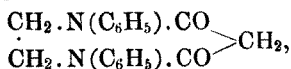


Kölbehen. Auch hier ergaben sich also Schwierigkeiten, den Repräsentanten des Sieben-Ringes:



zu isoliren.

Malonsäuredibenzylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

20 g Silbermalonat und 15.9 g Benzylchlorid wurden mit 60 ccm Benzol auf dem Wasserbade bis zu eintretender Reaction erwärmt, später noch 3 Stunden gekocht. Vom Chlorsilber wurde abfiltrirt, das Benzol aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt und dann der Rest im Vacuum zweimal rectificirt. Die Fraction 276 — 277° bei 40 mm Druck war ein schwach gelbes, dickliches Oel. Sdp. im Metallbade 234.5° unter Zersetzung bei 14 mm Druck.

0.1676 g Sbstd.: 0.4409 g CO_2 , 0.0858 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. » 71.8, » 5.7.

Beim Versuch, den Ester durch Erhitzen aus Malonsäure und Benzylalkohol darzustellen, wurde zwar reichliche Wasserabspaltung beobachtet, es trat aber auch, namentlich wenn die Badtemperatur 160° erreichte, Kohlensäureentwicklung ein. Nach einstündigem Erhitzen von je 3 g Säure mit 6.24 g Alkohol auf 130—140° wurden an hochsiedenden Antheilen einmal 0.4 g (220—230° bei 14 mm Druck), das andere Mal 1.1 g (240—245° bei 27 mm Druck) erhalten. Die Ausbeute ist also viel geringer als beim Dibenzylloxalat.

574. R. Anschütz:

Die Berechnung der Zahl der Klassen mehrwerthiger gesättigter Alkohole und ihrer Oxydationsproducte.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October 1902.)

In dem von mir umgearbeiteten Lehrbuch der organischen Chemie von V. v. Richter habe ich der Eintheilung der Fettkörper hauptsächlich die Alkohole und ihre Oxydationsproducte zu Grunde gelegt. Schon in der ersten von mir herausgegebenen Auflage entwickelte ich die Zahl der Klassen, in die die Gruppe der Glykole zerfällt, und die Klassen der denkbaren Oxydationsproducte der Glykole. Bei der vor einiger Zeit erschienenen neuen Auflage sah ich mich veranlasst, die Zahl der von der Theorie vorauszusehenden Klassen

der drei- und mehr-werthigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte zu berechnen. Die Ergebnisse dieser einfachen Rechnungen finden sich in meinem Buche an verschiedenen Stellen zerstreut, und da sie mir nicht ohne allgemeineres Interesse zu sein scheinen, will ich sie im Zusammenhang etwas eingehender mittheilen.

Man theilt die Alkohole nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Hydroxyle in verschiedene Gruppen ein. Alle Alkohole enthalten eines oder mehrere der drei, die primären, secundären und tertiären Alkohole kennzeichnenden Radicale: CH_2OH , CHOH , COH . Die Gruppe der einwerthigen Alkohole besteht aus drei Klassen. Um die Zahl der Klassen einer mehrwerthigen Alkoholgruppe zu erhalten, hat man die drei Radicale CH_2OH , CHOH , COH mit Wiederholung zu combiniren, d. h. man ermittelt die Zahl nach der allgemeinen Formel für Combination mit Wiederholung:

$$\frac{m(m+1)(m+2)(m+3) \dots (m+n-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \dots n}$$

In dieser Formel bedeutet m die Zahl der mit Wiederholung zu combinirenden Elemente, n die Zahl der Elemente in jeder Combination; in unserem Falle ist $m = 3$, und man erhält folgende Werthe für die Zahlen der Klassen der zwei- bis sechs-werthigen Alkohole:

Differenz			
ein-werthige Alkohole	3 Klassen		
zwei- »	» 6 »		3
drei- »	» 10 »		4
vier- »	» 15 »		5
fünf- »	» 21 »		6
sechs- »	» 28 »		7

Die Unterschiede der Klassenzahlen zeigen, dass man auch die Anzahl der Klassen einer Alkoholgruppe erhält aus der Klassenzahl der vorhergehenden Gruppe durch Hinzuzählen der um 1 vermehrten Werthigkeitszahl. Die Klassenzahl fünfwerthiger Alkohole ergibt sich also aus der Klassenzahl 15 der vierwerthigen Alkohole durch Hinzuzählen von 6, der um 1 vermehrten Werthigkeit.

Die Oxydation der einwerthigen Alkohole führt zu drei Arten von Oxydationsproducten: Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren. Die Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole kann man in alkoholische Hydroxyle enthaltende und davon freie eintheilen.

