

0.2361 g Sbst : 0.4415 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — 0.2559 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 768 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.6, H 2.4, N 8.4.

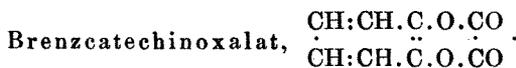
Gef. » 51.0, » 2.7, » 8.3.

Das Product ist identisch mit dem Hauptproduct der Nitrirung von Diphenyloxalat.

**573. C. A. Bischoff und A. von Hedenström:  
Ueber Oxalester zweiwerthiger Phenole, sowie Malonsäure-  
Diphenylester und -Dibenzylester.**

[Mittheilung aus dem synthetischen Laborat. des Polytechnicums zu Riga.]

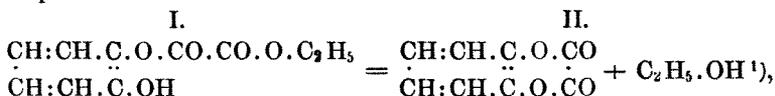
(Eingegangen am 13. October 1902.)



Nachdem Hr. Tröster den Ester weder beim Erhitzen von Oxalsäure und Brenzcatechin für sich, noch nach Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Phosphoroxchlorid erhalten konnte<sup>1)</sup>, wurde Mononatriumbrenzcatechinat dargestellt. Ausbeute aus 3 g Natrium 30 ccm Alkohol und 14.4 g Brenzcatechin: 16 g (ber. 16.7 g); nach der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure (Phenolphthaleïn) war das Salz 97-procentig. Ferner wurde Chloroxalsäureäthylester dargestellt und die Fraction 133—136° (nach dem Chlorgehalt: 99.4-procentig) mit dem Salz unter Zusatz von Benzol (80 g; 20.7 g Ester, 20 g Salz) im Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht. Vom Chlornatrium wurde abfiltrirt und das Salz mit Aether extrahirt; dann wurden beide Lösungsmittel abdestillirt und die vereinigten Rückstände bei 10 mm Druck rectificirt. Bei 98° destillirte Oxalsäurediäthylester (Siedepunkt bei der Rectification unter Luftdruck 186°); die von 110—190° übergegangenen Fractionen erstarrten, und zwar die niedrigeren nach einiger Zeit, die höheren sofort im Kühlrohr. Aus Ersteren wurde Brenzcatechin, Schmp. 104°, aus den Letzteren ein bei 185° schmelzender Körper isolirt. Der Letztere wurde auch erhalten, als bei einer Wiederholung des Versuches die Benzollösung auf dem Wasserbade vom Benzol befreit wurde. Dabei hinterblieb eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse, die mit kaltem Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung, die sich also schon beim Kochen in Benzollösung, nicht erst bei der Destillation

<sup>1)</sup> Auch Oxalsäurediäthylester reagirt nicht mit den drei Dioxybenzolen: R. Meyer und A. Seeliger, diese Berichte 29, 2644 [1896].

im Vacuum gebildet hatte, ist nicht Aethylbrenzcatechin-oxalat (I), sondern das oben formulirte Oxalat (II), d. h. ein Ringkörper.



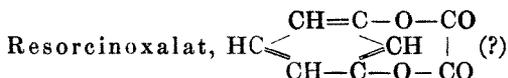
Sie stellt sternförmig gruppirte Nadeln dar; Schmp. 185°; in kaltem Wasser unlöslich; Eisenchloridfärbung trat ein, wenn der Körper mit Wasser gekocht war. In Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich, ist die Substanz auch in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und besonders in Ligroin schwer löslich.

Dasselbe Oxalat wurde erhalten, als 1.1 g Brenzcatechin und 2.42 g Diphenyloxalat im Metallbade erhitzt wurden. Die Phenolabspaltung begann bei 200—210° (Bad), und von 178—193° (Dampf) destillirten (Bad 205—250°) 1.81 g farbloses, krystallinisches, in Natronlauge vollständig lösliches Phenol über (ber. 1.88 g). Der Rückstand wurde im luftverdünnten Raume, zuletzt über freier Flamme, destillirt. Es gingen 0.93 g über; der dunkle Rückstand betrug 0.73 g; mithin Verlust nur 0.05 g. Es war also keine Gasabspaltung eingetreten. Bequemer als durch Ueberdestilliren kann man das Brenzcatechinoxalat nach dieser Methode erhalten, wenn man den nach dem Abdestilliren des Phenols bleibenden Rückstand (6.6 statt 7 g aus 10 g Ester und 4.5 g Brenzcatechin) mit Aether anreibt und das Ungelöste aus Benzol umkrystallisirt.

