

Die zur Verfügung stehende Menge der Säure war zu gering, als daß eine Aufklärung möglich war. Aus der alkoholischen Mutterlauge, aus der die neue Säure krystallisiert war, wurde nur Ammoniumjodid in reichlicher Menge erhalten.

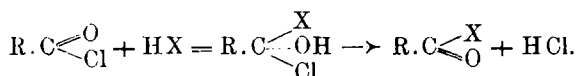
Breslau, chemisches Universitätslaboratorium.

### 168. H. Staudinger und E. Anthes: Über die Darstellung und die Reaktionen der Säurehaloide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich <sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 12. April 1913.)

Beobachtungen über das Verhalten von Säurechloriden gegen Metalle, die bei der Darstellung von Ketenen gemacht wurden, führten zu dem Schlusse, daß, entgegen der üblichen Auffassung, das Halogenatom in den Säurehaloiden nicht beweglich, sondern am ungesättigten Kohlenstoff der Carbonylgruppe fest gebunden ist<sup>2)</sup>. Diese Annahme machte verständlich, daß das Halogenatom gegen Metalle nicht reaktionsfähig ist. Die scheinbar damit im Widerspruch stehende leichte Umsetzung mit Wasser, Alkohol und Aminen ist auf primäre Addition an die Carbonylgruppe zurückzuführen und danach folgendermaßen zu formulieren:



Es ist dies eine Formulierung, die schon früher, wie in der vorigen Veröffentlichung übersehen wurde, verschiedene Male vorgeschlagen worden ist<sup>3)</sup>, zuerst und am eingehendsten begründet von A. Werner<sup>4)</sup>, ohne aber allgemeine Anwendung gefunden zu haben<sup>5)</sup>.

Auf Grund dieser Auffassung ergibt sich eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Säurebromiden und Säurejodiden aus Säurechloriden, die hauptsächlich zur Darstellung der bisher schwer zugänglichen Säurejodide Anwendung finden kann.

<sup>1)</sup> Ein großer Teil der Versuche ist schon vor längerer Zeit im Chemischen Institut Karlsruhe ausgeführt worden.

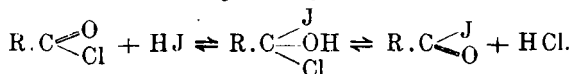
<sup>2)</sup> Staudinger, K. Clar und E. Czako, B. **44**, 1640 [1911].

<sup>3)</sup> F. Straus, B. **42**, 2171 [1909]; A. **370**, 333; H. Meyer, M. **27**, 36 [1906].

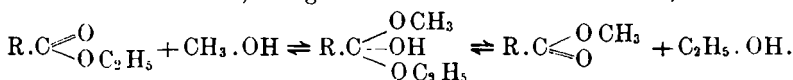
<sup>4)</sup> Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 411.

<sup>5)</sup> Vergl. die neueren Lehrbücher von Richter-Anschütz-Schröter, Meyer-Jacobson, Bernthsen.

Läßt man Bromwasserstoff resp. Jodwasserstoff auf Säurechloride einwirken, so wird der Halogenwasserstoff gerade so wie Wasser, Alkohol usw. an das Carbonyl angelagert, und das unbeständige Additionsprodukt zerfällt einmal in das Säurechlorid und den Halogenwasserstoff, in der Hauptsache aber in das Säurebromid resp. -jodid und Chlorwasserstoff. Bei Anwendung von überschüssigem Brom- resp. Jodwasserstoff wird der Zerfall in erster Richtung zurückgedrängt, so daß man unter diesen Bedingungen Säurechloride vollständig in Säurebromide resp. Säurejodide verwandeln kann:



Die Umsetzung ist mit dem Austausch der Alkoholgruppe eines Esters gegen einen anderen Alkohol zu vergleichen; eine schon oft beobachtete Reaktion, die ganz ähnlich zu formulieren ist<sup>1)</sup>:



Bisher wurden nach dieser Methode Acetylbromid und -jodid, Diphenyl-acetyljodid, Benzoylbromid und -jodid und Oxalylbromid<sup>2)</sup> dargestellt.

