

hiert. Es wurden 27.3 g (61.2% d. Th.) Di-*n*-dodecyl-malonsäure,  $(C_{12}H_{25})_2C(COOH)_2$ , erhalten; Nadeln aus Eisessig, Schmp.  $80^{\circ}$  (korr.).

4.702 mg Sbst.: 12.680 mg  $CO_2$ , 4.980 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{52}O_4$  (440.4). Ber. C 73.55, H 11.92. Gef. C 73.55, H 11.85.

26.0 g Malonsäure wurden im Vakuum erhitzt. Bei  $115^{\circ}$  begann die  $CO_2$ -Abspaltung. Die  $\alpha$ -*n*-Dodecyl-*n*-tetradekansäure destillierte bei 2 mm Hg und  $245-248^{\circ}$ : 22.7 g (95.0% d. Th.) eines schwach gelben Öls, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Säure wurde durch Umlösen aus Aceton und Benzin in feinen Prismen erhalten; Schmp.  $70-71^{\circ}$  (korr.).

0.2351 g Sbst. verbrauchten 5.92 ccm 0.1-n. alkohol. KOH. — 4.545 mg Sbst.: 13.104 mg  $CO_2$ , 5.392 mg  $H_2O$ .

$C_{26}H_{52}O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 396.4, C 78.72, H 13.22. Gef. Mol.-Gew. 397.2, C 78.61, H 13.27.

2.4.6-Tribrom-anilid der  $\alpha$ -Dodecyl-tetradekansäure: Täfelchen aus Alkohol und Benzin, Schmp.  $115^{\circ}$  (korr.).

3.124 mg Sbst.: 1.063 mg Br.

$C_{32}H_{54}ONBr_3$  (708.2). Ber. Br 33.86. Gef. Br 34.02.

#### 148. Wilhelm Prandtl und Werner Dollfus: Über das Trichlor-nitroso-methan, das Dichlor-formoxim (Phosgen-oxim) und einige ihrer Derivate, 2. Mitteil.: Über zwei neue Derivate der Kohlensäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. März 1932.)

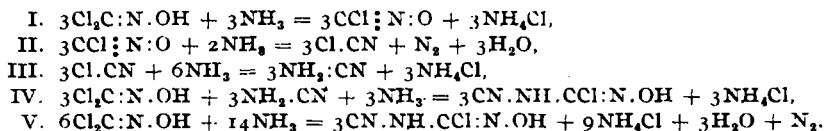
In Fortführung der Arbeiten von W. Prandtl und K. Sennewald<sup>1)</sup> waren wir zunächst bestrebt, die Darstellungsmethoden für die Ausgangsstoffe, deren Ausbeuten noch zu wünschen übrig ließen, zu verbessern und so die weiteren Untersuchungen zu erleichtern. Die Darstellung des ursprünglichen Ausgangsmaterials, des Trichlormethyl-sulfonsäure-chlorides, konnten allerdings auch wir nicht günstiger gestalten, wohl aber können wir bessere Vorschriften angeben für die Darstellung des trichlormethyl-sulfinsäuren Natriums, des Trichlor-nitroso-methans und des Dichlor-formoxims aus Trichlormethyl-sulfonsäure-chlorid. Die Darstellung des Dichlor-formoxims geschieht jetzt zwar einfacher nach der Vorschrift von G. Endres<sup>2)</sup> durch Behandeln von Knallquecksilber mit Chlor, das für die vorliegende Untersuchung benötigte Dichlor-formoxim wurde aber noch aus Trichlormethyl-sulfonsäure-chlorid gewonnen, von dem uns größere Mengen teils durch die dankenswerte Vermittlung von Hrn. Prof. Dr. K. H. Meyer im Hauptlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie in Ludwigshafen a. Rh., teils durch die Firma Gebrüder Dollfus in Chemnitz hergestellt wurden.

