

572. C. A. Bischoff und A. von Hedenström: Ueber Oxalsäurearylester.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 13. October 1902.)

Oxalsäure*di-o*-Kresylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

4.5 g wasserfreie Oxalsäure, 13 g Phosphoroxchlorid und 10 g *o*-Kresol wurden gemischt und dann am Steigrohr (Chlorcalciumverschluss) im Oelbade erhitzt. Die Reaction begann zwischen 90° und 100° und war, nachdem 2½ Stunden, zuletzt auf 130°, erhitzt worden war, beendet. Die Chlorwasserstoffentwicklung hörte auf. Der Kolbeninhalt wurde in kalten Aether gegossen, die nach dem Verdunsten des Aethers gebildeten Krystalle auf Thon getrocknet und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Der Di-Kresylester stellt glänzende Nadeln vom Schmp. 91° dar, an der Luft ist er unzersetzt destillirbar. Er ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Xylol und Aceton, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin, Eisessig, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Wasser verseift schwer, Natronlauge leicht.

0.2328 g Sbst.: 0.6016 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 71.1, H 5.2.
Gef. » 70.5, » 5.3.

Oxalsäure*di-m*-Kresylester.

Die Darstellung erfolgte wie zuvor. Die Temperatur wurde zuletzt auf 150° gesteigert. Zur Analyse wurde das Präparat aus Benzol umkrystallisirt. Glänzende Nadeln. Schmp. 106°, unzersetzt destillirbar. Die Löslichkeit ist der des vorigen Esters analog.

0.2198 g Sbst.: 0.5722 g CO_2 , 0.1038 g H_2O .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 71.1, H 5.2.
Gef. » 71.0, » 5.1.

Oxalsäure*di-p*-Kresylester.

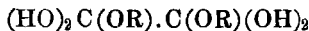
Glänzende Blättchen, Schmp. 149°. Löslichkeit wie zuvor.

0.2484 g Sbst.: 0.6424 g CO_2 , 0.1174 g H_2O .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 71.1, H 5.2.
Gef. » 70.6, » 5.3.

Hr. von Czarnowski, der vorstehende Ester darstellte, versuchte noch nach Analogie der Orthooxalsäurephenylester¹⁾ die Einwirkung von Oxalsäure (4.5 g) auf *o*-Kresol (10 g) in Eisessig. Nachdem

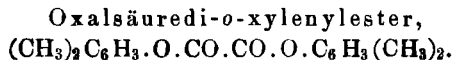
¹⁾ Staub und Smith, diese Berichte 17, 1742 [1884]. Claparède und Smith, Journ. Chem. Soc. 43, 360.

einige Stunden am Steigrohr auf 120° erhitzt worden war, wurde das erkaltete Product auf der Thonplatte vom Eisessig befreit und dann mit Ligroïn ausgekocht. Es blieb reine Oxalsäure zurück, während die Ligroïnlösung nach dem Verdunsten das unveränderte Kresol lieferte. Es war also kein Product des Typus



entstanden. Die Richtigkeit der Beobachtungen der citirten Forscher über das Phenylderivat wurde durch einen besonderen Versuch bestätigt, indem der Orthooxalsäurephenylester ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) vom Schmp. 126—127° erhalten wurde.

Die folgenden sechs Körper wurden von Hrn. Koscialkowski dargestellt.



Die Darstellung war die gleiche, wie oben beim Dikresylester beschrieben, nur wurde das aus dem Aether hinterbleibende Reactionsproduct durch Anreiben mit Eisessig und Trocknen auf der Thonplatte vom anhaftenden Oel befreit. Ausbeute 9.8 g (ber. 14 g) aus 12 g Xylenol. — Kleine, silberglänzende, weisse Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 106°, leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig, gut löslich in heissem Aether, Alkohol und Ligroïn. Kochendes Wasser verseift den Ester langsam.

0.1523 g Sbst.: 0.4049 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 72.5, H 6.1.

Gef. » 72.5, » 6.0.

Der Oxalsäure-di-*m*-xylenylester (Ausbeute 8.5 g aus 12 g Xylenol) stellt, mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 144° dar, leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, löslich in kaltem Aceton, heissem Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Eisessig, schwer löslich in Aether und Alkohol (auch in der Hitze).

0.1415 g Sbst.: 0.3722 g CO_2 , 0.0807 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 72.5, H 6.1.

Gef. » 72.2, » 6.2.