Wie wohl allgemein die Umsetzungen der Säuren und Säurederivate vom ungesättigten Zustand des Carbonyls abhängig sind, so erfolgt auch die Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff auf verschiedene Säurechloride je nach der Beschaffenheit des Carbonyls verschieden schnell<sup>3)</sup>. Oxalylchlorid, das als *o*-Diketonderivat

<sup>1)</sup> Mittels Magnesiumbromid, Magnesiumjodid, Calciumjodid sind Säurechloride in -bromide oder -jodide schon übergeführt worden; vergl. Spindler, A. 231, 272; N. Kishner, C. 1909, II, 1132. Die Umsetzungen sind ähnlich auf Additionen der Metallhaloide an das Carbonyl zurückzuführen.

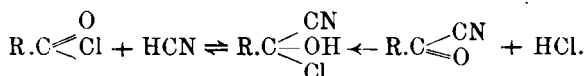
<sup>2)</sup> Thionylchlorid wird durch Behandeln mit Bromwasserstoff in Thionylbromid übergeführt, wie A. Besson, C. r. 122, 322 [1896], nachwies. Die ungesättigte S:O-Gruppe addiert also in gleicher Weise wie die C:O-Gruppe Halogenwasserstoff. Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Thionylchlorid vergl. A. Besson, C. r. 123, 884 [1896].

<sup>3)</sup> Es lassen sich deutlich Beziehungen zwischen der ungesättigten Natur des Carbonyls und der Zersetzlichkeit der Säurehaloide durch Wasser erkennen. So wurde bei den aromatischen Aldehyden nachgewiesen, daß die Einführung einer Methoxygruppe, hauptsächlich aber einer Dimethylamino-Gruppe, das Carbonyl gegenüber Diphenylketen reaktionsfähiger macht, Staudinger und Kon, A. 384, 62. Entsprechend beobachtet man, daß das Dimethylamino-benzoylchlorid, die Verbindung mit der ungesättigsten Carbonylgruppe, gegen Wasser viel unbeständiger ist als das Anissäurechlorid, letzteres wieder etwas unbeständiger als das Benzoylchlorid, bei welchem die Carbonylgruppe relativ gesättigt ist.

ein relativ ungesättigtes Carbonyl hat, setzt sich sehr leicht mit Halogenwasserstoffsäuren um, Oxalylbromid ist also auf diese Weise leicht zu erhalten (über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Oxalylchlorid vergl. folgende Arbeit). Phosgen<sup>1)</sup> dagegen, dessen Carbonylgruppe infolge der Nachbarschaft zweier Chloratome einen gesättigten Charakter hat, reagiert mit Bromwasserstoff gar nicht, mit Jodwasserstoff nur langsam und erst bei höherer Temperatur.

Für den Reaktionsverlauf ist weiter auch die Art des Halogenwasserstoffs von wesentlicher Bedeutung; so bilden sich Säurejodide in der Regel leicht aus Säurechloriden, umgekehrt läßt sich aber Benzoylchlorid aus dem Benzoyljodid auch bei langer Einwirkung von Chlorwasserstoff nur in sehr geringer Menge erhalten; wahrscheinlich spaltet sich aus dem primären Anlagerungsprodukt Chlorwasserstoff mit viel größerer Geschwindigkeit ab als der Jodwasserstoff; zwischen Brom- und Chlorwasserstoff sind die Unterschiede dagegen nicht so groß, so daß hier längere Einwirkung von Bromwasserstoff nötig ist, um ein Säurechlorid in das -bromid überzuführen.

Durch Einwirkung von Blausäure, auch in sehr großem Überschuß, konnte weder aus dem Acetylchlorid noch aus dem reaktionsfähigen Oxalylchlorid ein Säurecyanid erhalten werden. Das primäre Anlagerungsprodukt zerfällt danach unter Abspaltung von Blausäure, nicht aber unter Abgabe von Chlorwasserstoff<sup>2)</sup>:



Die vorstehenden Versuche erklären auch in einfacher Weise die Bildung von bromsubstituierten Säurebromiden aus Säurechloriden bei der Hell-Volhardschen Reaktion, die von O. Aschan<sup>3)</sup> in letzter Zeit genauer untersucht worden ist, und von ihm auf eine Anlagerung von Brom an eine intermediär gebildete Enolverbindung zurückgeführt wird. Tatsächlich setzt sich aber der bei der Bromsubstitution gebildete Bromwasserstoff, wie vorstehend beschrieben, mit der COCl-Gruppe um, wie auch vor einiger Zeit Kurt H. Meyer<sup>4)</sup> angenommen hat und kürzlich A. Michael<sup>5)</sup> nachwies.

