

272. Fritz Feigl und Riva Kobiliansky: Über Vorverbindungen bei der Veresterung von Oxalsäure mit Phenolen.

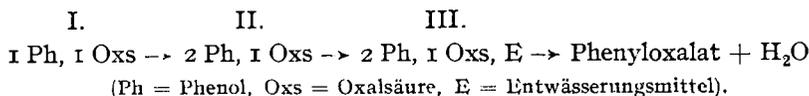
[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut Wien.]

(Eingegangen am 30. Mai 1925.)

Bekanntlich ist bereits in einer beträchtlichen Zahl von Fällen der Nachweis gelungen, daß bei der Umsetzung organischer Verbindungen die eigentliche Reaktion erst an einer sog. „Vorverbindung“¹⁾ ansetzt, d. i. einer Verbindung höherer Ordnung, welche durch Addition der miteinander reagierenden Molekülarten entsteht. Die Kenntnis derartiger Vorverbindungen gewährt nicht nur einen Einblick in den Mechanismus organischer Umsetzungen, sondern erlaubt auch, aus dem Formelbild gewisse Schlüsse auf die Lokalisation von Nebenvalenz-Wirkungen zu ziehen, was für den Ausbau der Koordinationslehre von besonderer Bedeutung ist.

Bei Kondensationsreaktionen verdienen die bisher dargestellten Molekülverbindungen zwischen Oxalsäure und Phenolen schon darum Beachtung, weil sie als Vorverbindungen zu Estern der Oxalsäure in einer vergleichbaren Beziehung zum Veresterungsprozeß auch anderer Carbonsäuren stehen dürften. In der Literatur finden sich von W. Smith und A. Staub²⁾ die Phenyl- und Naphthylester der Orthooxalsäure beschrieben ($C_6H_5O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_6H_5$ und $C_{10}H_7O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_{10}H_7$), die auch eine Formulierung gemäß $2C_6H_5.OH$, $C_2H_2O_4$ und $2C_{10}H_7.OH$, $C_2H_2O_4$ zulassen, wonach sie als Vorverbindungen der normalen Phenyl- und Naphthylester der Oxalsäure gelten könnten³⁾. Die Existenz dieser beiden Verbindungen wurde später von J. Schmidlin und R. Lang⁴⁾ bestritten, nachdem beim Phenol und *m*-Kresol lediglich die Isolierung der Verbindungen $C_6H_5.OH$, $C_2H_2O_4$ und $CH_3.C_6H_4.OH$, $C_2H_2O_4$ möglich war. Weitere Mitteilungen über Molekülverbindungen zwischen Phenolen und Oxalsäure sind nicht aufzufinden, so daß die Verbindungen von Schmidlin und Lang als ein Beweis dafür angesehen werden konnten⁵⁾, daß zwischen Vorverbindungen und Kondensationsprodukten keine stöchiometrische Übereinstimmung herrschen müsse.

Unter der Annahme, daß die Anlagerung des Phenols entsprechend den bisher beschriebenen Additionsverbindungen⁶⁾ mit Äthern, Aldehyden und Ketonen am doppelt gebundenen Sauerstoff der Carbonylgruppen erfolgen dürfte, und bei Berücksichtigung des Umstandes, daß saure Phenylester der Oxalsäure bisher noch nicht aufgefunden wurden, erscheint es jedoch sehr naheliegend, auch das Vorhandensein von Additionsverbindungen vom Typus 2 Phenol, 1 Oxalsäure zu erwarten. Demnach würde sich die Veresterung der Oxalsäure als eine Folge von Umsetzungen darstellen, die über nachstehende Zwischenprodukte verläuft:



¹⁾ G. Reddelien, J. pr. [2] **91**, 220 [1915]. ²⁾ B. **17**, 1740 [1884].

³⁾ s. auch E. Hailer, C. **1910**, I 1039. ⁴⁾ B. **45**, 908 [1912].