Bei der Berechnung der einer Gruppe mehrwerthiger Alkohole entsprechenden Zahl von Oxydationsproducten, die kein alkoholisches Hydroxyl enthalten, führt dieselbe Betrachtung zum Ziel, wie bei der Berechnung der Zahl der Klassen einer mehrwerthigen Alkoholgruppe. Denn es handelt sich um eine Combination mit Wiederholung der drei Radicale: CHO , CO und COOH .

Daraus folgt ohne Weiteres: Die Zahl der von alkoholischen Hydroxylen freien Klassen von Oxydationspro-

ducten einer mehrwerthigen Alkoholgruppe ist gleich der Zahl der Klassen dieser mehrwerthigen Alkoholgruppe.

Den 6 Klassen der zweiwerthigen Alkohole oder Glykole entsprechen 6 Klassen, den 10 Klassen der dreiwerthigen Alkohole oder Glycerine entsprechen 10 Klassen von Oxydationsproducten, die kein alkoholisches Hydroxyl enthalten u. s. w.

Um die Zahl der Klassen alkoholische Hydroxyle enthaltender Oxydationsproducte einer mehrwerthigen Alkoholgruppe zu bestimmen, kann man folgenden Weg einschlagen. Man berechnet mit Hülfe der oben angewendeten Formel die Zahl der Klassen einer mehrwerthigen Alkoholgruppe sammt ihren Oxydationsproducten, indem man mit Wiederholung die sechs Gruppen: $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, $\cdot\text{CHOH}$, $\cdot\text{C.OH}$, $\cdot\text{CHO}$, $\cdot\text{CO}$, $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ combinirt, und erhält unter Einführung von $m = 6$ folgende Zahlenwerthe:

ein-werthige Alkohole +	ihren Oxydationsproducten:	6 Klassen	
zwei- »	» + »	: 21	»
drei- »	» + »	: 56	»
vier- »	» + »	: 126	»
fünf- »	» + »	: 252	»
sechs- »	» + »	: 462	» u. s. w.

Zieht man von den so gefundenen Summen die Klassen der Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, die kein alkoholisches Hydroxyl enthalten, ab, so erhält man die Zahl der Klassen von Oxydationsproducten mit alkoholischem Hydroxyl.

In der folgenden Zusammenstellung enthält:

- die Verticalreihe A die Klassen der Alkohole + ihren Oxydationsproducten,
 » » B die Klassen der Alkohole,
 » » C die Klassen der von alkoholischen Hydroxylen freien und
 » » D die Klassen der alkoholische Hydroxyle enthaltenden Oxydationsproducte.

Werthigkeit der Alkohole	A	B	C	D
ein-werthig	6	3	3	0
zwei- »	21	6	6	9
drei- »	56	10	10	36
vier- »	126	15	15	96
fünf- »	252	21	21	210
sechs- »	462	28	28	406

u. s. w.

Die Klassen der Oxydationsproducte mehrwerthiger Alkohole kann man auch so ableiten, dass man die von alkoholischem Hydroxyl freien Oxydationsproducte der Alkoholgruppen mit geringerer Werthigkeit der Reihe nach mit den Klassen der geringer werthigen Alkohole combinirt. Durch dieses Vorgehen gewinnt man einen besseren Einblick in die Gliederung der Klassen von Oxydationsproducten mit alkoholischen Hydroxylen. Die Klassen der Oxydationsproducte mit alkoholischem Hydroxyl der zweiwerthigen Alkohole oder Glykole findet man, indem man die drei Klassen der Oxydationsproducte der einwerthigen Alkohole mit der primären, secundären und tertiären Alkoholgruppe combinirt. Es ergeben sich die folgenden neun Klassen:

.CHO	.CHO	.CHO
.CH ₂ .OH	:CH.OH	:C.OH
primäre Oxyaldehyde	secundäre Oxyaldehyde	tertiäre Oxyaldehyde
:CO	:CO	:CO
.CH ₂ .OH	:CH.OH	:C.OH
prim. Oxyketone	sec. Oxyketone	tert. Oxyketone
.CO ₂ H	.CO ₂ H	.CO ₂ H
.CH ₂ .OH	:CH.OH	:C.OH
prim. Oxycarbonsäuren	sec. Oxycarbonsäuren	tert. Oxycarbonsäuren.