Eine Erörterung verdient noch die Tatsache, daß die Säurejodide reaktionsfähiger sind als die -bromide, und diese als die -chloride.

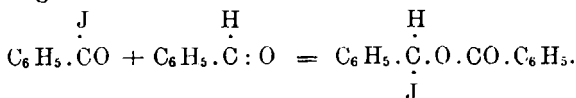
<sup>1)</sup> So ist auch Phosgen gegen Wasser viel beständiger als Oxalylchlorid, das äußerst zersetzlich ist.

<sup>2)</sup> Über die Darstellung von Säurecyaniden aus Säurechloriden mit Blausäure bei Gegenwart von Pyridin vergl. Claisen, B. 31, 1023 [1898].

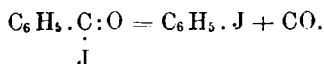
<sup>3)</sup> B. 45, 954 [1912]. <sup>4)</sup> B. 45, 2869 [1912]. <sup>5)</sup> B. 46, 136 [1913].

Das Jodatomb ist viel lockerer an das Kohlenstoffatom gebunden als Brom und dieses als Chlor, und somit beweglicher. So tritt Benzoyljodid im Gegensatz zum Benzoylchlorid mit Quecksilber in Reaktion — die Produkte sind noch nicht untersucht —; aus Oxalylbromid läßt sich das Halogen viel leichter abspalten als aus Oxalylchlorid.

Weiter lagert sich Benzoyljodid leichter an Benzaldehyd an als Benzoylbromid<sup>1)</sup>, während Benzoylchlorid gar nicht in Reaktion tritt; ein Unterschied, der nach folgender Formulierung der Reaktion ebenfalls mit der verschiedenen Beweglichkeit des Halogenatoms zusammenhängt:



Endlich sind die Säurejodide bei höherer Temperatur viel unbeständiger als die Bromide und Chloride und spalten sich viel leichter unter Kohlenoxyd-Abgabe<sup>2)</sup>, ebenfalls infolge der geringeren Festigkeit der Bindung des Jodatoms an das Kohlenstoffatom<sup>3)</sup>:



Verhalten im Vakuum bei:	500°	700°
Benzoylchlorid	beständig	beständig
Benzoylbromid	beständig	schwache Zersetzung unter Brombenzol-Bildung
Benzoyljodid	starke Zersetzung	sehr starke Zersetzung unter Jodbenzol-Bildung.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der drei Oxalylhaloide und Kohlensäure-haloide, das in der nachstehenden Mitteilung besprochen werden soll.

Infolge dieser verschiedenen festen Bindung der Halogenatome, wodurch verschiedene Affinitätsbeträge des Kohlenstoffs in Anspruch genommen werden — und zwar beim Jodatomb die geringsten, beim Chloratom die größten —, ist das Carbonyl in den Säurejodiden viel ungesättigter als in den -bromiden und -chloriden, und alle Reaktionen, die auf primärer Addition an das Carbonyl beruhen, finden deshalb bei den Säurejodiden viel leichter statt als bei den anderen -haloiden.

<sup>1)</sup> Über die Anlagerung von Benzoylbromid an Benzaldehyd vergl. Claisen, B. 14, 2475 [1881]

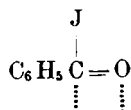
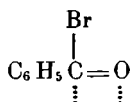
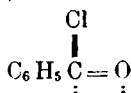
<sup>2)</sup> Über die CO-Abspaltung aus Säurechloriden vergl. Bistrzycki und Landtwing, B. 41, 686 [1908].

<sup>3)</sup> Acetyljodid zerfällt leicht in Jodmethyl und Kohlenoxyd. Vergl. auch das Verhalten von Diphenyl-acetyljodid im experimentellen Teil.