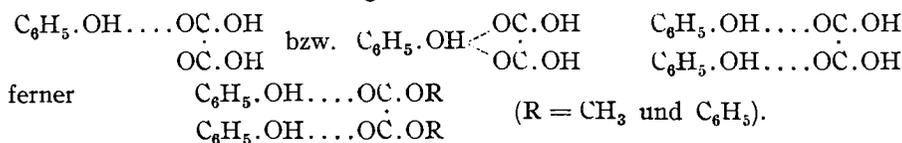
⁵⁾ P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen [1922], S. 256 und 275.

⁶⁾ P. Pfeiffer, loc. cit., S. 253—255.

Wir konnten Verbindungen vom Typus I mit Phenol, *p*-Kresol und Hydrochinon herstellen; bei Phenol, α - und β -Naphthol, sowie *ar*-Tetrahydro- β -naphthol gelingt jedoch auch leicht die Isolierung von Verbindungen, die nach II gebaut sind und die durch Einwirkung von POCl_3 direkt in die betreffenden Ester übergehen. Eine nach III gebaute Additionsverbindung konnten wir noch nicht isolieren.

Die Bindung der Moleküle in den Vorverbindungen dürfte durch Nebenvalenz-Absättigung zwischen den Wasserstoffatomen der Phenole und den doppelt gebundenen Sauerstoffatomen der Oxalsäure erfolgen. Dafür spricht die Unfähigkeit verätheter Phenole (untersucht wurden $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) zur Bildung analoger Additionsverbindungen, sowie der Umstand, daß auch die veresterte Oxalsäure noch Phenol-Moleküle zu binden vermag, was in dieser Arbeit durch die Isolierung folgender Verbindungen bewiesen werden konnte⁷⁾: $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$, $2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$.

Die Konstitutionsverhältnisse der von uns beschriebenen, durchwegs gut krystallisierenden Körper dürften daher in nachstehenden Koordinationsformeln der Phenol-Verbindungen ihren Ausdruck finden:



Daß sich gerade bei Phenolen relativ leicht die Vorverbindungen der Ester isolieren lassen, hängt offenbar mit der leichteren Beweglichkeit und dem ungesättigten Charakter ihrer am Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome zusammen. Diese Besonderheit des phenolischen Wasserstoffes wird verständlich durch die Annahme einer valenzmäßigen Zugehörigkeit des Sauerstoffes zum gesamten Affinitätsfeld der Kohlenstoff-Doppelbindungen der Phenylgruppe. Hydrierte Phenole (Cyclohexanol und *al*-Tetrahydro- β -naphthol) sind zur Bildung beständiger Additionsverbindungen mit Oxalsäure ebenso unfähig, wie Alkohole; die Doppelbindungen in den aromatischen Körpern haben demnach für die Stabilität von Ester-Vorverbindungen im Sinne der vorstehenden Ausführungen eine ausschlaggebende Bedeutung.

Aus den Schmelzpunkten läßt sich keine Gesetzmäßigkeit zwischen den stöchiometrisch gleichgebauten Vorverbindungen und Kondensationsprodukten erkennen; sie verhalten sich nur insofern ähnlich, als ihr Schmelzpunkt stets niedriger ist, als der des höchstschmelzenden Bestandteiles. In den Verbindungen der einwertigen Phenole vom Typus 2 Ph, 1 Oxs steigt der Schmelzpunkt mit der Zahl der Doppelbindungen.

Bei der Betrachtung der Krystallform⁸⁾ erscheint es bemerkenswert, daß Vorverbindung und Kondensationsprodukt nicht dem gleichen System

⁷⁾ Eine Additionsverbindung zwischen je 1 Mol. Hydrochinon und Oxalsäurediäthylester ist bereits von A. Baeyer und V. Villiger, B. **35**, 1210 [1902], beschrieben worden; über Additionsverbindungen zwischen Polyjodiden und Oxalsäurediäthylester siehe auch A. Skrabal und E. Flach, M. **40**, 431 [1920].

