

kann, etwas verdünnte Schwefelsäure und 10—15 ccm 10-prozentige filtrirte Ammoniumpersulfatlösung und erwärmt unter mehrmaligem Umrühren einige Stunden auf dem siedenden Wasserbade. Dadurch scheidet sich alles Mangan vollständig ab; dasselbe ist jedoch, wie auch schon v. Knorre fand¹⁾, nicht völlig rein; vielmehr haften dem Manganniederschlag stets nicht unerhebliche Mengen Eisen hartnäckig an, welche aber, wie Bestimmungen zeigten, selbst weit weniger als das Mangan betragen. Auf diesen eisenhaltigen Manganniederschlag lassen sich nun die üblichen Trennungsmethoden und auch die neuerdings von Jannasch²⁾ besonders empfohlene Fällung durch Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin, welches das Mangan in Lösung hält, mit bestem Erfolg anwenden. Die hierbei erhaltenen geringen Mengen Eisen werden mit dem aus dem sauren Hauptfiltrat vom Mangan durch Ammoniak gefällten Eisenhydroxyd vereinigt und zusammen bestimmt.

Zur Controlle auf die Brauchbarkeit dieser Methode wurde bei derartig mit Gesteinen ausgeführten Manganbestimmungen stets das Filtrat von der Ammoniakfällung, bezw. die geglühten Eisenoxyd-Thonerde- und Titansäure-Niederschläge auf das Vorhandensein von Mangan geprüft; doch konnte dies nie, auch nur in Spuren, nachgewiesen werden, während andererseits das geglühte Mn_3O_4 sich als rein erwies.

Heidelberg, Laboratorium von Dr. Dittrich.

665. C. A. Bischoff und A. von Hedenström:

Ueber Bernsteinsäure-Phenyl- und -Benzyl-Ester.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. November 1902.)

Bernsteinsäurediphenylester,
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$.

Hr. Ssokolow stellte den Ester dar nach F. Rasinski³⁾ mittels Phosphoroxychlorid. Man kann den Ester auch mittels Phosphor-pentoxyd in Xylollösung (Toluol: Bakunin⁴⁾) erhalten. Der reine Ester schmilzt bei 121° (Weselsky 118°⁵⁾, Rasinski 119°, Bakunin 120°). Sdp. 222.5° bei 15 mm Druck (Metallbad). Zur Nitri-

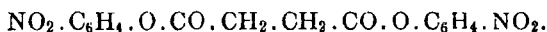
¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 1149—1162.

²⁾ Vergl. hierzu: F. Rühl, Quantitative Trennungen mit salzsaurem Hydroxylamin. Diss. Heidelberg 1901, Seite 10—11.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 63 [1882].

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 30, II, 358 [1900]. ⁵⁾ Diese Berichte 2, 519 [1869].

runge wurden 10 g Ester in 100 g rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung gelöst. Die Masse färbte sich scharlachroth und gab beim Giessen auf Eiswasser gelbe Krystalle. Nach dem Trocknen wurden sie aus Toluol umkrystallisirt. Die schwach gelb gefärbten glänzenden Nadeln schmolzen bei 163—170° und erwiesen sich als Dinitroproduct:

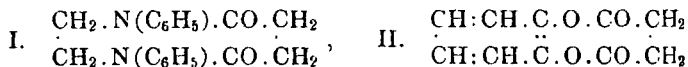


0.3122 g Sbst.: 0.6182 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 10.7 ccn N (24°, 768 mm).

C₁₆H₁₂O₈N₂. Ber. C 53.3, H 3.3, N 7.5.
Gef. » 54.0, » 3.7, » 7.9.