Der Oxalsäure-di-*p*-xylenylester (Ausbeute 8.3 g aus 12 g Xylenol) wurde gleichfalls zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Silberglänzende Nadeln, Schmp. 111°. Kochendes Wasser verseift allmählich. Leicht löslich in fast allen Solventien, schwerer nur in Alkohol.

0.1512 g Sbst.: 0.4032 g CO_2 , 0.0845 g H_2O .

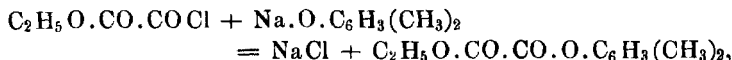
$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 72.5, H 6.1.

Gef. » 72.7, » 6.2.

Versuche, aus 4.5 g Oxalsäure, je 6.2 g der Xylenole und 3.8 g Phosphoroxchlorid die sauren Ester darzustellen, ergaben nach dem Mischen der Reaktionsmasse mit Ligroin in der Hitze einen festen Rückstand von Oxalsäure und eine Lösung, aus der die neutralen Ester auskristallisirten.

Oxalsäure-äthyl-xylenyl-ester, $C_2H_5O.CO.CO.O.C_6H_3(CH_3)_2$.

Das erforderliche Aethyloxalsäurechlorid wurde nach Peratoner und Strazzeri¹⁾, bezw. Anschütz²⁾ dargestellt. Verwendet wurde die Fraction 133–136°, nachdem deren Chlorgehalt bei der Titration sich als richtig erwiesen hatte. Da die Einwirkung der freien Xylenole zwar zur Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure geführt, aber keine einheitlichen Reactionsproducte ergeben hatte, wurde das in 35 g Benzol gelöste Aethyloxalsäurechlorid (10.5 g) mit 11 g Natriumxylenolat³⁾ auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Als Phenolphthalein nicht mehr geröthet wurde, wurde vom Chlornatrium abfiltrirt, das Salz mit Aether ausgekocht und gewogen. Die Titration des Chlorgehaltes zeigte, dass neben Chlornatrium noch ein Verseifungsproduct vorhanden war und die Umsetzung im Sinne der Gleichung:



bei *ortho*- 61, bei *meta*- 55, bei *para*-Xylenolat 58 pCt. betrug.

Die Benzollösung, sowie der Aetherauszug wurden nach dem Abdessilliren der Lösungsmittel auf dem Wasserbade der fractionirten Destillation im Vacuum aus dem Metallbade unterworfen. Es resultirten dabei die drei gesuchten Ester als schwach gelb gefärbte Oele:

I. *ortho*: Sdp. 164.5° bei 10 mm, II. *meta*: Sdp. 159.5° bei 10 mm, III. *para*: Sdp. 156° bei 10 mm Druck, alle im Metallbade, Thermometer ganz im Dampf.

I. 0.2518 g Sbst.: 0.5848 g CO₂, 0.1370 g H₂O. — II. 0.1582 g Sbst.: 0.4394 g CO₂, 0.1066 g H₂O. — III. 0.1309 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.8, H 6.4.
Gef. » I. 64.9, II. 64.7, III. 64.8, » I. 6.2, II. 6.4, III. 6.5.

Versuche, die »*Ortho*-Oxalester« der Xylenole darzustellen, waren ebenso erfolglos wie bei den Kresolen.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 [I], 301 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 254, 20 [1899].

³⁾ Bischoff, diese Berichte 33, 1261 ff. [1900].

Oxalsäure-dicarvacrylester,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7).$

30 g Carvacrol, 15 g Oxalsäure (ber. 9 g) und 20 g Phosphoroxychlorid (ber. 15.2 g) begannen bei 120° (Oelbad) zu reagiren. Nach zweistündigem Erhitzen war die Reaction beendigt. Die dickflüssige Masse wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied. Dasselbe wurde einige Male mit Wasser, dann mit stark verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt, wobei schliesslich ein festes weisses Pulver (15 g) hinterblieb. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erschienen silberglänzende Nadeln vom Schmp. 64°. Aus Ligroin krystallisirt der Körper in Tafeln. In kaltem Wasser ist er nicht löslich, durch heisses wird er verseift. In den gebräuchlichen Solventien ist er schon in der Kälte leicht löslich.

0.1622 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₄. Ber. C 74.5, H 7.4.
 Gef. » 74.6, » 7.4.