⁸⁾ Hr. Prof. Dr. H. Leitneyer hatte die Freundlichkeit, einige der hier beschriebenen Verbindungen krystallographisch zu untersuchen, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

angehören. In der Reihe [1 Ph, 1 Oxs], [2 Ph, 1 Oxs], Diphenyloxalat, Diphenol-Diphenyloxalat krystallisieren die beiden ersten Verbindungen rhombisch, wie die Addenden, der Phenylester der Oxalsäure ist monoklin, wie die wasserhaltige Oxalsäure und durch weitere Addition von Phenol wird die Krystallform wieder rhombisch.

Sämtliche Verbindungen werden durch Wasser in ihre Bestandteile aufgespalten.

Beschreibung der Versuche.

I. Phenol-Oxalsäure, $C_6H_5.OH, C_2H_2O_4$.

Darstellung: In 9.4 g geschmolzenes Phenol ($\frac{1}{10}$ Mol.) wird 9 g entwässerte Oxalsäure ($\frac{1}{10}$ Mol.) eingetragen und 1 Stde. im Schmelzfluß erhalten; die Schmelze in heißem Eisessig gelöst, läßt beim Erkalten weiße, rhombische oder trigonale Krystalle ausfallen, die nach mehrfacher Umkrystallisation aus Eisessig und Trocknen über CaO und $CaCl_2$ den Schmelzpunkt 98° zeigen. In Wasser unter Bildung von Oxalsäure und Phenol löslich. Nach den Analysenwerten ist die Verbindung: $C_6H.OH, C_2H_2O_4$.

Analyse durch maÑanalytische Bestimmung der Oxalsäure und des Phenols: Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde eine gewogene Menge der Molekülverbindung in Wasser gelöst, die Oxalsäure in essigsaurer Lösung als Calciumoxalat ausgefällt, das gut gewaschene Calciumoxalat in H_2SO_4 gelöst und die Oxalsäure mit $n/10$ - $KMnO_4$ -Lösung titriert. Die Phenol-Bestimmung erfolgte nach G. Vortmann⁹⁾ durch Lösung einer besonderen Einwage in NaOH, Zusatz einer gemessenen Menge $n/10$ -Jodlösung und kurzem Erwärmen auf 50° . Das nach Ansäuern vollständig ausgefallte Trijodphenol wird abfiltriert und im Filtrat das unverbrauchte Jod mit $n/10$ - $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.

0.1605 g Sbst. verbr. 17.7 ccm $n/10$ - $KMnO_4$, d. s. 0.0796 g $C_2H_2O_4$.
 $C_6H_5O_5$. Ber. $C_2H_2O_4$ 48.91. Gef. $C_2H_2O_4$ 49.62.

0.1103 g Sbst. verbr. 35.5 ccm $n/10$ -Jodlösung, d. s. 0.0556 g $C_6H_5.OH$.
 $C_6H_5O_5$. Ber. $C_6H_5.OH$ 51.08. Gef. $C_6H_5.OH$ 50.44.

II. Bis-Phenol-Oxalsäure, $2 C_6H_5.OH, C_2H_2O_4$.

Darstellung: In 23 g geschmolzenes Phenol (mehr als $\frac{2}{10}$ Mol.) werden in kleinen Mengen 9 g entwässerte Oxalsäure ($\frac{1}{10}$ Mol.) eingetragen und unter Rückflußkühlung 3 Stdn. im Sieden erhalten. Beim Erkalten erstarrt das Gemenge zu einer krystallinischen Masse, die gepulvert und zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Toluol wiederholt extrahiert wurde. Es hinterbleibt nach Trocknen über $CaCl_2$ und CaO ein krystallinisches Mehl (rhombische Krystalle) vom Schmp. 127° . Ausbeute 95% der Theorie.

Analyse wie sub I angegeben: 0.2409 g Sbst. verbr. 17.5 ccm $n/10$ - $KMnO_4$, d. s. 0.0787 g $C_2H_2O_4$.

$C_{14}H_{14}O_6$. Ber. $C_2H_2O_4$ 32.37. Gef. $C_2H_2O_4$ 32.68.