Dieses Product, das in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol schwer, in Toluol und Xylol leichter und in Chloroform, Aceton und Eisessig noch leichter löslich ist, ist kein einheitlicher Körper. Bei der Verseifung mit wässriger Natronlauge wurden nämlich aus 10 g Ester 6.5 g *p*-Nitrophenol (Schmp. 114°) und 0.4 g mit Wasserdämpfen abgetriebenes *o*-Nitrophenol gewonnen. Das reine Di-*o*-nitrophenyl- (Schmp. 162°) und Di-*p*-nitrophenyl-Succinat (Schmp. 178°) sind weiter unten beschrieben. Letzteres konnte aus obigem Gemisch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Xylol isolirt werden. Als molekulare Mengen Diphenylsuccinat und *symm.* Diphenyläthylendiamin im Metallbade erhitzt wurden, war bis 280° keine Spur Phenol abgespalten. Bei 295° (Bad) stieg zwar das Thermometer im Dampf auf den Siedepunkt des Phenols, es gingen auch bei 190° (Bad 300°) einige farblose Tropfen über, dann aber trat plötzliche Zersetzung unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung ein. Das Destillat betrug 0.76 g (ber. für 1 Mol. Phenol 0.94 g), war aber in Natronlauge nicht klar löslich. Aus dem Rückstand (3.88 g, Verlust 0.18 g) konnten nur Harze und dunkle Schmierer gewonnen werden.

Es war also keinesfalls der Ring I gebildet. Auch die Umsetzung von Diphenylsuccinat mit Brenzcatechin führte nicht zu dem Ringgebilde II:



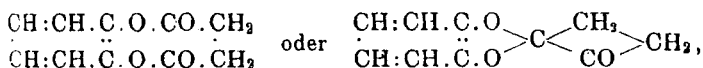
Zur Erzeugung des letzteren Gebildes wurden 2.7 g Ester und 1.1 g Brenzcatechin im Metallbade erhitzt. Die Phenolabspaltung begann erst bei 230°. Es wurden durch Abdestilliren im Ganzen 1.52 g rectificirtes Phenol (ber. für 2 Mol. 1.88 g) gewonnen. Da aber aus dem Destillationsrückstand kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte, wurde bei einer Wiederholung des Versuches darauf hingearbeitet, nur 1 Mol. Phenol abzuspalten. Dies gelang durch Erhitzen unter 10 mm Druck. 5.4 g Ester, 2.28 g Brenzcatechin hatten nach

30 Minuten 1.98 g Phenol, Sdp. 80—82° (Bad 130—135°), ergeben, ber. für 1 Mol. 1.88 g. Aus dem Rückstande konnte aber auch hier keine nennenswerthe Menge eines einheitlichen Productes gewonnen werden. Neben Oelen und Harzen traten unzersetzter Ester, Spuren Brenzcatechin und äusserst geringe Mengen eines braun gefärbten, gegen 162—163° schmelzenden Pulvers auf, das sich nicht zur Analyse eignete. Dieser Körper war bei beiden Reactionen entstanden.

Es reagirt also Bernsteinsäurediphenylester schwieriger als Oxalsäurediphenylester, und die Endproducte sind hier nicht so leicht zu charakterisiren wie dort, wo es sich um sechsgliedrige Ringgebilde handelte. Vermuthlich spielen die Spannungsverhältnisse der Ringe hier eine Rolle, sodass zur Ueberwindung derselben stärkere Verwandtschaften resp. energiereichere Ausgangsmaterialien herangezogen werden müssen. So gelang es denn auch, die mit Succinyldiphenylester nicht durchführbare Reaction mit Succinylchlorid zu realisiren.

10 g Brenzcatechin und 14 g Succinylchlorid wurden im Oelbade erhitzt. Bei 80° trat unter Rosafärbung Chlorwasserstoffentwicklung ein, die durch Erhitzen auf 100° beendet wurde. Das Reactionsproduct stellt eine feste weisse Masse dar, die mit Alkohol und Aether ausgekocht und aus Oxalsäurediäthylester umkrystallisirt wurde. Schmp. 184—190°, ebenso nach dem Umkrystallisiren aus Aethylenbromid. Nach dem Wiedererstarren schmilzt der Körper bei 190°. Seiner Schwerlöslichkeit nach ist er vielleicht ein Polymeres des

Brenzcatechinsuccinats,



zumal er im Vacuum (b = 15 mm) sowohl im Metallbade als über freier Flamme nicht destillirt, sondern sich zersetzt.

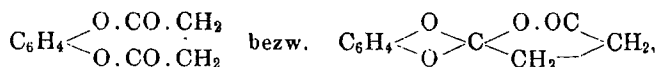
0.2107 g Sbst.: 0.4787 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 0.4699 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.5, H 4.2.
Gef. » 61.9, 61.9, » 4.4, 4.5.

