in Lignoïn unlöslich, sich als Phtalsäure erwiesen. Der Lignoïn-Extract hinterliess farblose Krystalle, die aus einem Gemisch von viel Lignoïn (Sdp. 70–80°) und wenig Benzol in der Hitze umkrystallisiert wurden. Es resultirten farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 104°.

0.1041 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70.3, H 4.7.

Gef. » 70.1, » 4.8.

Dieser Phtalsäuremonobenzylester ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte, in kaltem Wasser und Lignoïn schwer löslich. Der Verlauf der Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Benzylalkohol ist nach dem Mitgetheilten völlig analog dem oben beim Bernsteinsäureanhydrid beschrieben.

668. C. A. Bischoff und A. von Hedenström:
Verseifungsgeschwindigkeiten von Arylestern und Benzylestern
zweibasischer Säuren.

[Mittheilung au dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga]

(Eingegangen am 13. November 1902.)

Nachdem unsere Versuche über die Darstellung und das Verhalten der in der Ueberschrift genannten Ester nunmehr abgeschlossen sind, wollen wir im Folgenden noch kurz die Resultate zusammenfassen und die bei der Verseifung erhaltenen Zahlen mittheilen. Von den S. 3431 angeführten Methoden eignen sich als Darstellungsweisen die im Folgenden durch die römischen Ziffern in den Tabellen eingezeichneten. Es bedeutet

Für die Phenyl- (Y = C₆H₅) und Benzyl- (Y = CH₂.C₆H₅) Ester ergibt sich folgende Tabelle:

Säure	Phenyl				Benzyl			
	Darst.	Schmp.	Sdp.	mm	Darst.	Schmp.	Sdp.	mm
Kohlensäure .	V	78°	167—168°	15	IV	—	203.5	14
Oxalsäure . .	II	136	190—191	15	I, VI	80—81°	235	14
Malonsäure . .	IV	50	210 (Zers.)	15	III, VI	—	234.5	14
Bernsteinsäure	II	121	222.5	15	I, III, IV	45	238	14
Glutarsäure .	IV	54	236.5	15	I, III	—	243	14
Fumarsäure .	IV	162	219	14	I, III, VI	—	239	14
Maleinsäure .	II	73	226	15	III	—	241	14
Phthalsäure . .	IV	73	250—257	14	I, IV	42—44	274	12

Die gemischten Ester der Oxalsäure mit Aethyl am einen Carboxyl sind alle flüssig und wurden aus Chloroxalsäureäthylester nach IV erhalten: Xylol: *o*-, Sdp. 164.5°, *m*-, Sdp. 159.5, *p*-, Sdp. 156°. Thymol: Sdp. 168°; Carvacryl: Sdp. 170°; alle bei 10 mm Druck.

Der Benzylphenylester der Bernsteinsäure schmilzt bei 71°, der Monobenzylester bei 59°, der Monobenzylester der Phthalsäure bei 104°. Die übrigen Diarylester sind, mit Ausnahme des Bernsteinsäure-*o*-Tolylesters, alle fest.

Phenol	Oxalsäure		Bernsteinsäure		
	Darst.	Schmp.	Darst.	Schmp.	Sdp. bei 5 mm Druck
<i>o</i> -Tolyl	II	91°	II	—	238—240°
<i>m</i> -Tolyl	II	106	II	60°	—
<i>p</i> -Tolyl	II	149	II	161	—
<i>o</i> -Xylol	II	106	II	110	—
<i>m</i> -Xylol	II	144	II	70	—
<i>p</i> -Xylol	II	111	II	81	—
Carvacryl	II	64	II	37	264—268
Thymol	II	61	II	63	—
α -Naphthyl	VI	161	IV	155	—
β -Naphthyl	VI	191	IV	163	—
Guajacyl	II	127	II	135	—
<i>o</i> -Nitrophenyl	—	—	IV	162	—
<i>m</i> -Nitrophenyl	VI	213	IV	153	—
<i>p</i> -Nitrophenyl	VI	257	IV	178	—

Die sauren Phenylester werden bequemer als nach dem Verfahren von Schryver¹⁾ (Natriumphenolat und Säureanhydrid) aus den Säureanhydriden und den entsprechenden Phenolen, die in wässriger Soda-lösung gelöst sind, dargestellt. So wurden erhalten die Monophenylester der

Bernsteinsäure, Schmp. 98°, Maleinsäure, Schmp. 101°, Phthalsäure, Schmp. 103°.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 75, 661 [1899].