0.0681 g Sbst. verbr. 29.2 ccm $n/10$ -Jodlösung, d. s. 0.0457 g $C_6H_5.OH$.
 $C_{14}H_{14}O_6$. Ber. $C_6H_5.OH$ 67.63. Gef. $C_6H_5.OH$ 67.19.

III. Diphenyloxalat, $C_6H_5.OOC.COO.C_6H_5$.

Dieser Ester wurde zuerst von M. Nencki¹⁰⁾ durch direkte Entwässerung eines äquimolaren Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit $POCl_3$ und Umkrystallisation des Rohproduktes aus absol. Alkohol hergestellt. Nach dieser Vorschrift sind die Ausbeuten an Ester stets außerordentlich gering (maximal 8—10% d. Th.). Die Krystalle sind keinesfalls rhombisch, sondern monoklin oder triklin.

⁹⁾ B. 23, 2753, [1890].

¹⁰⁾ J. pr. [2] 25, 282 [1882].

Auf folgende Weise gelangt man zu einer 50-proz. Ausbeute: 1 Mol. entwässerte Oxalsäure und 2 Mol. Phenol werden in Pyridin eingetragen und unter Kühlung 2 Mol. POCl_3 hinzugefügt; es tritt sofort eine lebhaftere Reaktion ein, wobei Ströme von HCl entweichen. Nach 2-stdg. Stehen bei 0° wird auf Eis und konz. Salzsäure gegossen, wobei der Ester in ziemlicher Reinheit als weiße, krystallinische Masse ausfällt, die mit Wasser gewaschen, aus absol. Alkohol umkrystallisiert und über H_2SO_4 getrocknet wird. Schmp. 130° wie von Nencki angegeben (die Verbrennungswerte stimmten für die gesuchte Verbindung).

Darstellung des Diphenyloxalats aus der Vorverbindung Bis-Phenol-Oxalsäure.

2 Mol. POCl_3 werden in 25 ccm Pyridin langsam unter Kühlung eingetragen, wobei ein krystallinischer Körper entsteht. Zu diesem wird eine Suspension der Vorverbindung Bis-Phenol-Oxalsäure in Pyridin hinzugefügt und 2 Stdn. unter Eiskühlung stehengelassen. Hierauf wird das Rohprodukt auf Eis und konz. Salzsäure gegossen und aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130° und die Verbrennungswerte bestätigten das Vorliegen des Diphenylesters der Oxalsäure.

Somit ist nachgewiesen, daß sowohl aus den Komponenten (Oxalsäure, Phenol) wie auch aus der Verbindung Bis-Phenol-Oxalsäure derselbe Ester (Diphenyloxalat) entsteht.

IV. Bis-Phenol-Diphenyloxalat, $2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Darstellung: 24.6 g Diphenyloxalat ($1/10$ Mol.) und 20 g Phenol (mehr als $1/5$ Mol.) werden in CCl_4 gelöst und mehrere Stunden unter Rückflußkühlung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich rhombische Krystalle ab, die mit CCl_4 gewaschen und über CaCl_2 und CaO getrocknet wurden. Schmp. 106° . Die Analysenwerte weisen auf die Formel $2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hin.

0.1203 g Sbst.: 0.3194 g CO_2 , 0.0553 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 72.53, H 5.16. Gef. C 72.41, H 5.14.

V. Bis-Phenol-Dimethyloxalat, $2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$.

Darstellung: 11.8 g Dimethyloxalat ($1/10$ Mol.) und 23 g Phenol (mehr als $2/10$ Mol.) werden in CCl_4 gelöst und mehrere Stunden unter Rückflußkühlung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und über CaCl_2 und CaO getrocknet wurden. Schmp. 123° . Die angeführte Zusammensetzung wurde durch die Phenol-Bestimmung nach G. Vortmann (l. c.) bestätigt.

0.1083 g Sbst. verbr. 42.25 ccm $n/10$ -Jodlösung, d. s. 0.0662 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$.