Oxalsäure-dithymylester. Nach dem gebräuchlichen Verfahren wurde der Ester nicht erhalten. Es wurden stets beträchtliche Mengen Thymol zurückgewonnen. Um einer Verseifung des erwarteten Esters vorzubeugen, wurde die Reaktionsmasse nicht mit Wasser behandelt, sondern im Vacuum destillirt. Bei der Reaction selbst, die bei 70° begann, wurde durch Zugabe von Benzol dafür gesorgt, dass keine zu weitgehende Zersetzung eintrat. Die Ausbeute war auch so gering: ein grosser Theil des Thymols war nicht in Reaction getreten. Mit Phosphoroxychlorid allein reagirt Thymol nicht. 9 g Oxalsäure, 30 g Thymol, 16 g Phosphoroxychlorid und 60 ccm Benzol wurden so lange gekocht, als noch Salzsäure entwich. Bei der Rectification im Vacuum erwies sich die Fraction 120—150° bei 10 mm Druck als Thymol, Sdp. 218—220°, Schmp. 50°. Aus den Fractionen von 220—250° bei 10 mm Druck wurde bei der wiederholten Destillation noch Thymol gewonnen und schliesslich ein bei 10 mm Druck von 220—240° aufgefangenes, farbloses Oel erhalten, das rasch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt der Oxalsäurethymylester silberglänzende Nadeln dar, die bei 61° schmelzen und in allen Solventien leicht löslich sind. Eine besondere Prüfung auf Phosphor ergab dessen Abwesenheit (Trithymylphosphat: Schmp. 59°¹⁾.

0.3009 g Sbst.: 0.8189 g CO₂, 0.1998 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₄. Ber. C 74.5, H 7.4.
 Gef. » 74.2, » 7.3.

¹⁾ Engelhardt und Latschinow, Zeitschr. Chem. 1869, S. 44.

Oxalsäure-carvacryl-äthylester,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5.$

15 g Chloroxaläthylester (Sdp. 134—136°, Chlorgehalt: 25.7, ber. 25.7 pCt.) und 16.5 g Carvacrol wurden im Oelbade auf 125—135° erhitzt. Als keine Salzsäure mehr entwich, wurde die Reaktionsmasse einige Male bei 10 mm Druck rectificirt. Schliesslich ergab sich folgendes Bild: 130—150°: 4 g (chlorhaltig); 150—160°: 4 g; 160—170°: 1.4 g; 170—180°: 3.2 g; 180—240°: 0.6 g. Der gesuchte Körper, ein schwach gelb gefärbtes Oel, war nach der Analyse in der Fraction 170—180° vorhanden; Sdp. 170° bei 10 mm Druck (Metallbad).
 0.1273 g Sbst.: 0.3139 g CO_2 , 0.0820 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 67.1, H 7.2.

Gef. » 67.2, » 7.2.

Oxalsäure-thymyl-äthylester, $(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5.$

Die wie zuvor durchgeführte Darstellung ergab folgendes Resultat bei 10 mm Druck: 130—170°: 4.2 g (chlorhaltig); 170—180°: 2 g; 180—190°: 1 g; 192°: 3.8 g; 192—210°: 1.5 g; 210—240°: 0.8 g. Der reine Ester, ein schwach gelb gefärbtes Oel, siedet bei 168° unter 10 mm Druck (Metallbad), er war chlorfrei und leicht löslich in Aether und Alkohol.

0.1030 g Sbst.: 0.2534 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 67.1, H 7.2.

Gef. » 67.1, » 7.2.

Auch von Thymol und Carvacrol konnten keine »Ortho-Oxalsäureester« dargestellt werden.

Oxalsäure-di- α -naphthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{O}.\text{C}_{10}\text{H}_7$, konnte auf dem üblichen Wege nicht erhalten werden. Die Umsetzung von Oxalsäure mit Naphtol direct, sowie bei Zusatz von Xylol ergab kein Resultat, bei Verwendung von Phosphoroxychlorid wurden, trotz mehrfach abgeänderter Mengenverhältnisse und Temperaturen, nur Harze bezw. Oele erhalten. In Benzollösung wirkte Phosphorpentoxyd nicht condensirend, das Naphtol wurde zurückerhalten. Auch durch Einwirkung von Naphtol auf Oxalsäurediäthylester konnte der Ester nicht gewonnen werden. Bei der Umsetzung von Oxalsäure mit Naphtol in Eisessig entsteht bekanntlich¹⁾ der »Orthooxalsäuredinaphthylester«, Schmp. 163°, eine Beobachtung, deren Richtigkeit wir bestätigen können. Das oben formulierte Di- α -naphthyloxalat wurde schliesslich erhalten, als 5 g Oxalsäurediphenylester in 6 g α -Naphtol erhitzt wurden. Bei 135° waren beide Componenten geschmolzen, bildeten aber zwei Schichten, die erst bei

¹⁾ Staub und Smith, diese Berichte 17, 1742 [1884].