Als Maleinsäureanhydrid mit Natriumphenolat in Toluol-Suspension umgesetzt wurde, entstand Fumarsäuremonophenylester, Schmp. 130°.

Die Verseifungen, deren Resultate die folgende Tabelle zeigt, wurden in der auf S. 3433 beschriebenen Weise vorgenommen. Zu bemerken ist, dass No. 4 (*m*-Xylyl) sich nicht vollständig in den 20 ccm Aceton aufgelöst hatte, dass bei No. 19 (Fumarsäurediphenylester) wegen der Schwerlöslichkeit $\frac{1}{800}$ Mol. Ester in 35 ccm Aceton mit 25 ccm Natronlauge verseift wurden, ebenso bei No. 28b (Maleinsäurediphenylester) zum Vergleich mit No. 19.

No.	Säure	R	Resetzte Substitutions-orte	Procente verseift nach Minuten								
				5	10	15	20	25	30	35	40	
1	Oxal	Benzyl	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
2	»	Aethyl	—	96	97	97	—	—	—	—	—	—
3	»	Thymyl	1. 2. 5	74	89	97	99	99	—	—	—	—
4	»	<i>m</i> -Xylyl	1. 2. 4	71	87	94	97	98	99	99	—	—
5	»	Carvacryl	1. 2. 5	68	82	91	95	98	99	99	—	—
6	»	<i>p</i> -Xylyl	1. 2. 5	64	76	85	91	94	97	98	99	—
7	»	<i>o</i> -Xylyl	1. 4. 5	62	69	77	84	89	92	93	94	—
8	»	<i>o</i> -Tolyl	1. 2	60	69	78	84	89	92	94	96	—
9	»	<i>p</i> -Tolyl	1. 4	57	62	70	75	80	84	88	90	—
10	»	<i>m</i> -Tolyl	1. 3	56	60	64	68	72	76	79	81	—
11	»	Phenyl	—	53	58	60	62	65	66	68	70	—
12	Fumar	Benzyl	—	41	46	51	53	54	55	56	58	—
13	Malein	Benzyl	—	25	37	43	50	53	56	58	60	—
14	Malon	Benzyl	—	26	32	39	45	50	54	57	59	—
15	»	Aethyl	—	21	29	—	43	—	—	—	56	—
16	Bernstein	Benzyl	—	13	23	28	33	37	40	43	46	—
17	»	Aethyl	—	10	19	—	31	—	—	—	44	—
18	Glutar	Benzyl	—	14	18	23	27	30	32	35	37	—
19	Fumar	Phenyl	—	15	18	20	23	24	25	26	27	—
20	Malon	Phenyl	—	16	17	—	19	—	—	—	20	—
21	Kohlen	Benzyl	—	12	14	—	17	—	—	—	19	—
22	Bernstein	Carvacryl	1. 2. 5	11	14	—	16	—	—	—	19	—
23	»	Thymyl	1. 2. 5	9	11	—	14	—	—	—	17	—
24	»	<i>p</i> -Xylyl	1. 2. 5	8	10	—	14	—	—	—	16	—
25	»	<i>m</i> -Xylyl	1. 2. 4	9	10	—	13	—	—	—	15	—
26	»	<i>o</i> -Tolyl	1. 2	8	10	—	12	—	—	—	13	—
27	»	<i>o</i> -Xylyl	1. 4. 5	8	9	—	10	—	—	—	13	—
28a	Malein	Phenyl	—	7	10	10	11	12	13	14	15	—
28b	»	»	—	8	10	11	11	12	12	13	13	—
29	Kohlen	Phenyl	—	7	10	—	12 ¹⁾	—	—	—	13	—
30	»	Aethyl	—	4	5	—	10	—	—	—	13	—
31	Bernstein	<i>m</i> -Tolyl	1. 3	6	7	—	8	—	—	—	9	—
32	»	<i>p</i> -Tolyl	1. 4	6	7	—	8	—	—	—	9	—
33	»	Phenyl	—	5	6	—	8	—	—	—	8	—
34	Glutar	Phenyl	—	6	6	—	7	—	—	—	8	—

¹⁾ Diese Berichte 35, 3433 [1902] steht statt 12 in Folge eines Druckfehlers 20 pCt.

Sieht man von der Grenze der Versuchsfehler ab, so stimmen alle Zahlen insofern, als die Reihenfolge in der Verseifungsskala während der einzelnen Zeitabschnitte gleich bleibt. Am raschesten wird das Benzylradical abgespalten. Die Werthe nach 5 Minuten sind für Oxal- 100 (96); Fumar- 41; Malein- 25; Malon- 26 (21); Bernstein- 13 (10); Glutar- 14, Kohlen-Säure 12 (4).