Ber. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ 61.44. Gef. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ 61.14.

VI. Bis-*ar.*-Tetrahydro- β -naphthol-Oxalsäure, $2 \text{C}_{10}\text{H}_{11}\cdot\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Darstellung: In 17 g geschmolzenes *ar.*-Tetrahydro- β -naphthol (mehr als $1/10$ Mol.) werden 4.5 g entwässerte Oxalsäure ($1/20$ Mol.) eingetragen und 2 Stdn. im Schmelzfluß erhalten; die erstarrte Masse wird fein gepulvert und mit Toluol bis zur vollständigen Entfernung des Tetrahydro- β -naphthols digeriert. Nach Trocknen über CaCl_2 und CaO zeigten die rhombischen Krystalle den Schmp. 155° .

Identifizierung durch die Bestimmung der Oxalsäure: 0.1901 g Sbst. verbr. 9.75 ccm $n/10$ - KMnO_4 , d. s. 0.0438 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 23.30. Gef. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 23.08.

Diese Verbindung läßt sich auch durch längeres Erhitzen von 2 Mol. Tetrahydro- β -naphthol und 1 Mol. entwässerte Oxalsäure in Eisessig unter Rückflußkühlung gewinnen, wobei allerdings weniger reine Produkte bei geringerer Ausbeute entstehen.

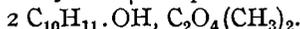
VII. Bis-*ar.*-tetrahydro- β -naphthyloxalat, $C_{10}H_{11}.OOC.COO.C_{10}H_{11}$.

Dieser Ester war bisher unbekannt, seine Darstellung gelingt mit ca. 50% Ausbeute durch Einwirkung von $POCl_3$ auf in Pyridin gelöstes (bzw. suspendiertes) molekulares Gemenge von Tetrahydro- β -naphthol und Oxalsäure nach der (unter III) angeführten Vorschrift. Umkrystallisation aus Eisessig. Monokline Krystalle. Schmp. 149⁰.

0.1303 g Sbst.: 0.3604 g CO_2 , 0.0733 g H_2O .

$C_{22}H_{28}O_4$. Ber. C 75.40, H 6.33. Gef. C 75.43, H 6.29.

VIII. Bis-*ar.*-Tetrahydro- β -naphthol-Dimethyloxalat,

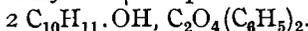


Darstellung: 11.8 g Dimethyloxalat ($1/10$ Mol.) mit 35 g Tetrahydro- β -naphthol (mehr als $2/10$ Mol.) werden in CCl_4 gelöst und mehrere Stunden unter Rückflußkühlung erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die aus heißem CCl_4 umkrystallisiert werden. Nach Trocknen über $CaCl_2$ und CaO zeigen sie den Schmp. 147⁰. Ausbeute sehr gering.

0.1384 g Sbst.: 0.3545 g CO_2 , 0.0897 g H_2O .

$C_{24}H_{30}O_6$. Ber. C 69.53, H 7.30. Gef. C 69.85, H 7.25.

IX. Bis-*ar.*-Tetrahydro- β -naphthol-Diphenyloxalat,



Darstellung genau wie (unter VIII) beschrieben unter Verwendung von 24.6 g Diphenyloxalat ($1/10$ Mol.). Die Ausbeute ist gering. Krystalle vom Schmp. 122⁰.

0.1099 g Sbst.: 0.3064 g CO_2 , 0.0622 g H_2O .

$C_{34}H_{34}O_6$. Ber. C 75.80, H 6.36. Gef. C 76.04, H 6.33.

X. Bis- β -Naphthol-Oxalsäure, $2 C_{10}H_7.OH, C_2H_2O_4$.

Darstellung: 4.5 g entwässerte Oxalsäure ($1/20$ Mol.) und 16 g β -Naphthol (mehr als $1/10$ Mol.) werden in heißem Eisessig gelöst und unter Rückflußkühlung 3 Stdn. im Sieden erhalten. Beim Erkalten fallen Krystalle aus, die mit Toluol gewaschen und über $CaCl_2$ und CaO getrocknet werden. Schmp. 167⁰. Ausbeute nahezu quantitativ. Identifizierung durch Bestimmung der Oxalsäure.