180° unter schwacher, kurze Zeit währender Gasentwicklung sich vermischten. Es wurde schliesslich noch eine halbe Stunde auf 200° erhitzt, dann die Temperatur des Bades auf 250° gesteigert, wobei Phenol (Dampf Temperatur 170—180°) überdestillirte. Nach einer Stunde fiel das Thermometer im Dampf. Die Reaction war zu Ende. Der erstarrte Rückstand wurde durch Waschen mit Alkohol von geringen Oelmengen befreit und aus Benzol umkrystallisirt. Der Ester schmilzt bei 161°, stellt farblose Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in Ligroin, Benzol, Aether, Alkohol schwer, in Toluol, Xylol, Eisessig und Aceton leicht, in Chloroform sehr leicht löslich sind.

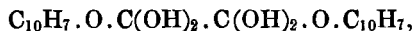
0.2438 g Subst.: 0.6881 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₄. Ber. C 77.2, H 4.1.

Gef. » 77.0, » 4.1.

Oxalsäure-di-β-naphtylester. Phosphoroxychlorid, Oxalsäure und β-Naphtol allein ergaben nur Schmierer. Bei Verdünnung mit Xylol wurde, nachdem die Reaction bei 125° vollendet war, die Lösung von dem am Boden des Kolbens befindlichen rothbraunen Oel und dem festen Körper abfiltrirt. Letzterer erwies sich als Oxalsäure. Aus der Xylollösung schied sich ein krystallinischer Körper ab, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol bei 141—142° schmolz, chlorfrei, aber phosphorhaltig war und sich als β-Dinaphtylphosphinsäure, (C₁₀H₇O)₂PO.OH¹⁾, erwies. Zur genauen Identificirung wurde das Phenylhydrazinsalz (Schmp. 183°) dargestellt.

Derselbe Körper entstand, als 10 g Phosphoroxychlorid, 14.4 g Naphtol und 8.4 g bei 120° getrocknetes Kaliumoxalat 8 Stunden auf 100° erhitzt wurden und die Reactionsmasse in Wasser gegossen wurde. Da Oxalsäure mit β-Naphtol und Eisessig den Orthoester²⁾, Schmp. 167°, ergeben hat, versuchten wir zunächst durch Verwendung von Essigsäureanhydrid den wasserfreien Ester zu bekommen, constatirten aber, dass hierbei das Naphtol unverändert bleibt, während die Oxalsäure zersetzt wird. Aus dem erwähnten Orthoester,



das Wasser abzuspalten, gelang nicht durch Destillation an der Luft (Staub und Smith), auch nicht im Vacuum, weil hierbei der Körper zwischen 150—200° (Metallbad) unzersetzt sublimirte. Auch ein Zusatz von Pentoxyd vor der Destillation führte nicht zu dem gewünschten Ester, ebensowenig Kochen des Orthoesters mit Xylol und Phosphoroxychlorid (es entstand die oben erwähnte Dinaphtolphosphinsäure), noch endlich durch Erhitzen des Orthoesters mit Toluol

¹⁾ Kunz, diese Berichte 27, 2865 [1894].

²⁾ Staub und Smith, diese Berichte 17, 1742 [1884].

und Phosphorpentoxyd. Im letzteren Fall trat neben phosphorhaltigen Körpern β -Naphthol, Schmp. 120° , auf. Schliesslich erhielten wir, nachdem β -Naphthol sich auch mit Oxalsäure-diäthylester nicht umsetzen liess, aus dem Oxalsäurediphenylester den gewünschten Ester: 5 g Ester und 6 g β -Naphthol wurden auf $240-260^{\circ}$ (Metallbad) erhitzt. Phenol (Sdp. $180-185^{\circ}$) destillirte über. Nach einer Stunde war die Reaction beendigt. Die Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, der Rückstand aus Benzol, dann aus Eisessig umkrystallisirt. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde noch Naphthol isolirt. Das Di- β -naphthylloxalat stellt farblose, silberglänzende Nadeln dar; Schmp. 191° ; sehr schwer in Alkohol und Ligroin, schwer in Benzol, leichter in Toluol, Xylol, Aceton, Eisessig, noch leichter in Chloroform löslich.

