

Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid.

Versetzt man eine Lösung von 6.4 g Oxalylchlorid (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 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 Oxalylchlorid 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 Oxalylchlorids 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 Amidoxime¹⁾).

[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 $1\frac{1}{2}$ Jahren über einige halogenierte Amidoxime berichtet¹⁾, 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-äthenylamidoxim²⁾ nachgewiesen, das sich durch relativ leichte Entstehung und

¹⁾ Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1633 [1907].

²⁾ Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1044 [1908].

Wasserbeständigkeit den halogenierten Amidoximen anschloß. Es war für uns von Interesse, den Einfluß der Phenylgruppe bei Amidoximen kennen zu lernen, die, wie Halogen und Nitro, negativen Charakter, aber zum Unterschiede davon eine große Raumerfüllung besitzt.

Als Beispiel wählten wir das Phenyl-nitro-äthenylamidoxim, das bei der Einwirkung von wäßriger Hydroxylaminchlorhydratlösung auf das Natriumsalz des Phenyl-nitro-acetonitrils momentan in guter Ausbeute entsteht. Der Körper bildet weiße, bei 125° schmelzende Krystalle. Die momentane Bildungsweise des Körpers läßt die Phenylgruppe in ihrer Wirkungsweise als identisch mit den Halogenen erscheinen; im Gegensatz dazu ist das Phenyl-nitro-äthenylamidoxim durch eine große Unbeständigkeit ausgezeichnet, derart, daß es sich in geschlossenen Gefäßen schon nach wenigen Tagen zersetzt (offen aufbewahrt hält es sich länger), und daß in seiner wäßrigen Lösung schon in der Kälte freies Hydroxylamin nachgewiesen werden kann.

Sonst gibt der Körper die charakteristischen Reaktionen der Amidoxime, mit Eisenchlorid eine violette Färbung und mit Chlorwasserstoff ein salzsaures Salz.

Von einem gewissen Interesse sind die Salze des Phenyl-nitro-äthenylamidoxims. Der Körper ist zweibasisch, und dementsprechend gibt er auch saure und neutrale Salze. Das Kupfersalz entspricht der neutralen, das Bariumsalz der sauren Form. Wir nehmen an, daß im letzteren Falle das Barium an der Nitrogruppe hängt, da Bariumsalze von Amidoximen nicht bekannt sind.

Experimenteller Teil.

Phenyl-nitro-äthenylamidoxim, $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot C \begin{matrix} \swarrow N.OH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$.

1 Mol. *aci*-Phenyl-nitroacetonitrilnatrium, dargestellt nach der Methode von Wislicenus¹⁾ aus Benzylcyanid, Äthylnitrat, Natrium und Alkohol, werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Sofort fallen reichlich weiße Krystalle aus, die abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden. Zur Reinigung werden sie in Äther gelöst, mit Ligroin versetzt und der Äther dann durch Abdunsten im Vakuum entfernt. Es resultieren dabei schöne, weiße Krystalle vom Schmp. 125°.

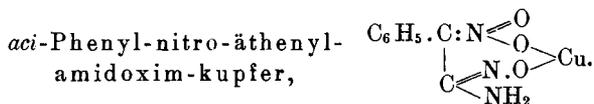
¹⁾ Wislicenus, diese Berichte 35, 1755 [1902].

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther und unlöslich in Ligroin, Benzol und Toluol. In geschlossenen Gefäßen zersetzt er sich nach wenigen Tagen unter Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte und Schmierens; die wäßrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalisches Quecksilberchlorid; Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

0.1540 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.2036 g Sbst.: 39.3 ccm N (18°, 740 mm).

C₈H₉O₃N₃. Ber. C 49.23, H 4.62, N 21.54.
Gef. » 48.62, » 4.76, » 21.67.

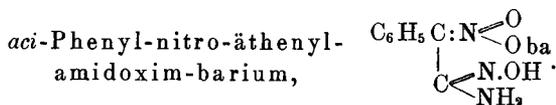
Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidoxims in Form weißer, bei 153° schmelzender Krystalle.



Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g *aci*-Phenylnitroacetonitrilnatrium wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0.3 g Natriumcarbonat und 0.4 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Die so entstandene Lösung von *aci*-Phenylnitroäthenylamidoxim-natrium wird mit Kupfersulfatlösung versetzt, worauf sich das Kupfersalz als hellgrüner, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag abscheidet.

0.2262 g Sbst.: 0.1038 g CNSCu.

C₈H₇O₃N₃Cu. Ber. Cu 24.79. Gef. Cu 24.00.



Die wie beim Kupfersalz hergestellte Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbariumlösung versetzt. Es fallen sofort weiße Krystalle des Bariumsalzes aus.

0.1182 g Sbst.: 0.0514 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₆N₆Ba. Ber. Ba 26.15. Gef. Ba 25.60.