0.3402 g Sbst. verbr. 17.7 ccn $1/10$ - $KMnO_4$, d. s. 0.0796 g $C_2H_2O_4$.

$C_{22}H_{18}O_6$. Ber. $C_2H_2O_4$ 23.51. Gef. $C_2H_2O_4$ 23.41.

XI. Bis- α -Naphthol-Oxalsäure, $2 C_{10}H_7.OH, C_2H_2O_4$.

Darstellung analog X; Ausbeute sehr gering; Schmp. 163⁰ stimmt mit dem von W. Smith und A. Staub (l. c.) angegebenen überein, so daß von einer Analyse abgesehen wurde¹¹⁾.

XII. Di- β -naphthyloxalat, $C_{10}H_7.OOC.COO.C_{10}H_7$.

Darstellung aus der Vorverbindung Bis- β -Naphthol-Oxalsäure nach der (unter III) angegebenen Vorschrift. Nach Umkrystallisieren des Rohpro-

¹¹⁾ Die Herstellung der Verbindungen X und XI erfolgte mit wenigen Abänderungen nach der von W. Smith und A. Staub (l. c.) gegebenen Vorschrift; eine Darstellung durch Zusammenschmelzen der Komponenten ist nicht durchführbar wegen der Höhe der Schmelzpunkte des α - und β -Naphthols.

duktes aus Eisessig und Trocknen über CaCl_2 und CaO erhält man rhombische Krystalle vom Schmp. 189° . Ausbeute ca. 50%.

0.1407 g Sbst.: 0.3991 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 77.17, H 4.12. Gef. C 77.36, H 4.19.

XIII. *p*-Kresol-Oxalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Darstellung: In 62 g geschmolzenes *p*-Kresol werden allmählich 3.1 g wasserfreie Oxalsäure eingetragen und 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die heiße Lösung wird von ungelöster Oxalsäure abfiltriert und erkalten gelassen, wobei sich weiße Krystalle abscheiden; diese werden auf Ton abgepreßt und kurze Zeit im Vakuum getrocknet. Schmp. 56° . Ausbeute gering. Identifizierung durch Bestimmung der Oxalsäure.

0.1437 g Sbst. verbr. 14.3 ccm $n/10$ - KMnO_4 , d. s. 0.0643 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 45.45. Gef. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 44.78.

Trotz des großen Überschusses an *p*-Kresol gelingt niemals die Isolierung einer Verbindung vom Typus 2 Phenol, 1 Oxalsäure.

XIV. *p*-Tolyloxalat, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OOC}\cdot\text{COOC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$.

Darstellung: Einwirkung von POCl_3 auf ein molekulares Gemenge von *p*-Kresol und wasserfreier Oxalsäure in Pyridin (analog III und VII). Umkrystallisation des Rohproduktes aus absol. Alkohol und Trocknen über H_2SO_4 . Krystalle vom Schmp. 147° .

0.1125 g Sbst.: 0.2946 g CO_2 , 0.0537 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$. Ber. C 71.08, H 5.22. Gef. C 71.41, H 5.34.

XV. Hydrochinon-Oxalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Darstellung: Durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. entwässerte Oxalsäure und Umkrystallisation aus Eisessig. Weiße Nadeln vom Schmp. 197° . Identifizierung durch Bestimmung der Oxalsäure.

0.1731 g Sbst. verbr. 17.5 ccm $n/10$ - KMnO_4 , d. s. 0.0787 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 45.0. Gef. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 45.49.

Diese Molekülverbindung entspricht dem von A. Baeyer und V. Villiger (l. c.) dargestellten Additionsprodukt zwischen Hydrochinon und Diäthylloxalat. Einen μ -Oxyphenylester der Oxalsäure aus Hydrochinon und Oxalsäure zu isolieren, gelang uns nicht.