Ebenso verfährt man bei der Ermittlung der Gliederung der Klassen von Oxydationsproducten mit alkoholischem Hydroxyl bei den dreisäurigen Alkoholen. Man combinirt jede der drei Klassen von Oxydationsproducten der einwerthigen Alkohole mit den sechs Klassen der zweisäurigen Alkohole und erhält 18 Klassen von Oxydationsproducten, die zwei alkoholische Hydroxyle enthalten. Ferner combinirt man jede der sechs Klassen der von alkoholischen Hydroxylen freien Oxydationsproducte der zweiwerthigen Alkohole mit den drei Klassen der einwerthigen Alkohole, was weitere 18 Klassen ergibt, die ein Hydroxyl enthalten. Zusammengezählt giebt dies die in der obigen Tabelle enthaltene Summe 36 der Klassen alkoholische Hydroxyle enthaltender Oxydationsproducte dreiwerthiger Alkohole. Führt man diese Combinationen bis zu den sechswerthigen Alkoholen durch, so findet man die in der nachfolgenden Zusammenstellung enthaltenen Zahlen für die Klassen alkoholische Hydroxyle enthaltender Oxydationsproducte von bestimmtem Hydroxylgehalt. Wie in der vorhergehenden Tabelle enthält die Verticalreihe B die Klassen der Alkohole, die Verticalreihe C die Klasse der von alkoholischen Hydroxylen freien, die Verticalreihe D die Klassen der alkoholische Hydroxyle enthaltenden Oxydationsproducte.

Werthigkeit der Alkohole	B	Klassenzahl der Oxydationsproducte mit 1, 2, 3, 4, 5 alkohol. Hydroxylen, (prim., sec., tert.)					D	C
		1(OH)	2(OH)	3(OH)	4(OH)	5(OH)		
einwerthige . .	3						0	3
zweiwerthige . .	6	9					9	6
dreiwerthige . .	10	18	18				36	10
vierwerthige . .	15	30	36	30			96	15
fünfwertige . .	21	45	60	60	45		210	21
sechswertige . .	28	63	90	100	90	63	406	28

Vergleicht man diese Zahlen miteinander, so erkennt man leicht, dass man die in der Verticalreihe unter 1(OH) stehenden Werthe durch Multiplication der Zahlen für die Alkoholklassen in der Verticalreihe B mit 3 erhält, die in der Verticalreihe unter 2(OH) stehenden Werthe durch Multiplication der Zahlen in B mit 6 u. s. w. ableiten kann.

Die Eintheilung der mehrwerthigen Alkohole von bestimmtem Hydroxylgehalt in ihre Klassen ist nur bei den Glykolen nöthig geworden, bei den Glycerinen sind die Lücken zu zahlreich. Die alkoholische Hydroxyle enthaltenden Oxydationsproducte mehrsauriger Alkohole von bestimmtem Hydroxylgehalt pflegt man nach dem Oxydationsradical, wenn ich so sagen darf, einzutheilen unter Vernachlässigung der Verschiedenheit der alkoholischen Hydroxyle (ob primär, secundär oder tertiär), und zwar wesentlich, weil uns bei diesen Substanzen mehrfacher Function die Gesetzmässigkeiten mehr interessiren, die sich bei der Wechselwirkung der in ein und demselben Molekül vorhandenen sauerstoffhaltigen Gruppen zeigen, als die Frage, ob das alkoholische Hydroxyl einer primären, secundären oder tertiären Alkoholgruppe angehört. Wir drängen von diesem letzteren Gesichtspunkte aus z. B. bei den Oxymonocarbonsäuren die Stellung des alkoholischen Hydroxyls zum Carboxyl in den Vordergrund und ziehen es vor, die Oxymonocarbonsäuren in α -, β -, γ -, δ - u. s. w. Oxyssäuren, anstatt in primäre, secundäre und tertiäre einzutheilen.

Vernachlässigt man den primären, secundären oder tertiären Charakter der alkoholischen Hydroxyle bei den Oxydationsproducten und berücksichtigt nur die Anzahl, so vermindern sich natürlich die Klassenzahlen sehr beträchtlich, wie die nachfolgende Zusammenstellung lehrt, in der B und C dieselbe Bedeutung haben wie in den vorhergehenden Tabellen.

In der Verticalreihe D, der folgenden Tabelle sind die verminderten Gesamtklassenzahlen der Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole mit alkoholischem Hydroxyl und in der Verticalreihe E die Gesamtsummen aus den Alkoholklassen, ihren Hydroxyl-

freien und Hydroxyl-haltigen Oxydationsproducten aufgeführt, die Letzteren unter Vernachlässigung des primären, secundären oder tertiären Charakters der Hydroxyle.