0.1445 g Sbst.: 0.310 g CO<sub>2</sub>, 0.0324 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.5, H 2.5.

Gef. » 58.5, » 2.6.



Hr. Kaminsky konnte aus Oxalsäure und Resorcin allein kein Einwirkungsproduct erhalten; bei Zugabe von Phosphorpentoxyd entstand ein rothes, zersetztes Product; auch Essigsäureanhydrid und Phosphoroxchlorid gaben nicht das gewünschte Resultat. Als Chloroxalsäureäthylester, Sdp. 133—136° (99-procentig nach der Chlorbestimmung) mit Mononatriumresorcinat (99-procentig nach der Titration mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Salzsäure) in Benzol bis zur neutralen Reaction gekocht wurden, ergab sich ein Oel, das im Vacuum rectificirt wurde. Die Hauptmenge ging nach mehrmaliger Destillation von 188—191°

<sup>1)</sup> Dieser Alkohol verwandelt dann einen Theil des Chloroxalesters in Diäthyloxalat.

(Sdp. 189°) bei 16 mm Druck über. Die Analyse aber stimmte weder auf den obigen neutralen Oxalester (I) noch auf das Resorcinäthyl-oxalat  $C_2H_5O.CO.CO.O.C_6H_4.OH$  (II), sondern eher auf einen Ester  $C_2H_5O.CO.CO.O.C_6H_4.O.C_2H_5$  (III).

0.1460 g Sbst.: 0.3195 g  $CO_2$ , 0.0736 g  $H_2O$ . — 0.1682 g Sbst.: 0.3663 g  $CO_2$ , 0.0818 g  $H_2O$ .

I. $C_8H_4O_4$ .	Ber. C 58.50,	H 2.50.
II. $C_{10}H_{10}O_5$ .	» » 57.14,	» 4.80.
III. $C_{12}H_{14}O_5$ .	» » 60.50,	» 5.90.
	Gef. » 59.70, 59.40,	» 5.60, 5.40.

Das neutrale Resorcinoxalat wurde schliesslich aus 1.1 g Resorcin und 2.42 g Oxalsäurediphenylester durch Erhitzen im Metallbade erhalten. Phenol: erhalten 0.84 g, ber. 0.94 g für 1 Mol. bei 255° Badtemperatur. Der Rückstand gab, unter 25—30 mm Druck auf 246° erhitzt, noch 0.76 g Phenol, in Summa 1.6 g (ber. für 2 Mol. 1.88 g). Bei einer Wiederholung gingen 0.84 g Phenol bei 250° (Bad) über, der Rest (in Summa 1.73 g) bei 320° (Bad) unter Luftdruck. — Das Resorcinoxalat konnte nicht durch Ueberdestilliren im Vacuum isolirt werden. Das Destillat (168—170° bei 14 mm Druck, Bad 260°) enthielt Resorcin, Oxalsäurediphenylester und geringe Mengen vom Schmp. 185—200°. Der Rückstand dagegen, der bei 290° Badtemperatur zu sublimiren begann, gab nach dem Auskochen mit Aceton ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver vom Schmp. 260°, das wegen seiner Unlöslichkeit in den verschiedensten Solventien wohl eine polymere Form des Resorcinoxalats darstellt.

0.1818 g Sbst.: 0.3886 g  $CO_2$ , 0.0467  $H_2O$ .

$C_8H_4O_4$ .	Ber. C 58.5,	H 2.5.
	Gef. » 58.3,	» 2.9.

Hydrochinonäthyl-oxalat,  $HO.C_6H_4.O.CO.CO.O.C_2H_5$ .

