

Die II. Fraktion ergab beim nochmaligen Destillieren:

bis 150° Vorlauf . . . . .	0.6 g.
150—162° . . . . .	2.7 »
	Aldehydosäure.
Rückstand . . . . .	1.2 g
	Adipinsäure,

so daß im ganzen 9.7 g rohe Adipinsäure gebildet wurden.

Bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclohexenozoniden entstehen also ca. 44 % Dicarbonsäure und nur ca. 13 % Aldehydosäure, während bei dem Cyclopentenozonid nach Harries und Tank<sup>1)</sup> ca. 44 % Aldehydosäure und 24 % Dicarbonsäure gewonnen werden. Die Ausbeute an Dialdehyd dürfte in beiden Fällen ziemlich gleich sein, konnte aber wegen der Flüchtigkeit dieser Substanzen nicht scharf bestimmt werden.

Der Halbaldehyd der Adipinsäure soll noch genauer untersucht werden.

### 561. H. Staudinger: Oxalylchlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

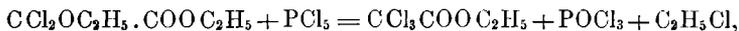
Fauconnier<sup>2)</sup> hat das Oxalylchlorid durch Erhitzen von 1 Mol. Oxalsäureäthylester mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 150—155° in unreinem Zustand erhalten; er beschreibt es als farblose, bei 70° siedende Flüssigkeit, die er von Phosphoroxychlorid durch Destillation nicht gänzlich befreien konnte. Da seine Beobachtungen seither nicht bestätigt worden sind und auch sonst keine weiteren Angaben vorliegen, so wird neuerdings das Oxalylchlorid nur mit Vorbehalt in die Lehrbücher aufgenommen (z. B. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 10. Aufl., 1. Bd., S. 518).

Wie ich jetzt feststellte, sind die Angaben Fauconniers richtig; es entsteht bei seinem Verfahren Oxalylchlorid, aber nur in geringer Ausbeute, und ferner kann es nicht in reiner Form erhalten werden; denn es bildet sich bei der Reaktion in ziemlicher Menge Phosphortrichlorid, und von diesem (Sdp. 78°), und nicht, wie Fauconnier meinte, von dem Phosphoroxychlorid (Sdp. 110°), läßt sich das Oxalylchlorid (Sdp. 64°) durch Destillation nicht trennen. Als Hauptprodukt der Reaktion bilden sich höher siedende Körper.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Fauconnier, diese Berichte **25**, Ref. 110 [1892]. Compt. rend. **114**, 122.

Die Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Oxalester ist ferner von Richter untersucht worden, der dabei die Bildung von Trichloressigester festgestellt hat<sup>1)</sup>. Dieser Ester kann sich, wie schon Anschütz annahm<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Dichloroxalester, dem primären Reaktionsprodukt aus Oxalester und Phosphorpentachlorid<sup>3)</sup>, bilden:



und so wären die schlechten Ausbeuten an Oxalylchlorid zu erklären.

Ich hoffte deshalb, das Oxalylchlorid in besserer Ausbeute durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Äthyl-oxalsäurechlorid zu erhalten:



Tatsächlich entstehen bei dieser Reaktion etwas größere Mengen Oxalylchlorid, aber auch Phosphortrichlorid und höher siedende Produkte. Letztere sind wie die analogen Körper aus Oxalester und Phosphorpentachlorid ein Gemisch, das aus Trichloressigester, hauptsächlich aber aus Säurechloriden (wahrscheinlich von dem Typus  $\text{CO Cl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ )<sup>4)</sup> besteht; die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

Einfacher, in bedeutend besserer Ausbeute und in reiner Form, erhält man Oxalylchlorid aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid. Die Reaktion zwischen beiden Körpern ist schon oft untersucht worden, ohne daß Bildung des Chlorids dabei beobachtet worden wäre. Nach den vorhandenen Angaben<sup>5)</sup> hat man nämlich 1 Teil wasserfreie Oxalsäure (= 1 Mol.) mit 2 Teilen Phosphorpentachlorid (= 1 Mol.) reagieren lassen, ein Mengenverhältnis, das nur zur Bildung des nicht existenzfähigen Oxalsäurehalbchlorids ausreicht.

