

keine Spur des bei $102-104^{\circ}$ 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 $190-195^{\circ}$). Dann wurde abdestillirt: 1.42 g von $190-200^{\circ}$, 0.45 g von $200-220^{\circ}$, 0.27 g von $220-250^{\circ}$, 0.1 g von $250-300^{\circ}$, in Summa 2.24 g, die hauptsächlich sich als unzersetzte Base und etwas Diphenylcarbonat erwiesen. Von $300-310^{\circ}$ (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 $180-215^{\circ}$ 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 $215-230^{\circ}$, 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 $320-325^{\circ}$ und bei 15 mm zwischen $190-191^{\circ}$ (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].

Zur Nitrirung trug Hr. Kwiatkowski 3 g Ester portionenweise in überschüssige (10—15 g) rothe rauchende Salpetersäure (1.5 spec. Gewicht) ein. Es fand jedesmal beim Umschütteln Lösung des Esters statt und gleich darauf Ausscheidung des neugebildeten Nitroproductes. Der Rest wurde durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden. Nach dem Trocknen wurde der Körper aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Nach der Analyse liegt ein Dinitrodiphenyloxalat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, vor.

0.1304 g Subst.: 9.8 ccm N (24.5°, 767.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. N 8.4. Gef. N 8.5.

Der Körper stellt ein gelblich weisses Krystallpulver dar, Schmp. 252° unter theilweiser Zersetzung. In den gebräuchlichen Solventien unlöslich, löst er sich auch in Nitrobenzol nur schwer. Um die Stellung der Nitrogruppen aufzuklären, wurde der Ester mit Natronlauge verseift. Es hatten nämlich Vorversuche ergeben, dass ein Gemisch von *m*- und *p*-Nitrophenol sich am besten trennen lässt durch die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze in Wasser: *para*- ist schwerer, *meta*- leichter löslich. 10 g Dinitrophenyloxalat wurden mit 5 g Aetznatron (gelöst in 50 ccm Wasser) erwärmt. Es trat sofort Lösung ein. Nach Salzsäurezusatz wurde ausgeäthert und der krystallinische Aetherrückstand, 7.7 g (ber. 8.37), mit Wasserdampf destillirt: 0.25 g *o*-Nitrophenol, Schmp. 45°, wurden gewonnen. Der Rückstand gab, in drei Fractionen zerlegt, nur *p*-Nitrophenol (in Summa 7.1 g), Schmp. 114°. Dasselbe wurde noch in das Natriumsalz verwandelt und Letzteres aus Wasser fractionirt krystallisirt. Alle Antheile lieferten ausschliesslich wieder *p*-Nitrophenol.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Oxalsäurediäthylester liess sich als schwer löslicher Antheil das Di-*p*-nitrophenyloxalat isoliren: sternförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 258° (Zersetzung), identisch mit dem später zu beschreibenden Product aus *p*-Nitrophenol und Diphenyloxalat.

Umsetzungen von Diphenyloxalat mit Diaryläthylen-diaminen.

I. 2.12 g Diphenyläthyldiamin und 2.42 g Ester reagirten bei 125° (Bad 160°) lebhaft unter Schäumen. Nach Beendigung der Reaction gingen von 171—176° (Bad 240—250°) 1.32 g, von 177—184° (Bad 256—280°) 0.29 g, im Ganzen also 1.51 g (ber. 1.88 g) Phenol in Krystallen über, das sich bis auf eine geringe Opalescenz glatt in Natronlauge löste. Der Rückstand betrug 2.7 g (der Verlust 0.33 g); aus ihm wurde durch Anreiben mit Aether das Klebrige entfernt und das zurückbleibende farblose Pulver aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltenen silberglänzenden Krystalle schmolzen bei

258° und erwiesen sich als identisch mit dem früher¹⁾ beschriebenen Diphenyl- α,β -diacipiperazin. Dieses siedet unter 12 mm Druck bei 325° (Metallbad oberhalb 360°, bis 360° ging nichts über).

