

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-

esters zurückzuführen war. Wir stellten daher eine ganze Reihe von Versuchen unter Anwendung von reinem Dioxobernsteinsäureester an, um die geeignetsten Bedingungen zur Umwandlung in den auf anderem Wege immerhin umständlich erhältlichen Oxomalonsäureester zu ermitteln.

Am glattesten verlief die Zersetzung, als wir 25 g reinen Dioxobernsteinsäureester mit 5 ccm des durch Erhitzen zersetzten, schwarzbraunen, theerigen Rückstandes einer anderen Darstellung versetzten und unter 12 mm Druck in einem 125° warmen Paraffinbad langsam erhitzen. Im Gegensatz zu der dunkelgelben Farbe des Dioxobernsteinsäureesters zeigte das Destillat eine blass grünlichgelbe Farbe. Bei der Rectification wurden 18 g reiner Oxomalonsäureester, bei 92–94° unter 12 mm destillierend, erhalten und Spuren von Oxalester.

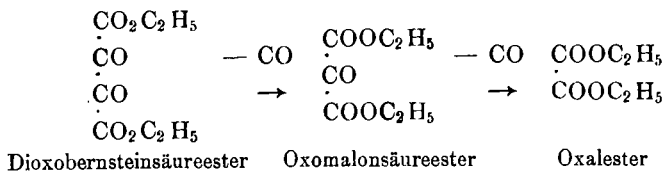
Weniger befriedigend verliefen die Versuche, reinen Dioxobernsteinsäureester durch Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck zu zersetzen. Je 10 g Dioxobernsteinsäureester wurden 2–3 Stunden im Metallbad auf 280–290° erhitzt. Der orangefarbene Ester färbte sich bald dunkel und es begann eine ruhige Gasentwicklung. Ausser einem stechend riechenden Gase spaltete sich Kohlenoxyd in grosser Menge ab, das mit blassbläulicher Flamme verbrennend, Kohlendioxyd lieferte und aus Palladiumchlorür metallisches Palladium abschied. Das Destillat bestand aus 5 g eines Gemisches von Oxomalonsäureester mit wenig Oxalester. Der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit E. Parlato entdeckte Oxomalonsäureester<sup>1)</sup> ist gekennzeichnet durch den Uebergang in den bei 57° schmelzenden von Conrad und Brückner beschriebenen Mesoxalsäureester oder Dioxyomalonsäureester<sup>2)</sup>, der beim Erhitzen auf 40° Wasser abspaltet, um sich in den Oxomalonsäureester zurückzuverwandeln.

Das Auftreten von Oxalester bei der Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters war offenbar auf einen Zerfall des zunächst entstandenen Oxomalonsäureesters zurückzuführen. Der wiederholt ausgeführte Versuch mit reinem Oxomalonsäureester bewies diese Annahme. Beim Erhitzen von je 10 g Oxomalonsäureester auf 180° begann eine ruhige Kohlenoxydentwicklung, nach deren Beendigung unter 12 mm Druck 4–5 g fast reiner Oxalester überdestillirte. Etwa die Hälfte des Oxomalonsäureesters hatte sich in eine dunkel gefärbte theerartige Masse verwandelt.

Am Schlusse einer von dem einen von uns in Gemeinschaft mit E. Parlato veröffentlichten Mittheilung waren Dioxobernsteinsäureester, Oxomalonsäureester und Oxalessigester als die Anfangsglieder einer homologen Reihe von Substanzen aufgefasst, bei denen die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3614.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3000.

Carbonylgruppe die Homologie bedingt. Die vorliegende Abhandlung enthält den Abbau dieser Reihe durch Abspaltung von Kohlenoxyd in der Hitze:



Ob bei diesen Reactionen die mit Oxäthyl verbundene Carbonylgruppe oder eine mittelständige Carbonylgruppe austritt, müssen weitere Versuche zeigen. Auf den ersten Blick scheint das letztere das Wahrscheinlichere zu sein, aber wenn man sich daran erinnert, dass man unter geeigneten Bedingungen aus Oxalester Kohlenoxyd abspalten und Kohlensäureester gewinnen kann, so regen sich Zweifel, die sich wohl experimentell lösen lassen.

Uebrigens sind Oxomalonsäureester und Oxalester nicht die einzigen fassbaren, bei der Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters durch Hitze entstehenden Producte. So lässt sich noch ein unter 13 mm Druck bei 155—160° siedender, dickflüssiger, farbloser Ester herausarbeiten, der eine feste, in Alkohol schwer lösliche Säure liefert, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Aehnliche Erscheinungen, wie die oben beschriebenen beobachtete W. Wislicenus<sup>1)</sup> bei der Destillation von Oxalessigester und verwandten Verbindungen unter gewöhnlichem Druck.

#### 246. S. Surawicz: Zur Kenntniss der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Landolt.)

Es ist bereits lange bekannt, dass die Hydratisation mehrere physikalische und chemische Veränderungen herbeiführt. Die wasserhaltigen Verbindungen zeigen stets ein kleineres spec. Gewicht, eine geringere Härte und zersetzen sich durch Säuren verhältnissmässig leichter, als die wasserfreien.<sup>2)</sup> Dass die Krystallwasseraufnahme oder Abgabe mit einer Aenderung der Form des Körpers verknüpft ist, darauf machten zuerst Laurent (1848) und Nordenskjöld (1874) aufmerksam. Die morphologische Verschiedenheit der wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 792.

<sup>2)</sup> Lemberg, Z. d. D. Geolog. Ges. (1885) 1006—1007.