Werthigkeit der Alkohole	B	Klassenzahl der Oxydationsproducte mit alkoholischem Hydroxyl, ohne Rücksicht auf dessen primären, secundären oder tertiären Charakter					D _v	C	E
		1 (OH)	2 (OH)	3 (OH)	4 (OH)	5 (OH)			
einwerthige . .	3						0	3	6
zweiwerthige .	6	3					3	6	15
dreiwerthige .	10	6	3				9	10	29
vierwerthige .	15	10	6	3			19	15	49
fünfwerthige .	21	15	10	6	3		34	21	76
sechswerthige.	28	28	15	10	6	3	55	28	111

Ein Blick auf diese Zahlen ergibt folgende einfache Regel: Man erhält die einer bestimmten Alkoholgruppe entsprechende Anzahl der Klassen alkoholische Hydroxyle enthaltender Oxydationsproducte — bei Vernachlässigung des primären, secundären oder tertiären Charakters dieser Hydroxyle — durch Addition der Klassenzahlen der vorausgehenden Alkoholgruppen mit weniger Hydroxylen.

Lässt man nicht nur den primären, secundären oder tertiären Charakter der Hydroxyle bei den Alkoholen ausser Acht, sondern auch die Zahl der Hydroxyle und berücksichtigt von den Oxydationsradicalen nur die Art und nicht die Zahl, so ergeben sich bekanntlich die folgenden 15 Arten von Körpern, deren Namen ich die Namenendungen nach der Genfer Nomenclatur hinzufüge:

- I. Körper einfacher Function: Alkohole (Endung: ol),
 Aldehyde (» al),
 Ketone (» on),
 Carbonsäuren (» säure),
- II. Körper zweifacher Function: Oxyaldehyde (» olal),
 Oxyketone (» olon),
 Oxycarbonsäuren (» olsäure),
 Aldehydketone (» alon),
 Aldehydcarbonsäuren (» alsäure),
 Ketoncarbonsäuren (» onsäure),
- III. Körper dreifacher Function: Oxyaldehydketone (» olalon),
 Oxyaldehydcarbonsäuren (» olalsäure),
 Oxyketoncarbonsäuren (» olonsäure),
 Aldehydketoncarbonsäuren (» alonsäure),
- IV. Körper vierfacher Function: Oxyaldehydketoncarbonsäuren (» olalonsäure).

Es liegt auf der Hand, dass in dieser Gruppierung ebenfalls eine Eintheilungsmöglichkeit gegeben ist. Allein je weiter sich die aliphatische Chemie entwickelt, um so unbefriedigender würde die letztere Art der Behandlung ausfallen. Die genetischen Beziehungen erzwingen

bei den einwerthigen Alkoholen die darauf folgende Behandlung der zugehörigen drei Klassen von Oxydationsproducten, und sie befürworten dieselbe Art der Behandlung auch für die Gruppen der mehrwerthigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte. Damit ist aber auch die Veranlassung zu den in dieser Abhandlung angestellten Betrachtungen und Berechnungen gegeben.

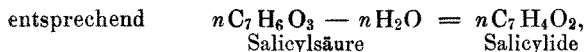
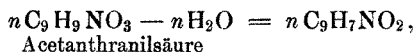
575. R. Anschütz und O. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 1. October 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

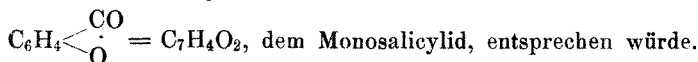
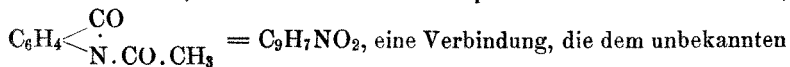
Bekanntlich giebt Salicylsäure bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid Tetrasalicylid und Polysalicylid¹⁾. In Gemeinschaft mit Hrn. Greiffenberg prüfte der Eine von uns (Anschütz) die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anthranilsäure, allein in die Constitution der dabei entstehenden hochschmelzenden Körper haben wir noch keinen Einblick gewinnen können²⁾.

Dagegen verläuft die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure insofern ähnlich wie die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure, als Reactionsproducte von der allgemeinen Formel:



entstehen. Nur ist bei den aus Acetantranilsäure erhaltenen Producten $n = 1$ oder $= 2$, und nicht wie bei den Salicyden $= 4$ oder noch grösser.

Lässt man Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure oder ihre Ester einwirken, so entsteht als Zwischenproduct zuerst Acetantranil,



Bei weiterer Einwirkung von Phosphoroxychlorid geht aus dem neutralen, unbeständigen Acetantranil durch Polymerisation die beständige Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ hervor, ein Körper, der also einem Disalicylid

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 73 [1893].

²⁾ Vergl. Hrn. Greiffenberg's demnächst erscheinende Inaug.-Dissert.