Hr. Schmerling konnte das unten beschriebene Hydrochinon-oxalat weder aus Oxalsäure und Hydrochinon allein, noch mit Hülfe von Phosphoroxchlorid, Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid oder Chlorzink gewinnen. Auch der oben formulierte, gemischte Ester geht bei der Destillation nicht unter Alkoholabspaltung in das Hydrochinonoxalat über. Zur Darstellung des Hydrochinonäthyl-oxalats wurden 20 g Mononatriumhydrochinonat (98-procentig nach dem Trocknen bei 130° im Vacuum), 20.8 g (1 Mol.) Aethyl-oxalsäurechlorid (98-procentig nach der Chlorbestimmung) und 80 g Benzol auf dem Wasserbade gemischt, anfangs gekühlt und dann eine Stunde bis zur neutralen Reaction gekocht. Vom Chlornatrium wurde abfiltrirt und Letzteres mit Aether ausgekocht. Das nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel Hinterbliebene wurde vereinigt und im Vacuum destillirt. Es ergab sich in den Vorläufen Oxalsäurediäthylester, in den hoch-

siedenden (220° bei 30 mm Druck) Fractionen erschienen Krystalle. Beim Behandeln mit Chloroform blieb Hydrochinon, Schmp. 169°, ungelöst. Die Chloroformlösung gab sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 110—111°, die zur Analyse mehrfach aus Benzol umkrystallisirt wurden. Dieses Hydrochinonäthyloxalat ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Alkohol und Chloroform, schwieriger in Benzol, Toluol und Xylol und sehr schwer löslich in Ligroin. Wasser löst in der Wärme unter Verseifung.

0.180 g Sbst.: 0.3777 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.2837 g Sbst.: 0.5933 g CO<sub>2</sub>, 0.1226 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.1, H 4.8.  
Gef. » 57.2, 57.1, » 4.9, 4.8.

Zur Darstellung des

Hydrochinonoxalats,  $\begin{matrix} \text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{.O.CO} \\ \text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{.O.CO} \end{matrix}$  (?)

wurden 1.1 g Hydrochinon und 2.42 g Diphenyloxalat im Metallbade erhitzt. Die Phenolabspaltung begann erst bei 220—230° (Bad 240—245°). Es destillirten (Sdp. 187—192°; Bad 245—250°) an der Luft 1.18 g, dann (Bad 230—245°) unter 18 mm Druck von 88—95° noch 0.41 g Phenol über, in Summa 1.59 g (ber. für 2 Mol. 1.88 g). Das Phenol krystallisirte in der Kälte und löste sich klar in Natronlauge. Der Rückstand betrug 1.91 g (mithin Verlust nur 0.02 g); er stellte eine feste, weisse Masse dar, die mit Aceton ausgekocht und, da sie sich in allen Lösungsmitteln als unlöslich erwies, wohl als ein Polymeres der einfachen Formel anzusehen ist. Der Schmelzpunkt des bei 130° getrockneten Präparates lag oberhalb 280°.

0.1784 g Sbst.: 0.3790 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.5, H 2.5.  
Gef. » 58.0, » 2.9.

Malonsäurediphenylester, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Aus Malonsäure, Phenol und Thionylchlorid entsteht der Ester nicht, da nur die beiden letzteren Verbindungen auf einander wirken. Es wurde daher Malonylchlorid<sup>1)</sup> dargestellt und die Fraction 50—70° bei 20 mm Druck verwendet; 4 g derselben und 5 g Phenol wurden gemischt (Wärmebindung), dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen; das ausgefallene Oel wurde allmählich, besonders beim Reiben fest. Ausbeute: 5.3 g. Aus Alkohol krystallisirten farblose Nadeln vom Schmp. 50°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Ligroin leicht,

<sup>1)</sup> V. Ager, diese Berichte 24, 322 (Ref.) [1891].

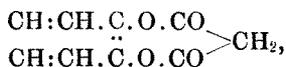
in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren. Sdp. 210° unter Zersetzung bei 15 mm Druck.

0.1508 g Sbst.: 0.2886 g CO<sub>2</sub>, 0.0653 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.3, H 4.7.

Gef. » 70.3, » 4.8.

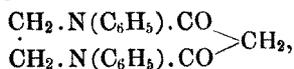
2.0 g Ester und 0.86 g Brenzcatechin wurden im Metallbade erhitzt. Bei 225° (Bad) begann Phenol zu siedeln. Bei 250° (Bad) destillirten 0.99 g reines Phenol (Sdp. 180—190°) über, von 260—270° noch 0.62 g (Sdp. 187—195°); in Letzterem waren sehr wenig Brenzcatechin und Spuren Malondiphenylester enthalten. Es war mithin die 2 Mol. (1.47 g) entsprechende Menge Phenol abgespalten. Beim Versuch, den bräunlichen Destillationsrückstand, der offenbar Brenzcatechinmalonat war, im Vacuum zu destilliren, trat, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Brenzcatechinoxalat, Zersetzung ein. Bei 14 mm Druck und 220—280° Badtemperatur gingen 0.54 g bräunliches Oel (Sdp. 160—170°) über, das Krystalle absetzte; diese erwiesen sich jedoch als Brenzcatechin. Der Rückstand betrug 0.52 g (Verlust etwa 0.19 g) und war verkohlt. Das eine Combination des Sechsringes mit einem Sieben-Ring darstellende Brenzcatechinmalonat:



bleibt also noch zu suchen.