Läßt man dagegen 2 Mol. Phosphorpentachlorid (4 Teile) auf 1 Mol. wasserfreie Oxalsäure (1 Teil) einwirken, so erhält man das Oxalylchlorid in guter Ausbeute (50—60%). Statt trockner kann auch wasserhaltige Oxalsäure und die entsprechende Menge Phosphorpentachlorid verwandt werden, doch ohne daß bessere Ausbeuten erzielt werden, und das Verfahren ist daher unrentabler. Aus anderen

1) v. Richter, diese Berichte **10**, 2228 [1877].

2) Anschütz, diese Berichte **19**, 2158 [1886].

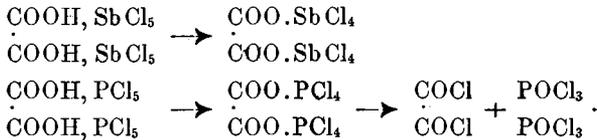
3) Anschütz und Schönfeld, Ann. d. Chem. **254**, 18.

4) Die  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe, deren Wasserstoffatome auch beim Oxalester leicht durch Chlor substituiert werden, ist durch Phosphorpentachlorid zum Teil chloriert; so erklärt sich auch die Bildung von Phosphortrichlorid.

5) Gerhardt, Ann. d. Chem. **87**, 67; vgl. ferner die Angaben zur Darstellung von Phosphoroxylchlorid aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid.

Säurechloriden und Oxalsäure, resp. oxalsauren Salzen, entsteht Oxalylchlorid nicht.

Die Bildung des Oxalylchlorids kann nicht so erfolgen, daß wie z. B. bei der Esterifizierung eine stufenweise Reaktion eintritt, daß also primär Oxalsäurehalbchlorid und dann erst Oxalylchlorid gebildet wird<sup>1)</sup>. Denn das Halbchlorid ist auch bei  $-80^{\circ}$  nicht beständig. Es muß deshalb angenommen werden, daß sich primär ein Zwischenprodukt aus 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Phosphorpentachlorid bildet, das sekundär sofort in Oxalylchlorid übergeht. Aus Antimonpentachlorid und Oxalsäure ist eine solche Verbindung bekannt<sup>2)</sup>, nur ist diese beständig<sup>3)</sup>, infolge der geringen Neigung des Antimonpentachlorids, in Oxychlorid überzugehen<sup>4)</sup>, während die entsprechende Phosphorpentachloridverbindung sehr zersetzlich und deshalb nicht zu isolieren ist:



Das Oxalylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $64^{\circ}$  und erstarrt bei  $-12^{\circ}$  zu weißen Krystallen. Es ist also, wie alle direkten Oxalsäurederivate, ungefärbt, im auffallenden Gegensatz zu dem monomolekularen Glyoxal<sup>5)</sup> und zu den  $\alpha$ -Diketonen.

Mit Wasser zersetzt sich Oxalylchlorid quantitativ in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure. Oxalsäure ist dabei nicht nachweisbar. Dieser völlige Zerfall des Chlorids ist wahrscheinlich die Ursache, daß bis jetzt seine Bildung übersehen wurde, da man es wohl meist durch Überführung in Oxalsäure nachweisen wollte. Nur wenn Oxalylchloriddampf mit Wasserdampf reagiert, bildet sich Oxalsäure.

<sup>1)</sup> Derartig verläuft z. B. die Bildung des Malonylchlorids aus Malonsäure und Thionylchlorid, wie durch die Isolierung des primären Malonsäurehalbchlorids nachgewiesen wurde. Staudinger und Ott, diese Berichte **41**, 2208 [1908].

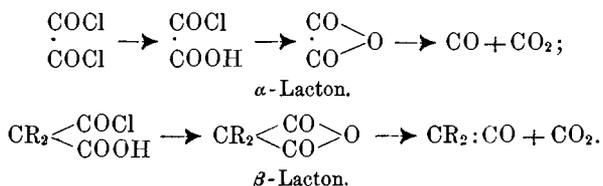
<sup>2)</sup> A. Rosenheim und W. Löwenstamm, diese Berichte **35**, 1115 [1902].

<sup>3)</sup> Bei längerem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  zersetzt sich die Verbindung völlig: es bildet sich aber weder Oxalylchlorid noch Antimonoxychlorid, auch wenn die Reaktion im Vakuum vorgenommen wird.

<sup>4)</sup> Anschütz und Evans, Ann. d. Chem. **239**, 293.

<sup>5)</sup> Harries, diese Berichte **40**, 167 [1901].