II. 2.4 g Di-*o*-tolyläthylendiamin und 2.42 g Ester reagierten bei 130—140° weit weniger heftig als vorige Base. Es traten Spuren von Kohlenoxyd und Isonitrilgeruch auf. Von 170—176° (Bad 240—250°) gingen 1.17, von 180—185° (Bad 260—280°) noch 0.4, im Ganzen also 1.57 g (ber. 1.88) Phenol über. Dasselbe erstarrte und löste sich bis auf geringe Flocken (0.02 g) in Natronlauge. Der Rückstand, 3.18 g (ber. 3.25), war ein braun gefärbtes Glas. Da die Aufarbeitung Harze und Oele ergab, wurde der Versuch wiederholt und dabei zunächst an der Luft die Badtemperatur nur bis 240° gesteigert, dann im Vacuum der Rest des Phenols abdestillirt. Der auch hier dunkelbraun gefärbte, glasartige Rückstand (3.27 g) wurde in kochenden Benzol gelöst. Beim Erkalten und Stehenlassen schieden sich kleine Tafeln vom Schmp. 184° aus, die identisch waren mit dem früher beschriebenen Di-*o*-tolyl- α,β -diacipiperazin²⁾.

III. 2.4 g Di-*p*-tolyläthylendiamin reagierten unter mässigem Sieden mit 2.42 g Ester bei 160—170°. Es trat weder Gas noch Isonitrilgeruch auf. Erhalten 1.52 g Phenol, Sdp. 170—185° (Bad 240—280°); Rückstand: 3.28 g (Verlust 0.02 g), sofort zu bräunlichen Krystallen erstarrend. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wurde das Di-*p*-tolyl- α,β -diacipiperazin³⁾ in silberglänzenden Nadeln, Schmp. 263° erhalten.

IV. 3.12 g Di- α -naphtyläthylendiamin und 2.42 g Ester geriethen bei 170—175° in mässiges Sieden. Neben sehr geringen Mengen Kohlenoxyd (Gesamtverlust: 0.26 g) gingen 1.58 g Phenol, Sdp. 170—185° (Bad 240—280°), über, das sofort krystallisirte und in Natronlauge bis auf eine geringe Menge Flocken löslich war. Der Rückstand, 3.8 g, stellte eine schwarze, pechartige Masse dar, deren Aufarbeitung unerquicklich war. Es wurde daher bei einer Wiederholung des Versuches kürzere Zeit und nur bei 260° erhitzt. Der auch hier dunkelgefärbte Rückstand lieferte nach dem Auskochen mit Benzol ein braungelbes Pulver vom Schmp. ca. 260°, das durch Umkrystallisiren aus Eisessig in silberglänzende Tafeln überging. Letztere, Schmp. 280°, wurden mit dem Di- α -naphtyl- α,β -diacipiperazin⁴⁾ identificirt.

V. 3.12 g Di- β -naphtyläthylendiamin und 2.42 g Ester schäumten auf, als das Bad 200° erreicht hatte. Die Schmelze wurde dabei wieder fest, und es entwickelte sich wenig Kohlenoxyd (Gesamtverlust 0.4 g). An Phenol destillirten 1.43 g von 170—174°

¹⁾ Diese Berichte **22**, 1805 [1889]. ²⁾ Diese Berichte **22**, 1805 [1889].

³⁾ Diese Berichte **23**, 2037 [1890]. ⁴⁾ Diese Berichte **25**, 2948 [1892].

(Bad 230—240°) und 0.2 g von 170—175° (Bad 260—280°) über. Der feste Rückstand, 2.51 g, aus Nitrobenzol umkrystallisirt, lieferte das Di- β -naphthyl- α,β -diacipiperazin¹⁾

Diphenyloxalat und Diphenylamin.

3.38 g Base und 2.42 g Ester wurden im Metallbade erhitzt. Als das Bad 270° erreicht hatte, ging (Dampftemperatur 180°) der erste Tropfen Phenol über. Da die Dampftemperatur fortwährend stieg, wurde zunächst 40 Minuten am Steigrohr auf 280—300° erhitzt, dann wurden 0.85 g (ber. für 1 Mol. 0.94 g), Sdp. 193°, abdestillirt. Dieses Destillat war, bis auf einen sehr geringen Rest Diphenylamin (Schmp. 54°), in Natronlauge glatt löslich. Als die Badtemperatur bis 340° gesteigert wurde, destillirte nichts. Oberhalb 360° (Bad) ging von 285—310° ohne Gasentwicklung Diphenylamin (2.02 g) über. Hierauf wurde evacuirt und bei einer Badtemperatur von 285—310° unter 18 mm Druck von 268—278° 2.66 g rasch erstarrendes Destillat gewonnen. Rückstand: 0.1; Verlust: 0.17 g. Das Destillat wurde mit Aether gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei derbe, breite, farblose Nadeln, Schmp. 129°, erhalten wurden, die in Aceton, Chloroform, Xylol, Toluol sehr leicht, in Benzol, Eisessig, Alkohol leicht, in Aether und Ligroin schwerer löslich waren.