2.7 g Diphenylsuccinat und 1.1 g Resorcin gaben 0.8 g Phenol (Sdp. 178—190°, Bad 250°), 0.22 g ebenso beim Evacuiren des heissen Kölbchens, in Summa also 1.02 (ber. für 1 Mol. 0.94). Unter 13 mm Druck gingen nur 0.89 g hauptsächlich zwischen 120—132 (Bad 220—230°) über, die theils ölig, theils prismatisch krystallinisch (Resorcin) waren. Der Rückstand betrug 1.8 g (Verlust also 0.09 g); aus ihm, der schwarzbraun gefärbt war und in heissem Aceton sich löste, konnte kein festes Product isolirt werden. — Das hier nicht

entstandene Resorcinsuccinat, das Rasinski¹⁾ aus Bernsteinsäure, Resorcin und Phosphoroxchlorid erhalten haben will, soll ein gelbes Harz sein, das mit der gleichen Fluorescenz wie das Nencki-Sieber'sche Succinylfluorescein²⁾ in Alkohol und Alkalien sich löst. Diese Eigenschaft, sowie die von uns als richtig bestätigte Beobachtungen von Malin³⁾ über die Umsetzung von Succinylchlorid mit Resorcin deuten darauf hin, dass bei all diesen Reactionen Kernwasserstoffe des Resorcins austreten. Der eigentliche Bernsteinsäureresorcylester, das Analogon des obigen Brenzcatechin- und des folgenden Hydrochinon-Derivates, fehlt also noch.

2.7 g Diphenylsuccinat und 1.1 g Hydrochinon gaben 0.97 g (ber. 0.94 für 1 Mol.) Phenol, Sdp. 185–190° (Bad 240–250°), und noch 0.61 g (Sdp. 80–95° bei 14 mm Druck, Bad 170–250°). Der amorphe Rückstand betrug 2.03 g. Der Verlust von 0.19 g Phenol rührt davon her, dass zur Vermeidung von Verstopfungen die Vacuumvorlage etwas stark erwärmt werden musste. Der Rückstand, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, wurde zur Analyse mit Aceton ausgekocht. Auch in kochendem Oxalsäurediäthylester war der Körper unlöslich. Grauweisses Pulver, Schmp. 265–268°. Derselbe Körper wurde erhalten aus 10 g Hydrochinon und 14 g Succinylchlorid nach dem Erhitzen auf 110°. Schmp. 267–269°. Anilin löst ihn und giebt Succinanil (Schmp. circa 159°) und Succindianilid (Schmp. 226.5–227°). Der hohe Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit deuten darauf hin, dass der Körper vom Schmp. 267–269° ein Polymeres des Hydrochinonsuccinates,



ist.

0.1522 g Sbst.: 0.3545 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.5, H 4.2.

Gef. » 62.3, » 4.5.

Bernsteinsäuremonophenylester, C₆H₅.O.CO.CH₂.CH₂.COOH

5 g Bernsteinsäureanhydrid wurden mit 4.7 g Phenol vermischt. Es bildete sich eine breiartige Masse, die vorsichtig zum Schmelzen erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle in Soda-lösung gelöst, dann mit verdünnter Salzsäure der neue Ester gefällt und abfiltrirt: Ausbeute 7.5 g (ber. 9.7 g). Aus 2 g Anhydrid wurden 3.5 g (ber. 3.9 g) erhalten, als sie mit 1.9 g Phenol, die in 20 ccm

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 65 [1892].

²⁾ Daselbst [2] 23, 153 [1881].

³⁾ Ann. d. Chem. 138, 79 [1866].

Wasser mit 1.06 g Natriumcarbonat gelöst waren, gemischt wurden. Der Rohester wurde aus einem Ligroin-Benzol-Gemisch umkrystallisiert. Sternförmig gruppierte Nadeln, Schmp. 98°.

0.1412 g Subst.: 0.320 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.9, H 5.2.

Gef. » 61.8, » 5.3.

Besondere Versuche ergaben, dass der Anhydridring nicht durch Phenol allein gesprengt wird, sondern dass in den eben erwähnten beiden Versuchen das Natriumcarbonat eine wesentliche Rolle spielt.