0.1963 g Stbst.: 0.5552 g CO_2 , 0.0774 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 77.2, H 4.1.

Gef. » 77.2, » 4.4.

Oxalsäure-diguajacylester,
 $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$.

Hr. von Antropoff erhielt bei Verwendung von 5 g Guajacol, 1.8 g Oxalsäure und 4.6 g Phosphoroxychlorid bei 75° Chlorwasserstoffentwicklung, die nach zweistündigem Erhitzen auf $115-120^{\circ}$ vollendet war. Die violette Masse wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene himbeerfarbene Oel wurde nach 48 Stunden halbfest. Anreiben mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Aether führte zu farblosen Krystallen vom Schmp. 98° . Die Ausbeute war auch bei Verwendung grösserer Mengen Material gering. Als 30 g Guajacol, 22 g Säure und 37 g Phosphoroxychlorid 3 Stunden auf 130° erhitzt waren, hörte die Chlorwasserstoffentwicklung auf. Hier konnte aber, neben dem Körper vom Schmp. 98° , noch eine schwerer lösliche, farblose Verbindung beim Anreiben mit Alkohol gewonnen werden, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 127° schmolz. Letzteres Product erwies sich als der gesuchte Ester, ersteres als Tri-guajacylphosphat, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O})_3\text{PO}$.

0.3869 g Stbst.: 0.8494 g CO_2 , 0.1771 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{P}$. Ber. C 60.6, H 5.1.

Gef. » 59.9, » 5.1.

H. Dubois¹⁾ hat dieses Phosphat (Schmp. 98°) aus Guajacolnatrium und Phosphoroxychlorid, St. di Boscograndi²⁾ aus Guajacol und Phosphorpentachlorid erhalten (Schmp. 91°).

¹⁾ Apoth.-Zeit. 9, 952 [1894].

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma 6, II, 33 [1897].

Das Diguajaeyloxalat, Schmp. 127°, stellt silberglänzende Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem Alkohol, Eisessig, Ligroin schwer, in Benzol, Toluol, Xylol, heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind.

0.1912 g Sbst.: 0.4453 g CO₂, 0.0841 g H₂O.
 C₁₆H₁₄O₆. Ber. C 63.6, H 4.7.
 Gef. » 63.5, » 4.9.

Bei der Nitrirung mit 20 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) ging der Körper (5 g) unter Wärmentwicklung in Lösung. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schied sich das anfangs etwas ölige Nitroproduct aus, das aus Nitrobenzol in farblosen, kleinen Nadelchen krystallisirt. Schmp. 225—235°. Kochende Natronlauge verseift den Körper, der in allen gebräuchlichen Solventien unlöslich ist und nach der Analyse ein Dinitroproduct, (NO₂)(CH₃O)C₆H₃.O.CO.CO.O.C₆H₃(OCH₃)(NO₂), darstellt.

0.1486 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 12.3 ccm N (13°, 728 mm).

C₁₆H₁₂O₁₀N₂. Ber. C 49.0, H 3.1, N 7.1.
 Gef. » 49.2, » 3.5, » 7.3.

Oxalsäure-di-nitrophenylester,
 NO₂.C₆H₄.O.CO.CO.O.C₆H₄.NO₂.

Hr. Kwiatkowski konnte das Di-orthoderivat nicht erhalten. Als 4.5 g Oxalsäure, 13.9 g *o*-Nitrophenol und 7.5 g Phosphoroxychlorid auf 115—135° erhitzt wurden, blieb das Phenol intact (Schmp. 45°), die Oxalsäure war zerstört. Bei einer Wiederholung unter Benzolzusatz trat auch nach 4-stündigem Erhitzen keine Reaction ein. Da im *o*-Chlornitrobenzol das Chlor gegen Natronlauge reactionsfähig ist, wurde Kaliumoxalat in Xylolsuspension mit *o*-Chlornitrobenzol drei Stunden gekocht, es trat jedoch keine Reaction ein. Im Gegensatz zu den beiden isomeren Nitrophenolen vermag *o*-Nitrophenol auch nicht, mit Diphenyloxalat sich umzusetzen. Es destillirte unverändert von 190° (Dampf) ab, der Rückstand (Bad: 200—210°) war Diphenyloxalat. Besondere Temperaturmessungen des Bades, der Schmelze und des Dampfes bei einem wiederholten Versuch ergaben gleichmässiges Steigen, sodass also überhaupt keine Einwirkung stattfindet. Schliesslich sei noch erwähnt, dass *o*-Nitrophenol, ebenso wie die Isomeren, keine »*Ortho*-Oxalester« bildete, als die Componenten in Eisessig erhitzt wurden; die Nitrophenole wurden unverändert zurückgewonnen.