2.56 g Diphenylmalonat und 2.12 g Diphenyläthylendiamin wurden im Metallbade erhitzt. Bei 170° trat Reaction ein, die Masse schäumte und es entwich wenig Kohlensäure. Beim Abdestilliren trat noch einmal Ueberschäumen ein (0.44 g), dann gingen von 172—173° (Bad 250°) ohne Gasentwicklung 0.97 g rasch erstarrendes Phenol, von 170—171° (Bad 260—280°) noch 0.66 g beim Impfen festwerdendes Phenol über, in Summa also 1.63 g (ber. für 2 Mol. 1.88 g). Von letzterem Destillat war ca. 0.1 g in Natronlauge unlöslich, schmolz bei etwa 185—200° und verbrannte mit russender Flamme. Der Destillationsrückstand betrug 2.38 g (Verlust also 0.23 g). Er war eine dunkelgefärbte, harzige Masse, die durch keine Behandlung in feste Form übergang. Es liessen sich nur äusserst geringe Mengen krystallinischer Substanzen auffinden. Es wurde daher bei einer Wiederholung der Reaction versucht, das nach der Abspaltung von Phenol zu erwartende Aethylenmalonyldianilid im Vacuum überzudestilliren. Auch hierbei war der Gasverlust gering (0.07 g aus 1.06 g Base und 1.28 g Ester), das Phenol war normal (0.91 g, ber. 0.94 g) abgespalten, aber das Reactionsproduct ging theilweise (0.91 g) als zähe, fest werdende, braune Masse von 200—225° (Bad 245—300°) über, theilweise (0.45 g) blieb es als schaumige, braune, zersetzte Masse im

Kölbchen. Auch hier ergaben sich also Schwierigkeiten, den Repräsentanten des Sieben-Ringes:



zu isoliren.

Malonsäuredibenzylester,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

20 g Silbermalonat und 15.9 g Benzylchlorid wurden mit 60 ccm Benzol auf dem Wasserbade bis zu eintretender Reaction erwärmt, später noch 3 Stunden gekocht. Vom Chlorsilber wurde abfiltrirt, das Benzol aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt und dann der Rest im Vacuum zweimal rectificirt. Die Fraction 276 — 277° bei 40 mm Druck war ein schwach gelbes, dickliches Oel. Sdp. im Metallbade 234.5° unter Zersetzung bei 14 mm Druck.

0.1676 g Sbst.: 0.4409 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. » 71.8, » 5.7.

Beim Versuch, den Ester durch Erhitzen aus Malonsäure und Benzylalkohol darzustellen, wurde zwar reichliche Wasserabspaltung beobachtet, es trat aber auch, namentlich wenn die Badtemperatur 160° erreichte, Kohlensäureentwicklung ein. Nach einstündigem Erhitzen von je 3 g Säure mit 6.24 g Alkohol auf 130—140° wurden an hochsiedenden Antheilen einmal 0.4 g (220—230° bei 14 mm Druck), das andere Mal 1.1 g (240—245° bei 27 mm Druck) erhalten. Die Ausbeute ist also viel geringer als beim Dibenzylloxalat.

574. R. Anschütz:

**Die Berechnung der Zahl der Klassen mehrwerthiger gesättigter  
Alkohole und ihrer Oxydationsproducte.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

In dem von mir umgearbeiteten Lehrbuch der organischen Chemie von V. v. Richter habe ich der Eintheilung der Fettkörper hauptsächlich die Alkohole und ihre Oxydationsproducte zu Grunde gelegt. Schon in der ersten von mir herausgegebenen Auflage entwickelte ich die Zahl der Klassen, in die die Gruppe der Glykole zerfällt, und die Klassen der denkbaren Oxydationsproducte der Glykole. Bei der vor einiger Zeit erschienenen neuen Auflage sah ich mich veranlasst, die Zahl der von der Theorie vorauszusehenden Klassen