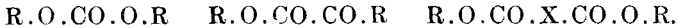


570. C. A. Bischoff und A. von Hedenström:
 Ueber aromatische Ester der Kohlensäure und Oxalsäure.

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

(Eingegangen am 13. October 1902.)

Im Zusammenhang mit den »Studien über Verkettungen«, die der Eine¹⁾ von uns in letzter Zeit auf sauerstoffhaltige Ketten ausge-
 dehnt hat, haben wir eine Gruppe von Reactionen durchgeführt, die
 Vergleichsmaterial erbringen sollte für die Typen



Es handelte sich um die Bildungsweisen, die Beständigkeit und
 Charakteristik von Estern der Kohlen-, Oxal-, Malon-, Glutar-,
 Malein-, Fumar- und Phtal-Säure. Als R wurden in erster
 Linie zum Vergleich herangezogen Phenyl und Benzyl, ferner die
 Homologen des Phenyls, sowie die Naphtyle, Nitrophenyle
 und von zweiwerthigen Phenolen das Breuzcatechin, Resorcin
 und Hydrochinon.

Für die Darstellung der Ester kamen folgende Reactionen in
 Betracht:

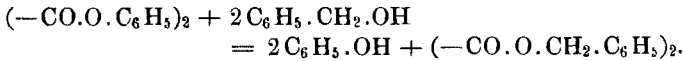
I. Säure und Hydroxykörper. II. Dieselben unter Mitwirkung
 von Phosphor-Oxychlorid oder -Pentoxyd, von Thionylchlorid, von
 Essigsäureanhydrid. III. Silbersalz der Säure und Halogenkörper.
 IV. Säurechlorid und Hydroxykörper. V. Säurechlorid und Natrium-
 hydroxyderivat. VI. Säurediphenylester und Hydroxykörper. Letztere
 Methode, die in mehreren Fällen die einzige war, die zum Ziel führte,
 soll in der Folge kurz als »Verdrängungsmethode«²⁾ bezeichnet
 werden. Wir konnten alle gesuchten Ester erhalten mit Ausnahme
 des Oxalsäuredi-*o*-nitrophenylesters, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot$
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, der nach keiner der sechs Methoden entsteht, aber in
 geringer Menge gebildet wird bei der Nitrirung des Oxalsäurediphe-
 nylesters.

Der Vergleich des Diphenylcarbonates mit dem in der fol-
 genden Abhandlung beschriebenen Diphenyloxalat ergab Folgendes.
 Ersteres wird am bequemsten nach dem Verfahren V, Letzteres nach
 II dargestellt. Ersteres wird beim Erhitzen mit Benzylalkohol ge-

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte **32**, 1748, 1755, 1761, 1940, 1948,
 1953 [1899]; **33**, 925—939, 1249—1277, 1386—1407, 1591—1611, 1668—1692
 [1900]; **34**, 1835—1854, 2057—2069, 2125—2145 [1901].

²⁾ Nach der Niederschrift dieser Abhandlungen erschien eine Studie von
 L. Henry über die Einwirkung der Alkohole auf die Ester (Bull. Acad. roy.
 Belgique 1902, 445—494), in der die Verhältnisse der Fettreihe beleuch-
 tet werden.

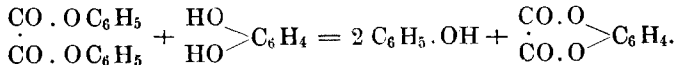
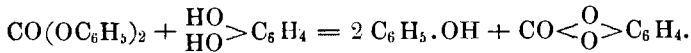
spalten in Wasser, Kohlensäure und Phenylbenzyläther, Letzteres liefert das Dibenzyloxalat unter Abspaltung von Phenol:



Diphenyloxalat kann nicht in den Ester des Benzhydrols (I) verwandelt werden, auch nicht in den des Triphenylcarbinols (II).