Es folgt der Aethylrest, dessen Anfangswerthe in den Klammern stehen. Am beständigsten sind die Diphenylester. Anfangswerthe: Oxal- 53; Malon- 16; Fumar- 15; Malein- 7; Kohlen- 8; Glutar- 6; Bernstein-Säure 5.

Alle Substituenten im Benzolrest erhöhen und zwar bei den Oxalestern ungleich viel mehr als bei den Bernsteinsäure. Bei Letzteren ist der böchste Effect: Phenyl 5–8 pCt.; Carvacryl 11–19 pCt. Alle anderen liegen zwischen diesen engen Grenzen. Bei den Oxalderivaten sind die Einflüsse grösser. Es ergibt sich die folgende dynamische Skala, bei der die Werthe nach 5 und nach 20 Minuten den Formeln eingeschrieben sind:

Ein steigender Einfluss der Orthosubstituenten lässt sich nicht verkennen.

Die von uns dargestellten fünf Nitrophenylester konnten nach obiger Methode nicht verseift werden, da sich kein geeignetes Lösungsmittel für diese schwer löslichen Körper auffinden liess. Die im Folgenden aufgeführten Zahlen wurden erhalten, als je 0.83 g Oxalsäuredinitrophenylester (*o*- und *p*-), und je 0.9 g Bernsteinsäuredinitrophenylester (*o*-, *m*- und *p*-) mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ -wässriger Natronlauge gemischt, 10 bzw. 20 Minuten im siedenden Wasserbade gehalten und noch heiss mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure versetzt wurden.

Da das Titiren in der trüben Flüssigkeit nicht anging, wurde das Nitrophenol abfiltrirt und die Lösung mit wenig Aether bzw. Benzol ausgeschüttelt. Die hierbei eventl. entgangene kleine Menge organischer Säure wird die Resultate nicht stark beeinflusst haben. Es ergab sich in Procenten der Verseifung folgende Skala:

kettungen«. Es muss nach allen seitherigen Erfahrungen damit gerechnet werden, dass bei gewissen Combinationen die wiederholt ermittelte Skala:

Propion- > Butter- > Isobutter- > Isovalerian-Säureester
sich ändern kann. Zu den Fällen bei den Aniliden¹⁾:

Propion- > Isobutter- > Butter- > Isovaler-
Isobutter- > Propion- > Butter- > Isovaler-

kommt bei der obigen Reaction, wenn $X = Y = \text{Phenyl}$ ist, für eine bestimmte Phase das neue Verhältniss hinzu:

Isobutter- > Propion- > Isovaler- > Butter-.

Warum sollte es nun nicht gelingen, Reactionen aufzufinden, die den übrigen nach den Permutationsregeln zu erwartenden Reihen entsprechen? Mit anderen Worten: unsere weiteren Versuche sollen ergründen, inwieweit wir uns auf diesem Felde experimentell dem Ziele nähern können, das W. Ostwald²⁾ für die Entwicklung der gesamten exacten Wissenschaften charakterisirt hat: »aufzugeben in einer systematischen Mannigfaltigkeitslehre«.

669. O. Anselmino: Ueber Phenylhydrazone von Oxyaldehyden.

(Eingegangen am 22. November 1902.)

Bei Gelegenheit einer Aldehyddarstellung nach der Gattermann'schen Synthese³⁾ aus *p*-Xylenol, Blausäure, Salzsäure und Aluminiumchlorid beobachtete ich, dass beim Abblasen des zur Lösung verwendeten Benzols in einer Ausbeute von etwa 5 pCt des angewandten Phenols ein Körper mit den charakteristischen Eigenschaften eines *ortho*-Aldehyds mit überging. Ich versuchte nun, auf anderem Wege zu dem muthmaasslichen *ortho*-Aldehyd aus *p*-Xylol zu gelangen, und ich konnte mit Hülfe der Reimer'schen Synthese mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute zwar nicht den Aldehyd isoliren, aber sein Phenylhydrazon gewinnen, das identisch mit dem auf dem ersten Wege dargestellten Product war. Es können also auch bei der Gattermann'schen Synthese *ortho*-Oxyaldehyde, wenn auch nur in geringer Menge, entstehen, welche indess durch die Arbeitsmethode leicht übersehen werden können.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2144 [1901].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 249.

³⁾ Diese Berichte 31, 1765 [1898].