base vom Schmelzpunkt 218° und kleinere, gerade abgeschnittene Prismen eines Körpers vom Schmelzpunkt 186° , welcher das Benzoylproduct der unveränderten Base darstellt.

Die nach Zugabe der berechneten Menge von Benzoylchlorid erhaltene, getrocknete benzolische Lösung scheidet beim Verdunsten eine reichliche Krystallisation ab. Durch Anreiben mit wenig kaltem Alkohol erhält man eine weisse Masse, welche durch Absaugen und Waschen mit Alkohol gereinigt wird.

Die Trennung der drei Körper geschieht durch fractionirte Krystallisation. Der in Alkohol unlösliche Antheil besteht aus dem Benzoylproducte der Base von Eckstein. Durch öfteres Umkrystallisiren wird dasselbe rein erhalten und besitzt dann den Schmelzpunkt 218° .

Analyse: Ber. für $(C_6H_5N:CHCH_3.C_6H_5N.CO C_6H_5CH.CH_2)$.
 Procente: N 8.18.
 Gef. » » 8.58.

Aus den ersten Mutterlaugen krystallisirt der neue Körper neben einer geringen Menge von Benzanilid aus. Jener ist schwerer löslich als dieses und wird durch öfteres Umkrystallisiren in Form schön ausgebildeter, rechteckiger Tafeln rein erhalten. Der Schmelzpunkt ist 186° .

Analyse: Ber. für $(C_6H_5N:CHCH_3.C_6H_5N.CO C_6H_5CH.CH_2)$.
 Procente: C 8.18, H 80.70, N 6.4.
 Gef. » » 8.09, » 80.88, » 6.73.

Die Umwandlung der niedrig schmelzenden Base hat hier nur theilweise stattgefunden.

Das Auftreten des niedriger schmelzenden Benzoylproductes der neuen Base zeigt, dass die Verschiedenheiten der Eigenschaften beider Körper auch in den Derivaten erhalten bleiben.

Nicht umlagernde Agentien, wie Essigsäureanhydrid, haben auch hier nur Derivate der Base vom Schmelzpunkte 85.5 geliefert.

5. Acetylierung.

Versetzt man die Base in absolut ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, lässt 2 Tage in der Kälte stehen, verdunstet den Aether und das Anhydrid, mischt mit Wasser, löst in Aether, trocknet die Lösung und verdunstet dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man einen amorphen, bernstein-gelben Körper, welcher nicht krystallisirt zu erhalten ist, während das Acetylderivat der hochschmelzenden Basis leicht in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 188° zu gewinnen ist.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5N:CHCH_3.C_6H_5N.COCH_3.CHCH_2)$.
 Procente: C 77.14, H 7.14, N 10.00.
 Gef. » » 77.40, » 7.93, » 10.02.

Der Analyse nach scheint dieser Körper in der That das Acetyl-derivat der Basis vom Schmelzpunkte 85.5° zu sein.

Ausser in der vorstehend beschriebenen Weise gelingt die Darstellung der neueren Base auch noch, wenn man statt freien Anilins dessen Salze anwendet.

1. Salzsäures Anilin und Acetaldehyd.

Zur Vermeidung der Bildung der Schultz'schen Base¹⁾ wurde ein Ueberschuss von Aldehyd vermieden und das Reactionsproduct rasch verarbeitet. Die Condensation erfolgte in wässriger Lösung.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2600; 25, 2072.

Das Reactionsproduct bestand aus $\frac{2}{3}$ Eckstein'scher und $\frac{1}{3}$ neuer Base.

Auch bei Anwendung einer beträchtlichen Menge freier Salzsäure wurde noch letztere, wenn auch in geringerer Menge, gewonnen.

2. Essigsaures Anilin und Acetaldehyd.

Bei Zugabe von Acetaldehyd zu einer mit Wasser verdünnten Lösung von essigsaurem Anilin erfolgt sofort die Ausscheidung einer weissen, schmierigen Masse, welche sich beim Schütteln zu Klumpen zusammenballte. Durch Lösen in Alkohol und Verdunstenlassen erhält man eine Krystallmasse, welche neben Eckstein'scher Base die neue Verbindung in grosser Menge erhält. Es scheint dies die beste Methode zur Darstellung derselben zu sein.

Ein Blausäure anlagerndes Product wurde nicht gefunden.

3. Schwefelsaures Anilin und Acetaldehyd.

Bei Anwendung von wässrigen Lösungen erhält man auch hier beide Isomere, das niedrig schmelzende jedoch in weit geringerer Menge, als bei den früheren Versuchen.

Eine Methode, die labile Base als alleiniges Reactionsproduct zu erhalten, ist noch nicht aufgefunden.

245. R. Anschütz und H. Pauly: Ueber den Abbau des Dioxobernsteinsäureesters zu Oxomalonsäureester und Oxalester durch Abspaltung von Kohlenoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Bei der Darstellung des Dioxobernsteinsäureesters aus dioxyweinsaurem Natrium, Alkohol und gasförmiger Salzsäure erhielten wir nie die theoretische Ausbeute an Ester; stets blieb nach dem Abdestilliren unter stark vermindertem Druck eine syrupöse Masse zurück. Erhitzt man dieselbe höher, so tritt unter Sinken des Thermometers eine Zersetzung ein, und im Destillat findet sich mehr oder weniger Oxomalonsäureester vor, während der Rückstand bei nicht zu weit gegangener Zersetzung nach Oxalester riecht. Unter vielleicht 20 Darstellungen trat zweimal diese Zersetzung, die sich stets gegen das Ende der Destillation bemerklich macht, schon am Anfang derselben ein und statt Dioxobernsteinsäureester wurde und zwar in ansehnlicher Menge nur Oxomalonsäureester erhalten, dessen Auftreten offenbar auf eine Zersetzung zunächst entstandenen Dioxobernsteinsäure-