Der Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung ist das Studium der Einwirkung von Ammoniak und von Hydrazin auf Dichlor- und Dibrom-formoxim. Wir erhielten daraus mit Ammoniak das Cyan-amido-chlor-formoxim und das Cyanamido-brom-formoxim,  $N:C.HN.C(Cl, Br):N.OH$  bzw.  $NH:C:N.C(Cl, Br):N.OH$ . Die analoge Einwirkung von Hydrazin auf Dichlor-formoxim lieferte das schon bekannte Triamino-guanidin-Chlorhydrat,  $NH_2.N:C(NH.NH_2)_2, HCl$ .

<sup>1)</sup> B. 62, 1754 [1929].

<sup>2)</sup> B. 65, 65 [1932].

Cyanamido-chlor-formoxim wird erhalten durch Einwirkung von konz. wäßriger Ammoniak-Lösung auf eine ätherische Lösung von Dichlor-formoxim. Dabei wird letzterem Chlorwasserstoff entzogen unter intermediärer Bildung von Chlor-formnitriloxyd (I), welch letzteres mit Ammoniak Chlorcyan, Stickstoff und Wasser liefert (II); Chlorcyan und Ammoniak geben Cyanamid (III), das sich mit unverändertem Dichlor-formoxim umsetzt zu Cyanamido-chlor-formoxim (IV):



Ein Beweis für die Richtigkeit dieses Reaktionsverlaufes und für die Formel des Cyanamido-chlor-formoxims ist dessen Synthese aus Dichlor-formoxim und Cyanamid. Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Chlorsilber das Silbersalz des Cyanamido-chlor-formoxims, das beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff Cyanamido-chlor-formoxim liefert.

Cyanamido-chlor-formoxim bildet farb- und geruchlose, nadelförmige Krystalle vom Schmp.  $168^\circ$ , die schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig sind und sich unzersetzt sublimieren lassen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt destilliert die Verbindung unter teilweiser Zersetzung. Zum Unterschied vom Dichlor-formoxim greift das Cyanamido-chlor-formoxim weder für sich, noch in Lösung die Haut an. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzol, in dem es bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei Siedetemperatur im Verhältnis 1 : 75 löslich ist. Die wäßrige Lösung reagiert neutral, zeigt fast keine elektrische Leitfähigkeit (spezif. Leitfähigkeit =  $0.000053 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Dementsprechend entsteht mit Silbernitrat zunächst keine Fällung; bei längerem Stehen tritt allmählich Trübung und Abscheidung von Chlorsilber ein. Krystallisierte Salze des Cyanamido-chlor-formoxims mit Basen oder Säuren konnten nicht erhalten werden.

Gegen Ammoniak ist das Cyanamido-chlor-formoxim beständig. Beim Kochen mit verdünnten Laugen färbt sich die wäßrige Lösung gelb unter Gasentwicklung. Beim darauffolgenden Ansäuern wird sie farblos und gallertig und gibt an Äther eine farblose, amorphe Substanz ab, die noch nicht weiter untersucht wurde. Gegen verd. Säuren ist das Cyanamido-chlor-formoxim außerordentlich beständig; es verträgt 8-stdg. Erhitzen mit 10-proz. Schwefelsäure im Einschlußrohr auf  $100^\circ$ . Erst wenn man es damit auf  $200^\circ$  erhitzt, zerfällt es in Kohlendioxyd, Ammoniak und Hydroxylamin.

Cyanamido-brom-formoxim ist der Chlor-Verbindung durchaus analog. Zu seiner Darstellung wählten wir anstatt der komplizierten Reaktion zwischen Ammoniak und Dibrom-formoxim die Umsetzung des letzteren mit Silber-cyanamid. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet Cyanamido-brom-formoxim farb- und geruchlose Nadeln, die bei  $140^\circ$  unt. Zers. schmelzen.