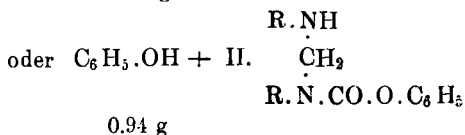
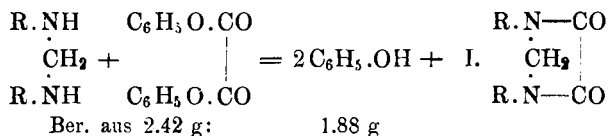
Nach der Analyse liegt hier der Diphenyloxaminsäure-phenylester, $(C_6H_5)_2N.CO.CO.O.C_6H_5$, vor.

0.1583 g Sbst.: 0.4389 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — 0.1405 g Sbst.: 5.9 ccm N (22°, 766 mm.)

$C_{20}H_{15}O_3N$. Ber. C 75.5, H 4.7, N 4.4.

Gef. » 75.6, » 5.2, » 4.8.

Ganz anders scheint die Umsetzung des Diphenyloxalates mit den Basen des Methylendiamintypus zu verlaufen, worüber wir weiter arbeiten. Vorläufig wurden folgende Unterschiede constatirt:



¹⁾ Diese Berichte 25, 2949 [1892].

Gef. beim Erhitzen mit den Basen auf 280°:

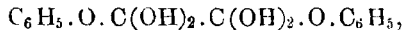
R = Phenyl; *o*-Tolyl; *m*-Tolyl; *p*-Tolyl; *o*-Chlor; *m*-Chlor; *p*-Chlor-Phenyl.
 Phenol = 1.0 g 0.9 g 1.5 g 0.9 g 0.9 g 0.9 g 0.9 g

R = *o*-Anisyl; *p*-Anisyl; *p*-Phenetyl; *o*-Nitro-; *m*-Nitro-; *p*-Nitro-Phenyl.
 Phenol = 0.9 g 0.8 g 0.1 g 0.7 g 0.6 g 0.5 g

Auffallend ist das abweichende Verhalten der *m*-Toluidin- und der *p*-Phenetidin-Base. Bisher haben wir weder Körper obiger Formel I noch der Formel II isoliren können, wohl aber Producte von der Zusammensetzung des Oxanilides und der Oxatoluide. Wir behalten uns weitere Mittheilungen vor.

Oxalsäuredibenzylester, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Während aus wasserfreier Oxalsäure und Phenol der Orthooxal-ester,



entsteht, erhielten wir nach einstündigem Erhitzen von 3 g Säure mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Benzylalkohol auf 100° unter Wasserabspaltung das oben formulierte Dibenzylloxalat. Die Ausbeute betrug über 60 pCt.

Umsetzung von Diphenylloxalat mit Benzylalkohol.

3 g Ester und 5 g Alkohol (ber. 2.7 g) wurden eine Stunde am Steigrohr im gelinden Sieden erhalten, dann das abgespaltene Phenol und der überschüssige Alkohol bei 210° abdestillirt. Der Rückstand erstarrte zu farblosen Krystallen des Oxalsäuredibenzylesters, Schmp. 80–81°, Sdp. 235° bei 14 mm Druck (Metallbad). Bei der Darstellung des Esters nach Beilstein und von Kuhlberg¹⁾ aus Silberoxalat und Benzylchlorid ist es vortheilhaft, Benzol als Verdünnungsmittel zu benutzen. Man hat dann nicht nöthig, den Ester durch Destillation zu reinigen.