Beim Erhitzen an der Luft im Metallbade dissociirt der Ester (5 g) in Phenol und Bernsteinsäureanhydrid, die von 180–220° (1.9 g) bzw. 220–240° (1.4 g) übergangen, der Rückstand betrug 0.8 g, der Verlust 0.9 g. Das Phenol wurde vom Anhydrid (Schmp. 120°) durch Ausziehen mit Aether getrennt. Als ein über freier Flamme gewonnenes Destillat (Sdp. 190–250°) in Sodalösung gelöst und sodann mit Salzsäure gefällt wurde, entstand wieder der saure Ester vom Schmp. 98°.

Bernsteinsäure-phenylbenzylester,
C₆H₅.O.CO.CH₂.CH₂.CO.O.CH₂.C₆H₅.

Aus der Lösung des Monophenylesters in Soda wurde das Silbersalz gefällt und im Dampftrockenschrank getrocknet. Sein Silbergehalt (gef. 41.0 pCt., ber. 35.9 pCt.) deutet auf eine partielle Verseifung des Esters. 20 g des Silbersalzes, 10 g (ber. 8.4 g) Benzylchlorid und 80 ccm Toluol wurden eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das heisse Filtrat vom Chlorsilber wurde im Vacuum auf dem Wasserbade zunächst vom Toluol befreit. Im Rückstand zeigten sich beim Erkalten wenig Krystalle: Bernsteinsäureanhydrid, Schmp. 120°. Es wurde daher das Oel mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und mit Hilfe von Aether getrennt. Bei der Rectification der ätherischen Lösung bei 5 mm Druck ging im Vorlauf (bis 110°) Benzylchlorid (Sdp. 175–180° unter Luftdruck) über, die Hauptmasse destillierte von 245–250° bei 5 mm Druck und erstarrte in der Kälte krystallinisch. Das so gewonnene Phenylbenzylsuccinat krystallisierte aus Ligroin in sternförmig gruppierten Nadeln, schmolz bei 51°, war in Wasser unlöslich, in den organischen Solventien, ausser Ligroin, sehr leicht löslich.

0.1666 g Subst.: 0.4372 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. » 71.6, » 5.6.

Bernsteinsäuremonobenzylester,
C₆H₅.CH₂.O.CO.CH₂.CH₂.CO.OH.

Aus Bernsteinsäureanhydrid, Benzylalkohol und Sodalösung konnte der Körper nicht erhalten werden, da Letztere sich nicht mischen.

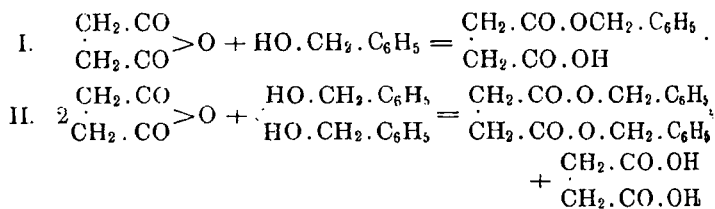
Der Alkohol blieb unangegriffen. 10 g Anhydrid und 10.8 g Alkohol wurden am Steigrohr 1½ Stunden in gelindem Sieden erhalten. Da hier noch unzersetztes Anhydrid vorhanden war, wurde noch 2 Stunden gekocht, wobei sich die Masse dunkel färbte und beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Beim Trocknen auf der Thonplatte hinterblieben 9 g, von denen 2 g nach dem Auflösen in siedendem Benzol sich beim Erkalten abschieden: Bernsteinsäure, Schmp. 178—182°. Das Benzolfiltrat gab beim Verdunsten 6 g Krystalle vom Schmp. 40—60°, die theilweise in Sodalösung löslich waren. Das Ungelöste (2 g) erwies sich als Dibenzylsuccinat, Schmp. 41° (s. u.). Aus der Sodalösung fällte Salzsäure das Monobenzylsuccinat, das nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin-Benzol farblose, glänzende Krystallschuppen darstellte. Schmp. 59°.

0.1540 g Subst.: 0.3582 g CO₂, 0.0817 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.5, H 5.8.