Die Einwirkung von Hydrazin auf Dichlor-formoxim ist wegen der reduzierenden Eigenschaften des ersteren teilweise verschieden von der

des Ammoniaks. In wäßriger Lösung wird Dichlor-formoxim durch Hydrazin zu Blausäure reduziert:



Läßt man auf eine ätherische Lösung von Dichlor-formoxim unter guter Kühlung eine ätherische Emulsion von Hydrazin-Hydrat einwirken, so entsteht das schon bekannte Triamino-guanidin-Chlorhydrat, das durch Schmelzpunkt, Analyse und als Tribenzyliden-verbindung identifiziert wurde. Seine Bildung läßt sich folgendermaßen erklären: Wie unter der Einwirkung von Ammoniak geht das Dichlor-formoxim zunächst unter intermediärer Bildung von Chlor-formnitriloyd in Chlorcyan über, welches letzteres mit überschüssigem Hydrazin Triamino-guanidin-Chlorhydrat liefert:



Neben der Bildung von Triamino-guanidin liefert die Umsetzung zwischen Dichlor-formoxim und Hydrazin aber auch andere, noch nicht näher untersuchte Produkte, ferner ist der Reaktionsverlauf anders, wenn man auf 1 Mol Dichlor-formoxim 2 Mole Hydrazin einwirken läßt.

### Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung von trichlormethyl-sulfin-saurem Natrium: Die in der ersten Mitteilung (S. 1760) angegebene Vorschrift von O. Loew ist dahin abzuändern, daß an Stelle von Äthylalkohol der niedriger siedende Methylalkohol als Lösungsmittel für das Trichlormethyl-sulfonsäure-chlorid verwendet wird. Es ist notwendig, daß die mit Schwefelwasserstoff reduzierte methylalkohol. Lösung möglichst genau mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert wird (Tüpfeln auf feuchtes Kongo-Papier); bei Vermeidung eines Überschusses an Alkali ist die methylalkohol. Lösung des trichlormethyl-sulfin-sauren Natriums farblos und das daraus gewonnene Salz viel haltbarer als früher angegeben wurde.

2. Darstellung von Trichlor-nitroso-methan: Bei dem früher angegebenen Verfahren — Erwärmen einer Lösung von trichlormethyl-sulfin-saurem Natrium in verd. Salpetersäure — tritt die Reaktion oft so plötzlich und stürmisch ein, daß ein Teil des Trichlor-nitroso-methans durch den Kühler unkondensiert entweicht, ein anderer Teil wird durch die überschüssige Salpetersäure zu Chlorepikrin oxydiert; die Ausbeute ist deshalb oft schlecht. Das stürmische Einsetzen der Reaktion deutete darauf hin, daß sie durch ein Reduktionsprodukt der Salpetersäure (salpetrige Säure) katalytisch beschleunigt wird. Es ist ferner notwendig, das gebildete Trichlor-nitroso-methan der weiteren Einwirkung der Salpetersäure sofort zu entziehen, also nicht einen Rückflußkühler anzuwenden. Diese Überlegungen führten zu folgender Vorschrift:

In einem Rundkolben der mit Tropftrichter versehen und mit einem absteigenden eisgekühlten Schlangenkühler verbunden ist, erwärmt man 250 ccm 20-proz. Schwefelsäure auf etwa 70° und läßt dann durch den Tropftrichter eine kalt bereitete Lösung von 94 g trichlormethyl-sulfin-saurem Natrium (entsprechend 100 g Trichlormethyl-sulfonsäure-chlorid), 50 g Kaliumnitrat und 25 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser einfließen. Die Reaktion verläuft exotherm, und man regelt den Zufluß der Salzlösung

<sup>3)</sup> s. Pellizzari u. Gaiter, Gazz. chim. Ital. 44, II 75, 78 [1924].

so, daß das Reaktionsgemisch ohne weitere Erwärmung von außen auf etwa 70° gehalten wird. Der Kolben-Inhalt färbt sich alsbald tiefblau, und es destilliert Trichlor-nitroso-methan ab, das sich in der eisgekühlten Vorlage zu einer tiefblauen Flüssigkeit kondensiert. Sobald der Kolben-Inhalt farblos geworden ist, entfernt man die Vorlage; bei längerem Erwärmen und zu hoher Temperatur wird das Trichlor-nitroso-methan durch Zersetzungs- und Nebenprodukte verunreinigt. Nach der neuen Vorschrift erhält man sofort ganz reines Trichlor-nitroso-methan in einer Ausbeute von 75–80% d. Th.