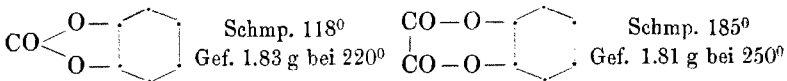


Statt I wurde Benzhydroläther erhalten. Im Falle II scheint eine unbeständige Verbindung (Salz?) zwischen Diphenyloxalat und Triphenylcarbinol zu entstehen, der die Componenten leicht wieder entzogen werden können. Eine Umsetzung tritt nicht ein. Sowohl Diphenyl-Carbonat als -Oxalat reagiren mit den drei Dioxybenzolen:

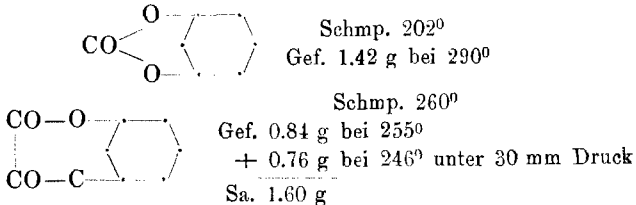


Am glattesten finden diese Umsetzungen beim Brenzcatechin statt:

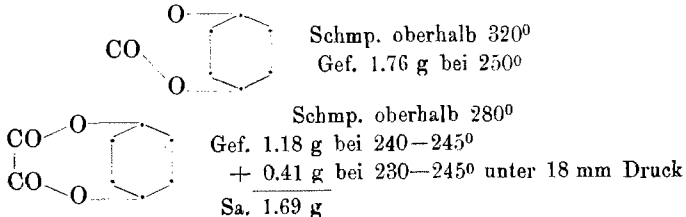
Phenol berechnet 1.88 g:



Resorcinderivate:



Hydrochinonderivate:



Nach dem Verhalten beim Erhitzen (Flüchtigkeit) und gegen Lösungsmittel dürften nur die Brenzcatechinderivate monomolekular sein, die übrigen aber Polymere der gezeichneten Formeln darstellen.

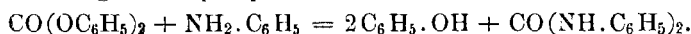
Die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Diphenyl-, sowie der entsprechenden Dibenzyl-Ester sind recht verschieden. Es wurden je $\frac{1}{400}$ Mol. Ester in 20 ccm Aceton gelöst, bei 25° mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge in 97-proc. Alkohol versetzt und nach 5, 10, 15 u. s. w. Minuten je 5 ccm mit $\frac{n}{50}$ -Salzsäure (Indicator: Phenolphthaleïn) zurücktitriert.

	Procente Ester waren verseift nach Minuten							
	5	10	15	20	25	30	35	40
Dibenzylaxalat	100	—	—	—	—	—	—	—
Diphenylaxalat	53	58	60	62	65	66	68	70
Dibenzylcarbonat	12	14	—	17	—	—	—	19
Diphenylcarbonat	7	10	—	20	—	—	—	13

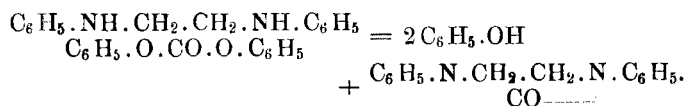
Auf diese Verhältnisse werden wir nach Abschluss unserer Versuche mit den übrigen Estern noch zu sprechen kommen.

Weiterhin haben wir basische organische Verbindungen auf die Ester einwirken lassen.

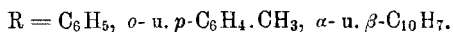
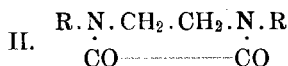
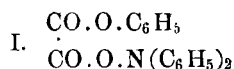
Anilin eliminirt aus Diphenylcarbonat beide Phenylreste unter Bildung von Diphenylharnstoff:



Methylanilin und Diphenylamin reagiren nicht, auch nicht halbseitig, ebensowenig konnte mit Diphenyläthylendiamin die folgende Reaction realisirt werden:



Diphenylaxalat dagegen gab mit Diphenylamin das halbseitige Reactionsproduct I und mit Diaryläthylenaminen die erwarteten α - β -Diacipiperazine II:



Dibenzylaxalat reagirte mit den Aethylenbasen nicht. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, auch die analogen Umsetzungen mit Hydrazobenzol und den Diarylmethylendiaminen zu studiren, und bitten, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Die Umsetzungen des Malonsäurediphenylesters mit den Dioxymethylenen und den angeführten Diaminen führten vorläufig nicht zu definirbaren Producten.