Die Zersetzung des Oxalylchlorids mit Wasser erklärt sich so, daß sich primär Oxalsäurehalbchlorid bildet, dieses unter Salzsäureabspaltung in Oxalsäureanhydrid übergeht und letzteres endlich in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Diese Reaktionen gehen bei bedeutend tieferer Temperatur vor sich als die analogen Übergänge des Dimethylmalonsäurehalbchlorids in Anhydrid und weiter in Dimethylketen und Kohlensäure<sup>1)</sup>.



Oxalsäureanhydrid ist auch aus Oxalylchlorid und oxalsaurem Silber nicht zu erhalten, sondern nur seine Zersetzungsprodukte.

Sonst zeigt Oxalylchlorid die normalen Reaktionen eines Säurechlorids, z. B. bilden sich mit Alkohol Oxalsäureester, mit Aminen Oxamide.

Wie auch andere Oxalsäurederivate<sup>2)</sup>, spaltet Oxalylchlorid leicht Kohlenoxyd ab. So zerfällt es beim starkem Erhitzen seiner Dämpfe, ferner beim Kochen seiner Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Aluminiumchlorid quantitativ in Phosgen und Kohlenoxyd. Merkwürdig beständig dagegen ist es gegen rauchende Schwefelsäure, die sonst leicht Kohlenoxyd-Abspaltung hervorruft<sup>3)</sup>.

Infolge der Zersetzung des Oxalylchlorids mit Aluminiumchlorid ist es nicht möglich, mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion daraus aromatische *o*-Diketone resp.  $\alpha$ -Ketonsäurechloride herzustellen; man erhält vielmehr Reaktionsprodukte des Phosgens, z. B. mit Benzol Benzophenon resp. Benzoylchlorid. So kann im Laboratorium das Phosgen durch das handlichere Oxalylchlorid bei der Friedel-Crafts-schen Synthese ersetzt werden.

Mit Dimethylanilin endlich bildet sich bei Einwirkung von 1 Mol. des Chlorids auf 2 Mol. der Base das Dimethylaminobenzoyl-ameisensäurechlorid, das durch Überführen in die schon bekannte Säure<sup>4)</sup> charakterisiert wurde, mit einem Überschuß von Dimethylanilin das Tetramethyldiamino-benzil.

<sup>1)</sup> Staudinger und Ott, diese Berichte **41**, 2208 [1908].

<sup>2)</sup> Über Zersetzung des Oxalesters vgl. Dittmar und Prauston, diese Berichte **2**, 716 [1869]. Ztschr. f. Chem. **1870**, 4.

<sup>3)</sup> Bistrzycki, diese Berichte **41**, 1665 [1908].

<sup>4)</sup> Michler und Hanhardt, diese Berichte **10**, 2081 [1877]. — Boehringer & Söhne, D. R. P. 117021; Chem. Zentralbl. **1901**, I, 237.

Über letztere Reaktion gedenke ich später eingehend zu berichten, und auch sonst soll das Oxalylchlorid nach verschiedenen Richtungen weiter untersucht werden.

### Experimenteller Teil.

#### Bestimmung der Ausbeute an Oxalylchlorid.

Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäure resp. Oxalester erhält man Oxalylchlorid und Phosphoroxychlorid (resp. Phosphortrichlorid), Körper, die bei Versuchen im kleinen Maßstab nicht vollständig zu trennen sind. Um in einem solchen Gemisch Oxalylchlorid quantitativ zu bestimmen, wurde es in Oxanilid übergeführt, und zwar wurden die bei der Destillation bis zu 105° übergehenden Anteile<sup>1)</sup> ohne nochmalige Fraktionierung nach dem Lösen in Benzol mit einer Anilinlösung versetzt. Nach dem Verdampfen des Benzols und nach Entfernen des Anilin-Überschusses wie des salzsauren Anilins durch verdünnte Salzsäure wird das zurückbleibende Gemisch von Oxanilid und Aniliden der Phosphorsäure mit Eisessig ausgekocht; dabei gehen letztere vollständig in Lösung, bleiben auch beim Erkalten gelöst, während zum Teil gelöstes Oxanilid sich fast quantitativ ausscheidet. Es wird nach dem Abfiltrieren mit Eisessig ausgewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen

#### Oxalester und Phosphorpentachlorid.

14.7 g Oxalester ( $\frac{1}{10}$  Mol.) werden mit 45 g Phosphorpentachlorid ( $\frac{2}{10}$  Mol. = 41 g) in einem Kolben, der durch einen Siedeaufsatz mit einem absteigenden Kühler und zwei Vorlagen verbunden ist, im Ölbad 3 Tage lang erst auf 140°, dann schließlich bis auf 170° erhitzt. Die Temperatur wird dabei so geregelt, daß die überdestillierenden Dämpfe nie heißer als 110° sind. Um ein Entweichen von Oxalylchlorid mit dem gleichzeitig gebildeten Chloräthyl zu vermeiden, beschickt man die beiden Vorlagen mit einer Lösung von überschüssigem Anilin in Benzol, wodurch die übergelassenen Säurechloride sofort in ihre Anilide verwandelt werden. Daraus wurden 2.0 g Oxanilid isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 8.3 % Oxalylchlorid.