3. Darstellung von Dichlor-formoxim aus Trichlor-nitroso-methan (Vorsicht! Gummi-Handschuhe, Gasmasken!): a) mit Zinnchlorür: Zu einer Lösung von 30 g Trichlor-nitroso-methan in 100 ccm Äther, die sich in einem mit Eiswasser gekühlten Rundkolben von 250 ccm Inhalt mit Rührwerk und Tropftrichter befindet, läßt man unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 47 g frisch dargestelltem Zinnchlorür-Dihydrat in 50 ccm kalter konz. Salzsäure so langsam zutropfen, daß der Äther nicht ins Sieden gerät. Die blaue Farbe der Lösung verschwindet, sobald die berechnete Menge Zinnchlorür zugesetzt ist. Da der Endpunkt der Reaktion an der Entfärbung der Lösung scharf zu erkennen ist, kann man auch eine Zinnchlorür-Lösung von unbekanntem Gehalt verwenden, doch ist ein Überschuß zu vermeiden. Die jetzt stark nach Dichlor-formoxim riechende Lösung wird unter dem Abzug in einem geräumigen Scheidetrichter mit Eiswasser auf das 5-fache Volumen verdünnt; die sich dabei ausscheidende ätherische Lösung wird abgetrennt und die wäßrige Lösung noch 2–3-mal mit Äther ausgeschüttelt; die ätherischen Auszüge werden gesammelt und mit Chlorcalcium gut getrocknet. Der Äther wird bei Zimmer-Temperatur unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in der früher angegebenen Weise im Vakuum fraktioniert destilliert. Aus 30 g Trichlor-nitroso-methan erhält man so 16 g Dichlor-formoxim, was etwa 70% der berechneten Ausbeute beträgt. — b) mit schwefliger Säure: Die Reduktion des Trichlor-nitroso-methans mit schwefliger Säure erfolgt in der gleichen Apparatur wie die mit Zinnchlorür. Als Lösungsmittel für das Trichlor-nitroso-methan verwendet man 50-proz. Alkohol. Die schweflige Säure verwendet man entweder in Form der wäßrigen Lösung, deren Gehalt nicht bekannt zu sein braucht, oder als Schwefeldioxyd-Gas, indem man den Tropftrichter durch ein Gaseinleitungsrohr ersetzt. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man wieder am Verschwinden der blauen Farbe. Die alkohol. Dichlor-formoxim-Lösung wird mit Wasser auf das Vierfache verdünnt und ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge werden wie oben angegeben weiterverarbeitet. Ausbeute wie oben.

Bei allen Arbeiten mit Dichlor-formoxim ist verdünnte Ammoniak-Lösung bereit zu halten zur Vernichtung aller dichlor-formoxim-haltigen Abfälle und Rückstände!

4. Zersetzlichkeit des Dichlor-formoxims: Nach unseren Beobachtungen ist das Phosgen-oxim, auch wenn es in Gefäßen mit eingeschliffenem Glasstopfen im Exsiccator aufbewahrt wird, bei gewöhnlicher Temperatur nicht längere Zeit haltbar; mehrere Proben zeigten schon nach wenigen Tagen einen merklich niedrigeren Schmelzpunkt. Eine größere Menge frisch destilliertes Phosgen-oxim vom Schmp. 39,5° wurde in einem zuge-