Experimentelles.

Kohlensäurediphenylester, $C_6H_5.O.CO.O.C_6H_5$.

Zur Darstellung wurde die bekannte Umsetzung zwischen Phosgen und Phenol, bezw. zwischen Perchlormethylformiat und Natriumphenolat dahin abgeändert, dass Letzteres fein gepulvert in eine 20-proc. Lösung von Phosgen in Toluol eingetragen, nach vollendeter Reaction das Chlornatrium abfiltrirt, das Toluol abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmp. 78° , Sdp. $167-168^{\circ}$ bei 15 mm Druck (Metallbad: 200°).

Kohlensäuredibenzylester, $C_6H_5.CH_2.O.CO.O.CH_2.C_6H_5$.

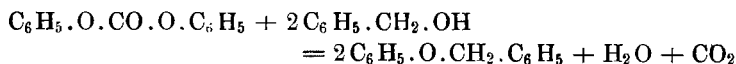
Da dieser bisher unbekannte Ester weder nach dem Patent der Firma Chemische Fabrik von Heyden, Actiengesellschaft¹⁾ — es entsteht danach bekanntlich Benzylchlorid —, noch aus Benzylchlorid und Silbercarbonat, endlich auch nicht in nennenswerther Menge aus Phosgen und Natriumbenzylat in Toluol gewonnen werden konnte, versuchten wir die oben erwähnte »Verdrängungsmethode«. 20 g Kohlensäurediphenylester und 30 g Benzylalkohol (ber. 20.2 g) wurden fünf Stunden am Steigrohr in gelindem Sieden erhalten und dann unter Luftdruck Phenol und überschüssiger Benzylalkohol ($185-210^{\circ}$) abdestillirt. Das bei der Rectification des Rückstandes unter 20 mm Druck von $182-190^{\circ}$, sowie von $190-196^{\circ}$ Uebergegangene erstarrte. Abpressen auf Thon, Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lieferte silberglänzende Blättchen, die sich fettig anfühlten. Nach dem Schmelzpunkt²⁾ 40° (Städel: 39° , Sdp. $286-287^{\circ}$) liegt hier Phenylbenzyläther vor.

0.1383 g Subst.: 0.4249 g CO_2 , 0.0816 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84.8, H 6.5.

Gef. » 84.7, » 6.6.

Durch einen besonderen Versuch wurde die nach der Gleichung:



zu erwartende Kohlensäure nachgewiesen.

Der Kohlensäuredibenzylester wurde schliesslich, allerdings nicht in grosser Ausbeute, gewonnen, als 40 g Benzylalkohol und 95 g einer 20-proc. Toluollösung von Phosgen vermischt wurden. Die Reaction, die bei 70° lebhaft wurde, war nach 15 Minuten langem Kochen am Rückflusskühler beendigt. Das Toluol wurde aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt und der Rückstand (40 g), eine leicht bewegliche, deutlich nach Benzylchlorid riechende Flüssigkeit,

¹⁾ D. R.-P. No. 117346.

²⁾ Ann. d. Chem. **217**, 44 [1883].

bei 5 mm Druck wiederholt rectificirt. Es resultirte schliesslich neben unangegriffenem Benzylalkohol und Benzylchlorid eine farblose, ziemlich bewegliche, chlorfreie Flüssigkeit von schwachem esterartigem Geruch, die nach der Analyse und dem Siedepunkt wohl den gesuchten Ester darstellen muss. Sdp. 203.5° bei 14 mm Druck (Metallbad).

0.1744 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 0.4410 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8.
Gef. » 74.3, 74.9, » 6.1, 6.3.

Umsetzungen von Kohlensäurediphenylester.

I. 1.1 g Brenzcatechin und 2.14 g Ester wurden im Metallbade erhitzt. Als die Schmelze etwa 195° zeigte, begann die Abspaltung von Phenol. Gasentwicklung fand nicht statt. Erhalten 1.83 g Phenolkrystalle (ber. für 2 Mol. 1.88 g). Die Badtemperatur wurde, nachdem das Phenol übergegangen war, von 220° auf 250° gesteigert. Das hierbei resultirende Destillat (1.13 g) wurde fest und lieferte nach dem Waschen mit Alkohol 0.6 g farblose Nadeln vom Schmp. 118°, die das bekannte Brenzcatechincarbonat darstellten. Der Destillationsrückstand betrug 0.15 g, der Verlust mithin nur 0.13 g.