Erhitzt man obiges Gemisch nur kürzere Zeit, so sind die Ausbeuten noch geringer; so entstanden bei 7-stündigem Erhitzen auf 140—160° nur 0.8 g Oxanilid = 3.3 % Oxalylchlorid, beim raschen Destillieren nur 0.3 g Oxanilid = 1.2 % Oxalylchlorid. In den beiden

---

<sup>1)</sup> Die höher siedenden Anteile enthalten bei vorsichtiger Destillation nur Spuren Oxalylchlorid.

letzten Fällen war das Phosphorpentachlorid noch nicht völlig in Reaktion getreten.

Ferner wurden 13 g Äthylloxalsäurechlorid (1 Mol.) und 21 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) 2 Stunden im Bombenrohr auf 170° erhitzt; das Phosphorpentachlorid hatte vollständig reagiert. Die Menge des Oxanilids betrug 4.7 g, entsprechend 19 % Ausbeute an Oxalylchlorid.

#### Darstellung von Oxalylchlorid.

90 g feingepulverte wasserfreie Oxalsäure werden mit 400 g gepulvertem Phosphorpentachlorid möglichst innig gemischt, und erst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur 2—3 Tage stehen gelassen, bis völlige Verflüssigung der Masse eingetreten ist. Dann wird das Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert; der zwischen 60° und 100° übergehende Teil enthält das Oxalylchlorid, und aus dieser Fraktion wird durch mehrmalige Rektifikation reines, völlig phosphorfreies Oxalylchlorid in ungefähr 45—50 % Ausbeute erhalten. Nach quantitativen Ausbeutebestimmungen mit 9 g Oxalsäure und 40 g Phosphorpentachlorid bilden sich 50—55 % Oxalylchlorid. (Menge des Oxanilids 12—13.5 g.)

Das Oxalylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Atmungsorgane stark angreifen. Es ist haltbar; ein 4 Monate altes Präparat zeigt noch keine Veränderung. Es siedet zwischen 63.5° und 64° bei 763 mm Druck und schmilzt bei -12°. Beim Abkühlen einer nicht zu verdünnten ätherischen oder noch besser Petrolätherlösung auf -80° erhält man es in weißen Nadeln.

0.1405 g Sbst.: 0.0980 g CO<sub>2</sub>, 0.0022 g H<sub>2</sub>O. — 0.2791 g Sbst.: 0.1926 g CO<sub>2</sub>, 0.0002 g H<sub>2</sub>O.

(COCl)<sub>2</sub>. Ber. C 18.91, H — .  
Gef. » 19.02, 18.82, » 0.17.

Statt einer Halogenbestimmung titrierte ich mit Barytwasser die Salzsäure, die beim Zersetzen des Oxalylchlorids mit Wasser entsteht. Dabei ist zu beachten, daß die Reaktion nur langsam vor sich geht, damit die entweichenden Gase, Kohlenoxyd und Kohlensäure, nicht Oxalylchlorid oder Salzsäure mit fortreißen.

0.1082 g Sbst.: 16.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 17.0 ccm. — 0.1952 g Sbst.: 30.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ba(OH)<sub>2</sub>. Ber. 30.69 ccm.

#### Oxalylchlorid + Wasser.

Mit Wasser wie auch mit verdünnter Natronlauge reagiert Oxalylchlorid unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Salzsäure, ohne daß sich eine Spur Oxalsäure nachweisen läßt. Außer durch

Titration der Salzsäure wurde der quantitative Verlauf noch durch Bestimmung des gebildeten Kohlenoxyds bewiesen.

Eine abgewogene Menge Oxalylchlorid wurde vorsichtig unter Wasser zersetzt und das gebildete Kohlenoxyd in einem Azotometer über 50-prozentiger Kalilauge aufgefangen.

0.4002 g Sbst.: 78 ccm CO (26°, 761 mm). — 0.3286 g Sbst.: 64.3 ccm CO (27°, 761 mm).