schmolzenen, starkwandigen Glasrohr längere Zeit aufbewahrt und beobachtet. Schon nach wenigen Tagen nahm die anfangs vollkommen durchkrystallisierte Probe ein feuchtes Aussehen an, nach etwa 1 Woche konnte man deutlich Krystalle und eine Flüssigkeit unterscheiden. Nach 24 Tagen wurde das Rohr geöffnet; es zeigte starken Druck, und die entweichenden Gase rochen nach Phosgen. Es wurden nun einige kleine, mit frisch bereitetem Dichlor-formoxim gefüllte Kölbchen an ein mit Quecksilber gefülltes Eudiometerrohr angeschlossen und unter Quecksilber-Verschluß bei Atmosphären-Druck aufbewahrt; es entwickelte sich ein farbloses Gas, während sich die Oberfläche des absperrenden Quecksilbers mit einer farblosen Schicht überzog. Nach 3–4 Wochen war die Gasentwicklung beendet, und das Oxim völlig zersetzt. Der Rückstand bestand aus einem Gemenge von Chlorpikrin, Ammonium- und Hydroxylammoniumchlorid, während im entwickelten Gas  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  (bzw.  $\text{COCl}_2$ ), sowie Stickstoff gefunden wurden; der Überzug auf dem Quecksilber erwies sich als ein Gemenge von Quecksilbercyanid und -chlorid, was auf die Bildung von Chlorcyan hinweist. Die Zersetzung wurde auch quantitativ verfolgt, doch stimmten die Befunde bei verschiedenen Versuchen nicht gut miteinander überein. Zweifellos ist die Zersetzung stark von der Temperatur und anderen Zufälligkeiten, Feuchtigkeit u. dergl., abhängig. Beim Aufbewahren in Quarzglas verläuft die Zersetzung wie in gewöhnlichem Glas.

5. Einwirkung von Ammoniak auf Dichlor-formoxim: Mit trockenem, gasförmigem oder flüssigem Ammoniak reagiert Phosgen-oxim auch bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr lebhaft unter Bildung von viel Ammoniumchlorid, das unverändertes Oxim einschließt und zunächst der Reaktion entzieht. Die Reaktion wird deshalb erst nach etwa 24-stdg. Einwirkung von flüssigem Ammoniak, in welchem Ammoniumchlorid löslich ist, vollständig. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks erhält man eine gelbe, trockne Masse, welche aus denselben Produkten besteht, die man bei der bequemer auszuführenden Einwirkung von wäßriger Ammoniak-Lösung auf ätherische Phosgen-oxim-Lösung erhält.

Zu einer Lösung von 10 g Dichlor-formoxim in 100 ccm Äther, die sich in einem mit Eiswasser gekühlten, mit Rührwerk und Tropftrichter versehenen Rundkolben von 250 ccm Inhalt befindet, läßt man unter lebhaftem Rühren konz. wäßrige Ammoniak-Lösung (30-proz.) so langsam zutropfen, daß der Äther nicht ins Sieden gerät. Die Lösung färbt sich dabei zuerst gelb, dann orange; sobald der Kolben-Inhalt gegen Lackmus oder Curcuma alkalisch reagiert, trennt man im Scheidetrichter ätherische und wäßrige Lösung und schüttelt letztere noch 2- bis 3-mal mit Äther aus. Beim Eindunsten der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung erhält man gelbe, nadelförmige Krystalle von noch unreinem Cyanamido-chlor-formoxim, die so oft aus Benzol umkrystallisiert werden, bis sie farblos geworden sind und den Schmp. 168° zeigen. Ausbeute 1.5 g (etwa 30% der berechneten).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_3\text{Cl}$ . Ber. C 20.09, H 1.68, N 35.14, Cl 29.71. Gef. C 20.40, H 1.85, N 34.23, Cl 29.41.

Die Substanz ließ sich nicht bis zur Gewichtskonstanz trocknen, da sie sich leicht verflüchtigt.