II. 1.1 g Resorcin und 2.14 g Ester lieferten, wie zuvor behandelt, 1.42 g Krystalle vom Siedintervall 195—205° unter Luftdruck (Bad 270—290°), die sich in Natronlauge bis auf Spuren lösten und sich als Phenol erwiesen. Ferner destillirten bei 20 mm Druck 0.71 g von 170—180° (Bad 250—310°), aus denen unzersetzter Kohlensäurediphenylester (Schmp. 76°) und Resorcin (Schmp. ca. 100° statt 118°) isolirt wurden. Der Rückstand, 1.18 g, war zähflüssig und erstarrte zu einer braunen, glasigen Masse. Nach dem Auskochen mit Aceton hinterblieben 0.7 g Pulver vom Schmp. 200°, die durch Umkrystallisiren aus Oxalsäurediäthylester in ein weisses Krystallpulver verwandelt wurden, das nach dem Waschen mit Alkohol bei 130° getrocknet wurde. Das so erhaltene, in den gewöhnlichen Solventien sehr schwer lösliche Resorcincarbonat sintert bei 197° und schmilzt bei 202°. Das von K. Birnbaum und G. Lurie¹⁾ als »Phenylkohlensäureäther« beschriebene rothe, amorphe Resorcinderivat ist mit dem vorliegenden nicht identisch.

0.1382 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₇H₄O₃. Ber. C 61.8, H 2.9.
Gef. » 62.0, » 3.0.

Gasverlust war bei obiger Reaction nicht aufgetreten.

III. 2.2 g Hydrochinon und 4.28 g Ester wurden durch Erhitzen auf 170—180° verflüssigt, sodann 10 Minuten am Steigrohr im

¹⁾ Diese Berichte 14, 1753 [1881].

Sieden erhalten (Bad 300°, Flüssigkeit 250°). Beim Abdestilliren an der Luft gingen 2.63 g (Sdp. 180—190°), unter 11 mm Druck noch 0.53 g bei 90° und 0.31 g vom Sdp. 125° über. Das erstarrende Destillat 3.47 g (ber. für 2 Mol. Phenol 3.76 g) ging bei der Rectification an der Luft ohne einen nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen von 175—183° über. Der Reactionsrückstand, 3.02 g (ber. für neutrales Carbonat 2.72 g) erstarrte sofort zu einer fast farblosen Masse. Durch Auskochen mit Aceton konnte 0.1 g unangegriffenes Diphenylcarbonat entzogen werden. Da der Körper in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich war, begnügten wir uns damit, ihn vor der Analyse mit Phtalsäureäthylester auszukochen. Das Präparat schmilzt erst oberhalb 320° und ist nach der Analyse neutrales Hydrochinoncarbonat:

0.1103 g Sbst.: 0.2497 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

C₇H₄O₃. Ber. C 61.8, H 2.9.
Gef. » 61.7, 61.6, » 3.4, 3.4.

IV. 2.12 g Diphenyläthylendiamin und 2.14 g Ester wurden im Metallbade wie oben zuerst bis 250°, dann auf 300° erhitzt. Das Thermometer im Dampf stieg zuletzt bis 120°. Es destillirte kein Tropfen Phenol über, ebenso kein unangegriffener Ester. Als der Rückstand mit Ligroin ausgekocht wurde, blieben 0.1 g ungelöst (Schmp. ca. 190°, Aethylencarbanilid [?], Schmp. 209°). Der Rest löste sich und liess beim Erkalten ein hellbraunes Oel ausfallen. Die davon abgegossene Ligroinlösung gab 1.7 g kugelig angeordnete Nadeln (Schmp. 55°, Rest bei 67°), die durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol sich in Diphenylcarbonat, Schmp. 78° und Diphenyläthylendiamin, Schmp. ca. 62°, zerlegen liessen. Bei einer Wiederholung der Versuche wurde das Gemisch bei 19 mm Druck erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 210—220° gingen zwischen 176—190° 2.12 g farblose Krystalle, Schmp. 73—75° (Kohlensäurediphenylester) über, dann stieg das Thermometer rasch auf 220° (Bad 240—250°) und bis 228° destillirten 1.91 g farbloses Oel über. Dieses erstarrte zu farblosen, strahlenförmig angeordneten Krystallaggregaten, die sich als die Ausgangsbasis erwiesen. Der Rückstand betrug 0.19 g, also Verlust nur 0.04 g. Aus dem geringen braungefärbten Rückstand liessen sich durch Aceton und Aether Spuren von schuppenförmigen Krystallen vom Schmp. ca. 200° isoliren, die möglicherweise das Aethylencarbanilid darstellen.