Gef. » 63.5, » 5.9.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, in Benzol leicht, in den übrigen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Bei der Destillation an der Luft tritt Spaltung in Benzylalkohol und Bernsteinsäureanhydrid ein. Wegen der schlechten Ausbeute an Monobenzylsuccinat wurde noch ein Versuch mit 5 g Anhydrid und 5.4 g Benzylalkohol im Metallbade (210°) angestellt. Nach 1½ Stunden war kein Benzylalkohol mehr im Vacuum abdestillirbar. Aus dem Rückstand wurden 1 g Bernsteinsäure, 2 g Dibenzyl- und 1 g Monobenzyl-Succinat isolirt. Von den 10.4 g Reactionsproduct waren 4 g vom Thon aufgesogen worden, 2.4 g gingen offenbar in Folge von Verseifung bei der Behandlung mit Sodalösung verloren. Der saure Bernsteinsäurebenzylester ist also hitzebeständiger als der saure Phenylester. Die Umsetzung von Bernsteinsäureanhydrid mit Benzylalkohol muss durch folgende Gleichungen illustriert werden:



Bernsteinsäuredibenzylester,

C₆H₅ · CH₂ · O · CO · CH₂ · CH₂ · CO · O · CH₂ · C₆H₅.

Del Zanna und Guareschi ¹⁾ haben den Körper, Schmp. 41.5—42.5°, aus Silbersuccinat und Benzylbromid dargestellt. Wir er

¹⁾ Gazz. chim. ital. 11, 256. Diese Berichte 14, 2242 (Ref.) [1881]

hielten ihn (15 g glänzende Blättchen vom Schmp. 45°), als 14 g Benzylalkohol und 10 g Succinylchlorid in 30 ccm Benzol, nachdem die erste freiwillige Reaction vorüber war, am Kühler bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung gekocht wurden. Nach dem Abdestilliren des Benzols im Vacuum aus dem Dampfbade erstarrte der Rückstand zu flachen, farblosen Tafeln, die mit Ligroin gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Derselbe Ester kann übrigens noch einfacher gewonnen werden, indem 3 g Bernsteinsäure und 5.5 g Benzylalkohol im Metallbade am Kühler erhitzt wurden. Bei etwa 160° Badtemperatur zeigten sich die ersten Wasserblasen, bei 180° wurde das Sieden lebhaft. Nach 1-stündigem Erhitzen auf 180—190° wurde rectificirt. Unter 15 mm Druck gingen von 235—245° 3.35 g farbloses, sofort in der Kälte erstarrendes Oel über, Schmp. 41—44°. Der Siedepunkt des reinen Esters liegt bei 238°, b = 14 mm, Metallbad.

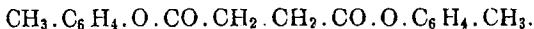
666. C. A. Bischoff und A. von Hedenström:
Ueber Arylester der Bernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laborat. des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. November 1902.)

Die im Folgenden beschriebenen Ester der Bernsteinsäure wurden dargestellt, um sie mit den entsprechenden Estern der Oxalsäure zu vergleichen. Da das Succinylchlorid ein enorm reactionsfähiger Körper ist (Oxalylchlorid ist, wenn es überhaupt existirt¹⁾, sehr schwer zugänglich), so konnten wir alle gewünschten Ester erhalten, auch den mit Orthonitrophenyl, der bekanntlich bei der Oxalsäure fehlt. Die Orthoverbindung reagirt erst bei 190°, das Paraderivat schon bei etwa 100°, und Metanitrophenol beginnt schon bei 70°, mit Succinylchlorid sich umzusetzen.

Bernsteinsäureditolylester,



10 g Ortho-Kresol, 5.5 g Bernsteinsäure und 8 g Phosphoroxychlorid wurden 2 Stunden bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung im Oelbade auf 120° erhitzt. Das hellrothe Oel wurde mit Wasser geschüttelt, mit Aether aufgenommen, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vom Aether befreit und im Vacuum destillirt. Die Hauptfraction (250—270° bei 65 mm Druck) wurde rectificirt und so der Ester als farbloses, bald gelb werdendes, dickes Oel vom Sdp. 238—240° bei 5 mm Druck gewonnen.