Molekulargewichts-Bestimmung: kryoskopisch nach Rast in Campher: gef. 103, 104; ebullioskopisch nach Swietoslawski: in Äther: gef. 110, in Benzol: gef. 113; ber. 119.5.

Der Stoff, welchem die bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Phosgen-oxim auftretende, intensive, gelbe Farbe zuzuschreiben ist, konnte bisher nicht isoliert werden, weil seine Menge sehr klein war, und weil er sich nicht von den gleichzeitig entstehenden, großen Mengen Ammoniumchlorid abtrennen ließ.

6. Darstellung von Cyanamido-chlor-formoxim aus Dichlor-formoxim und Silber-cyanamid: 1.25 g Cyanamid-silber wurden 10 Stdn. mit 0.7 g Dichlor-formoxim und 10 ccm Wasser geschüttelt; dann wurde die Suspension mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die ätherischen Auszüge aus dem Filtrat vom Schwefelsilber wurden mit Natriumsulfat getrocknet; beim Verdunsten hinterließen sie farblose Nadeln, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol scharf bei 168° schmolzen und, dem aus Ammoniak und Phosgen-oxim gewonnenen Cyanamido-chlor-formoxim beigemengt, dessen Schmelzpunkt nicht beeinflussten. Die Ausbeute an Cyanamido-chlor-formoxim nach diesem Verfahren ist schlecht (etwa 20% der berechneten), weil das Cyanamid-silber rasch von Chlorsilber eingehüllt und unwirksam gemacht wird. In ätherischer Suspension findet überhaupt keine Reaktion statt. Ähnlich verläuft:

7. die Darstellung von Cyanamido-brom-formoxim aus 3.6 g Dibrom-formoxim (dargestellt nach G. Endres<sup>4)</sup>), 4.5 g Cyanamid-silber und 10 ccm Wasser bei 10-stdg. Schütteln. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol wurden 0.6 g Cyanamido-brom-formoxim in farblosen Nadeln erhalten, die bei 140° unt. Zers. schmolzen.

$C_2H_5ON_3Br$ . Ber. C 14.62, H 1.21, N 25.61, Br 48.78. Gef. C 14.60, H 1.14, N 24.40, Br 48.89.

Auch hier konnte beim Trocknen wegen der Flüchtigkeit der Verbindung keine Gewichtskonstanz erreicht werden.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast in Campher: Gef. 141, 150, ber. 164.

8. Umsetzung von Dichlor-formoxim mit Hydrazin-Hydrat: Zu einer Lösung von 6 g Dichlor-formoxim in 100 ccm absol. Äther, die sich in einem mit Eiswasser gekühlten, mit Tropftrichter und Rührwerk versehenen Rundkolben von 250 ccm Inhalt befindet, läßt man unter lebhaftem Rühren 12 g Hydrazin-Hydrat so langsam zutropfen, daß der Äther nicht ins Sieden gerät. Schon die ersten Tropfen rufen eine Fällung von farblosen Krystallen hervor. Nach Beendigung des Eintropfens rührt man noch so lange weiter (etwa  $\frac{1}{2}$  Stde.), bis die Lösung nicht mehr nach Phosgen-oxim riecht. Der aus Ammoniumchlorid und Triamino-guanidin-Chlorhydrat bestehende Krystallbrei wird abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Triamino-guanidin-Chlorhydrat ist darin viel schwerer löslich als Ammoniumchlorid; zur endgültigen Reinigung wird es noch aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt dann scharf bei 238.5°. Ausbeute 2.4 g (15% der berechneten). Es wurde durch Analyse und Überführung in das Tribenzyliden-triamino-guanidin nach Stollé<sup>5)</sup> identifiziert. Der Schmelzpunkt des letzteren wurde zu 195.5° gefunden, während Stollé 196° angibt.

<sup>4)</sup> B. 65, 65 [1932].

<sup>5)</sup> B. 37, 3548 [1904].