V. 3.38 g Diphenylamin und 2.14 g Ester wurden im Metallbade bis 320° erhitzt, ohne dass Reaction eintrat. Erst bei 325° begann das Destilliren, und von 285—295° (Dampf) gingen 1.83 g Diphenylcarbonat, von 295—297° 3.52 g Base mit dem Rest des Esters über. Da der Rückstand nur 0.12 g, der Verlust 0.05 g betrug, war

keine Spur des bei 102—104° schmelzenden Diphenylamidokohlensäurephenylesters, $C_6H_5.O.CO.N(C_6H_5)_2$ ¹⁾ gebildet worden.

VI. 2.14 g Methylanilin und 2.14 g Ester wurden zwei Stunden am Kühler im Sieden erhalten (Thermometer im Dampf 190—195°). Dann wurde abdestillirt: 1.42 g von 190—200°, 0.45 g von 200—220°, 0.27 g von 220—250°, 0.1 g von 250—300°, in Summa 2.24 g, die hauptsächlich sich als unzersetzte Base und etwas Diphenylcarbonat erwiesen. Von 300—310° (Sdp. 305° bei 761 mm Druck) destillirte 1.62 g Ester, Schmp. 76°. Im Kolben blieben noch 0.42 g: Oel und Krystalle (Diphenylcarbonat, Schmp. 78°). Verlust war keiner. Auch hier war also der Methylphenylcarbamidsäurephenylester nicht entstanden. $[(CH_3)(C_6H_5)N.CO.O.C_6H_5]$, Schmp. 58°²⁾.

VII. 1.86 g Anilin und 2.14 g Ester wurden 2 Stunden am Kühler in gelindem Sieden erhalten. Beim Abdestilliren gingen zwischen 180—215° 1.15 g über, die krystallinisch erstarrten. In Natronlauge waren die Krystalle bis auf wenig Flocken löslich (Phenol). Anilin war nach dem Geruch nur in Spuren vorhanden. Das in Natronlauge Unlösliche war Diphenylharnstoff, Schmp. 235°. Die II. Fraction 215—230°, 0.22 g, verhielt sich wie die erste. III. Bis 250°: 0.74 g, schmolz grösstentheils bei 210°, geringe Antheile schon bei etwa 120°. Erstere Antheile gaben beim Umkrystallisiren aus Alkohol Diphenylharnstoff, ebenso der 1.66 g betragende Destillationsrückstand. Geruch nach Phenylcyanat trat nicht auf, es scheint also (neben Diphenylharnstoff) kein Phenylcarbaminsäurephenylester³⁾ entstanden zu sein.

571. C. A. Bischoff und A. von Hedenström: Umsetzungen des Diphenyloxalates.

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

(Eingegangen am 13. October 1902.)

Oxalsäurediphenylester, $C_6H_5.O.CO.CO.O.C_6H_5$.

Nach Nencki⁴⁾ dargestellt, schmolz der Ester nicht, wie dieser Forscher angiebt, bei 130° unter theilweiser Zersetzung, sondern bei 136°; er ging unter Luftdruck fast ohne Zersetzung bei 320—325° und bei 15 mm zwischen 190—191° (Metallbad: 205°) unzersetzt über.

¹⁾ Lellmann und Bonhöffer, Diese Berichte **20**, 2122 [1887].

²⁾ Lellmann und Benz, Diese Berichte **24**, 2108 [1891].

³⁾ Vergl. H. Eckenroth, Diese Berichte **18**, 516 [1885].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **25**, 282 [1882].