m-Dinitrophenyloxalat konnte nicht aus Oxalsäure (4.5 g), *m*-Nitrophenol (6.95 g) und Phosphoroxychlorid (15 g) erhalten wer-

den, als die Chlorwasserstoffentwicklung bei 135° durch 2-stündiges Erwärmen beendet war. Das Reactionsproduct gab einen Theil an Aether ab, der Rest löste sich in Aceton. Aus der Aetherlösung schied sich beim Schütteln mit Wasser ein amorphes Pulver vom Schmp. 180—185° ab. Bei einer Wiederholung wurde die Aetherlösung direct verdunstet und ergab geringe Mengen einer bei 125—127° schmelzenden Substanz. Das in Aether Unlösliche enthielt ebenfalls nur geringe Mengen isolirbarer, aus Chloroform mit dem Schmp. 190—194° sich ausscheidender Körper. Es verlohnte sich nicht, auf diesem Weg den gewünschten Körper zu suchen. Er wurde schliesslich gewonnen, als 5 g Diphenyloxalat und 5.8 g *m*-Nitrophenol im Metallbade erhitzt wurden. Bei 230° Badtemperatur begann das Destilliren von Phenol (Sdp. 170—180°). Die Badtemperatur wurde allmählich auf 260—265° gesteigert. Als das Thermometer im Dampf zu sinken begann, wurde das heisse Reactionsproduct ausgegossen. Es erstarrte sofort, wurde durch Alkohol von anhaftendem Oel befreit, aus siedendem Xylol, in welchem es sehr schwer löslich ist, und zur Analyse aus Oxalsäurediäthylester umkrystallisirt. Die Reaction ist eine recht befriedigende, da ein Controllversuch mit 10 g Diphenyloxalat statt der berechneten 7.8 g Phenol 6 g Destillat ergab, das nur Spuren Nitrophenol aufwies.

Der Ester stellt farblose, glänzende Blättchen (aus Xylol), resp. büschelförmig gruppirte Nadeln (aus Aethyloxalat) vom Schmp. 213° dar, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

0.2504 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.062 g H₂O. — 0.2293 g Sbst.: 16.0 cem N (16°, 768 mm).

C₁₄H₈O₈N₂. Ber. C 50.6, H 2.4, N 8.4.
Gef. » 51.0, » 2.8, » 8.2.

p-Dinitrophenyloxalat konnte aus *p*-Nitrophenol und Oxalsäure weder mittels Phosphoroxychlorid, noch mittels Phosphorperoxyd erhalten werden. Im letzteren Fall wurden nach einstündigem Kochen in Xylol aus der schwarzbraunen Reactionsmasse die Säure und das Nitrophenol zurückgewonnen, im ersten Falle trat zwar Reaction ein, aber der geringen Ausbeute wegen wurde das bei 180—185° schmelzende Reactionsproduct nicht näher untersucht. Als 10 g Diphenyloxalat und 11.6 g Nitrophenol im Metallbade erhitzt wurden, destillirten während 7 Stunden 7.3 g (ber. 7.8 g) Phenol über, das nur wenig Nitrophenol enthielt. Der Destillationsrückstand wurde mit Alkohol gewaschen und aus Oxalsäurediäthylester umkrystallisirt. Das *p*-Dinitrophenyloxalat stellt farblose, büschelförmig gruppirte Nadeln dar, die bei 257° unter geringer Zersetzung schmelzen und in den gewöhnlichen Solventien unlöslich sind.

0.2361 g Sbst : 0.4415 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.2559 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 768 mm).

C₁₄H₈O₈N₂. Ber. C 50.6, H 2.4, N 8.4.

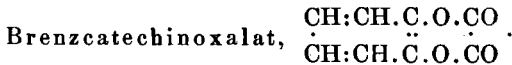
Gef. » 51.0, » 2.7, » 8.3.

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 konnte¹⁾, 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 Chlor-natrium 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

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