Bei der Umsetzung des Dibenzylloxalats (1 Mol.) mit Diphenyläthylendiamin (1 Mol.) trat bei 190–200° (Metallbad) lebhaft Reaction ein. Neben wenig Kohlenoxyd spaltete sich Benzylalkohol ab, aber nicht einmal die einer Molekel (1.08 g) entsprechende Menge (0.78 g vom Sdp. 174–190° bei 260–285° Badtemperatur). Aus dem braunen, schmierigen Rückstand konnte kein Diphenyldiacipiperazin, sondern nur eine sehr geringe Menge eines weissen, bei 155–162° schmelzenden Pulvers gewonnen werden.

Umsetzung von Diphenylloxalat mit Benzhydrol.

2.42 g Ester und 3.68 g Hydrol hatten beim Erhitzen im Metallbad bis 130°: 0.18 g Wasser + Oeltröpfchen + Krystallspuren (Ester);

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 341 [1868].

von 175—190° (Bad zuletzt: 295°): 0.59 g krystallinisches Destillat ergeben. Letzteres war kein Phenol (unlöslich in Natronlauge).

Der rothbraune Rückstand, 4.84 g (Verlust 0.49 g), gab nach dem Behandeln mit Aether, Umkrystallisiren aus Ligroin-Benzol-Mischung noch unzersetzten Oxalester und zähe, ölige, rothbraune Massen. Es wurde daher die Reaction mit den gleichen Mengen im Vacuum wiederholt. Bei 12 mm Druck begann bei 170° (Bad) lebhaftes Kochen, dann destillirten (theils übergerissen) bis 195° (Bad 190—210°) 2.73 g Krystalle, die sich als ein Gemisch von Diphenyloxalat (in Aether schwer löslich) und Benzhydrol (in Aether sehr leicht löslich) erwiesen. Von 195—200° (Bad 220—240°) gingen 0.67 g reines Diphenyloxalat über. Dann stieg das Thermometer rasch auf 250°, und bis 260° (Bad 260—270°) gingen 2.1 g schwach gelb gefärbte, mit etwas Oel durchsetzte Krystalle über. Diese, Schmp. 108°, Sdp. 250—255° bei 12 mm Druck, erwiesensich als Benzhydroläther. Der Rückstand betrug 0.2 g, der Verlust 0.4 g. Da Benzhydrol, analog wie zuvor aus dem Metallbade (200°) unzersetzt von 170—180° bei 20 mm Druck übergeht, so ist die Bildung des Aethers durch den Oxalester veranlasst worden.

Einwirkung von Diphenyloxalat und Triphenylcarbinol.

Als 2.42 g Ester und 5.2 g Carbinol unter Luftdruck allmählich im Metallbade auf 285° (Flüssigkeit 260°) erhitzt wurden, trat weder Gasentwicklung, noch Phenoldestillation ein. Nachdem zuletzt die Badtemperatur bis über 360° gesteigert wurde, gingen nur 0.27 g Wasser, Oel und Krystallspuren (Dampftemperatur zuletzt 195°) über. Auch nach dem Evacuiren ($b = 15$ mm) gingen bei allmählich bis 300° gesteigerter Badtemperatur nur 0.36 g (Dampf: 200—240°) Ester über. Der Rückstand betrug 6.7 g, mithin der Verlust nur 0.2 g. Der krystallinische Rückstand löste sich in Aceton. Nach dem Verdampfen des Acetons hinterblieb eine krystallinisch-ölige Masse, aus welcher durch Behandeln mit Aether Triphenylcarbinol (leicht löslich) und Diphenyloxalat (schwerer löslich) getrennt werden konnten. Da vom Diphenyloxalat (2.42 g) nur etwa 0.36 g überdestillirt werden konnten, muss die Hauptmenge mit dem Triphenylcarbinol eine additionelle Verbindung (Salz ?) eingegangen sein. — Als die gleichen Mengen der Componenten, wie oben, langsam im Oelbade erhitzt wurden, stieg die Temperatur gleichmässig. Es trat Gelbfärbung der Masse ein, und bei 124° war dieselbe grösstentheils flüssig. Bei weiterem Erhitzen überholte die Temperatur der Schmelze die des Bades bei 135°, indem sie auf 140° stieg. Bei 140° (Bad) war die Masse (142—144°) klar geschmolzen. Sie erstarrte bei 130° und schmolz wieder bei 139—140° (Bad 144—145°). Die gelbe Farbe verschwand beim Lösen in Chloroform, ebenso beim Reiben mit Aether. Durch Aether liessen sich auch hier die Componenten trennen.