(COCl)<sub>2</sub>. Ber. CO 22.06. Gef. CO 22.25, 22.30.

Unter gewissen Bedingungen vermögen sich doch geringe Mengen Oxalsäure zu bilden; leitet man z. B. Oxalylchloriddampf in ein Gefäß mit Wasserdampf ein, so scheiden sich am Einleitungsrohr Oxalsäurekrystall ab. Läßt man ferner ein Röhrchen mit Oxalylchlorid mit Wasser unter einer Glocke stehen, so bilden sich am Rande des Gefäßes ebenfalls Oxalsäurekrystalle.

Da die Zersetzung des Oxalylchlorids mit Wasser auf die Unbeständigkeit des Oxalsäurehalbchlorids zurückzuführen ist, wurde versucht, ob dieses bei tieferer Temperatur existenzfähiger wäre.

Zu einer Lösung von 6.4 g Oxalylchlorid ( $\frac{1}{20}$  Mol.) wurde die nur zur Bildung des Halbchlorids erforderliche Menge Wasser 0.9 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) langsam zutropfen gelassen, und einmal auf  $-20^\circ$ , ein anderes Mal auf  $-80^\circ$  gekühlt. Beim ersten Versuch trat sofort heftige Zersetzung ein; beim zweiten reagierte Wasser, da sich Eis bildete, nur langsam und erst nach mehrstündigem Turbinieren. Um eine eventuelle Bildung von Oxalsäurehalbchlorid nachzuweisen, wurde in beiden Fällen eine ätherische Anilinlösung zugegeben, doch konnte Oxanilsäure nicht erhalten werden. Endlich setzte ich noch bei  $-80^\circ$  zu einer ätherischen Lösung von Oxalylchlorid (6.4 g) 2 Moleküle Wasser zu (2 g), und zwar, um es leichter in Reaktion zu bringen, nach Verdünnung mit Aceton. Nach Abdunsten des Lösungsmittels ließen sich auch hier nur Spuren Oxalsäure nachweisen.

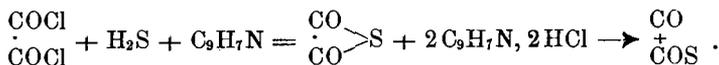
#### Oxalylchlorid + oxalsaures Silber.

Läßt man zu 16 g oxalsaurem Silber, das mit 50 ccm Äther übergossen ist, eine Lösung von 6.4 g Oxalylchlorid in 50 ccm Äther langsam zufließen, so tritt sofort starke Gasentwicklung (CO und CO<sub>2</sub>) ein, die längere Zeit anhält, bis alles Oxalylchlorid verschwunden ist. Bei  $-80^\circ$  wirkt Oxalylchlorid in ätherischer Lösung auf oxalsaures Silber nicht ein; läßt man die Lösung sich erwärmen, so tritt bei Beginn der Reaktion auch sofort Zersetzung des gebildeten Oxalsäureanhydrids ein.

#### Oxalylchlorid + Schwefelwasserstoff und Mercaptan.

In eine ätherische Oxalylchloridlösung wurde mehrere Stunden lang ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoff eingeleitet, ohne daß das Chlorid sich veränderte. Läßt man dagegen gleichzeitig eine

ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Chinolin<sup>1)</sup> zutropfen, so tritt starke Gasentwicklung (CO) und Ausscheidung von salzsaurem Chinolin ein. Dithiooxalsäure wurde nicht erhalten, die Reaktion ist vielmehr folgendermaßen verlaufen:



Wohl aber gelingt die Darstellung des Dithiooxalesters aus Oxalylchlorid und Mercaptan. Man gibt zu einer Lösung von 15 g Oxalylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Äther unter guter Kühlung eine Lösung von 15 g Äthylmercaptan (2 Mol.) in 50 ccm Äther und läßt eine Stunde in der Kälte stehen. Der Thioester wird durch Destillation isoliert und gereinigt. Sdp. 238—240° bei 757 mm Druck. Er stellt ein gelbes, dickes Öl dar, das bei 24—25° zu hellgelben Krystallen erstarrt. Wie alle Thioester, hat er einen äußerst unangenehmen Geruch.

0.1496 g Sbst.: 0.2210 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O.  
(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS)<sub>2</sub>. Ber. C 40.41, H 5.66.  
Gef. » 40.28, » 5.46.

Dithioester der Oxalsäure waren noch nicht bekannt<sup>2)</sup>, dagegen ist ein Thiooxalester<sup>3)</sup> aus Äthylloxalsäurechlorid und Mercaptan, also nach demselben Verfahren dargestellt.

#### Sonstige Reaktionen.

Leitet man Oxalylchloriddämpfe durch ein Glasrohr (ca. 1 m lang) und erhitzt dieses auf 200°, so wird das Chlorid nicht verändert, bei ca. 600° dagegen zerfällt es quantitativ in Phosgen und Kohlenoxyd. Der Nachweis geschah beide Male durch Einleiten der erhitzten Dämpfe in eine Anilinlösung; im ersten Fall wurde Oxanilid (aus 3.2 g Oxalylchlorid 5.4 g, ber. 6.0 g), im zweiten Diphenylharnstoff (aus 3.2 g Oxalylchlorid 4.8 g, ber. 5.3 g) gewonnen.

Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid wirken auf Oxalylchlorid auch bei längerem Erhitzen im Bombenrohr auf 130° nicht ein, eine Tatsache, die für die Darstellung des Chlorids wichtig ist. Auch gegen warme, rauchende Schwefelsäure ist Oxalylchlorid beständig; zu auf 120° erwärmter Säure wurde Oxalylchlorid derart zugefügt, daß seine Dämpfe eine 10 cm hohe Schicht der Säure zu passieren hatten; nach Einleiten der Dämpfe in Anilinlösung wurde Oxanilid in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

<sup>1)</sup> Chinolin verändert Oxalylchlorid nicht.

<sup>2)</sup> Weitere Arbeiten mit diesem Körper mußten wegen seiner Giftigkeit aufgegeben werden.

<sup>3)</sup> Morly, Saint, Journ. Chem. Soc. 43, 400.

## Oxalychlorid und Aluminiumchlorid.

Versetzt man eine Lösung von 6.4 g Oxalychlorid (1 Mol.) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 13 g Aluminiumchlorid (2 Mol.), so tritt in der Kälte keine sichtbare Reaktion ein, wohl aber bei schwachem Erwärmen, wie durch eine konstante Gasentwicklung bemerkbar wird. Der Versuch wurde so angeordnet, daß die entweichenden Gase (CO und  $\text{COCl}_2$ ) eine Anilinlösung passieren mußten. So wurden 10.1 statt 10.6 g Diphenylharnstoff gewonnen.

Gibt man Benzol zu, so erhält man durch Reaktion desselben mit dem Phosgen quantitativ Benzophenon. In eine Lösung von 12.7 g Oxalychlorid in 25 ccm Benzol und 50 ccm Schwefelkohlenstoff werden allmählich 26 g Aluminiumchlorid eingetragen; dann wird noch 2 Stunden gekocht und durch Versetzen mit Eiswasser aufgearbeitet. Bei der Destillation wurden 16.2 g statt 18.2 g Benzophenon gewonnen.

Derselbe Versuch wurde ferner unter guter Kühlung ausgeführt, nur mit der Abänderung, daß eine Schwefelkohlenstofflösung des Oxalychlorids langsam zu einer Mischung von Aluminiumchlorid, Benzol und Schwefelkohlenstoff zugetropft wurde. Auch hierbei wurde nicht das erwartete Benzil erhalten, sondern neben geringen Mengen Benzophenon fast quantitativ Benzoylchlorid, das primäre Reaktionsprodukt aus Phosgen und Benzol.

**562. Wilhelm Steinkopf und Czeslau Benedek:  
Über Phenyl-nitroäthenyl-amidoxim.**

(II. Mitteilung über negativ substituierte Amidoxime<sup>1)</sup>).

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

In Gemeinschaft mit L. Bohrmann hat der eine von uns vor etwa 1½ Jahren über einige halogenierte Amidoxime berichtet<sup>1)</sup>, so über Mono-, Di- und Trichlor-, sowie Monojod-äthenylamidoxim und einige Derivate derselben. Das Interessanteste an diesen Körpern war die offenbar durch die Halogenatome bewirkte sehr leichte Bildungsfähigkeit und relativ große Beständigkeit gegen Wasser. Daß es nicht die Halogenatome als solche, sondern ihr negativer Charakter war, der diese Eigenschaften hervorrief, wurde am Nitro-äthenylamidoxim<sup>2)</sup> nachgewiesen, das sich durch relativ leichte Entstehung und

<sup>1)</sup> Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1633 [1907].

<sup>2)</sup> Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1044 [1908].