So sind z. B. die Säurejodide gegen Wasser bekanntlich viel empfindlicher als die -chloride, wie wir es bei den Benzoylhaloiden nach der von Straus vorgeschlagenen Methode<sup>1)</sup> genauer nachgewiesen haben.

	Umsetzung mit Wasser in %:		
	1. Stde.	2. Stde.	4. Stde.
Benzoylchlorid . . . .	4.1	8.6	12.5
Benzoylbromid . . . .	22.2	37.9	57.4
Benzoyljodid . . . .	68.8	78.3	79.4

Will man schließlich, wie in früheren Fällen die verschiedene Stärke des ungesättigten Zustandes durch die verschiedene Größe der Partialvalenzen ausdrücken, und gibt man weiter die Verschiedenartigkeit der einfachen Bindung durch dickere oder dünnere Bindestriche wieder, so kommt man für die drei Säurehaloide zu folgenden Formeln.<sup>2)</sup>:



### Experimentelles.

#### Darstellung von Acetylbromid.

In 13 g Acetylchlorid (Sdp. 55°), das sich in einem Kugelrohr befindet, wird unter Kühlung während 2 Stdn. das Dreifache der berechneten Menge von gut getrocknetem Bromwasserstoff eingeleitet. Es wird so ein Reaktionsprodukt erhalten, das zwischen 78° und 84° siedet, also aus fast reinem Acetylbromid (Sdp. 84°) besteht. Ausbeute 15 g — 80%.

#### Acetyljodid.

Das früher aus Essigsäureanhydrid und Phosphorpentajodid gewonnene Säurejodid<sup>3)</sup> stellt man am einfachsten durch Durchleiten von trockenem Jodwasserstoff (dreifache Menge) durch Acetylchlorid (8 g) in der Kälte dar. Die durch Jodausscheidung braungefärbte Flüssigkeit wird destilliert, das Destillat zur Entfernung von

<sup>1)</sup> B. 42, 2171 [1909].

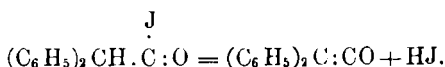
<sup>2)</sup> Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, festzustellen, wie weit sich derartige Anschauungen zur Erklärung des Verhaltens der Säurehaloide anwenden lassen; beim Triphenyl-acetylchlorid z. B. dürften sich Schwierigkeiten ergeben, weil es gegen Wasser sehr beständig ist, dabei aber leicht unter CO-Abgabe zerfällt.

<sup>3)</sup> Guthrie, A. 103, 335. Thiele und Haakh, A. 369, 145. Spindler, A. 231, 272.

Jod mit Quecksilber geschüttelt und rektifiziert. Ausbeute: 10 g eines zwischen 105° und 108° siedenden Produktes — 70%.

### Diphenyl-acetyljodid.

Wie früher beschrieben<sup>1)</sup>, zerfällt das Diphenyl-acetylchlorid beim höheren Erhitzen in zwei Richtungen, einmal unter Salzsäure-Abspaltung in Diphenylketen, dann unter Kohlenoxyd-Abspaltung in Diphenyl-chlor-methan, das sich weiter unter Bildung von Tetraphenyl-äthylen zersetzt. Man könnte nun erwarten, daß sich infolge der lockeren Bindung des Jodatoms (vergl. theoretischer Teil) aus dem Diphenyl-acetyljodid Jodwasserstoff leichter abspalten ließe, und daß man so Diphenylketen glatt erhalten könnte:



Zur Darstellung des Diphenyl-acetyljodids wurde in eine Lösung von 20 g Diphenyl-acetylchlorid in 40 ccm Benzol so lange trockner Jodwasserstoff (ca. das Dreifache der berechneten Menge) eingeleitet, bis keine Salzsäureentwicklung mehr nachweisbar war. Nach Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum wird der durch Jod dunkelbraun gefärbte Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert und so von Diphenylessigsäure, die sich infolge Zersetzung des Säurejodids gebildet hatte, befreit. Analysenrein wird das Jodid erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren: kompakte Krystalle von schwachgelber Farbe, Schmp. 46°.

0.3551 g Sbst.: 0.6836 g CO<sub>2</sub>, 0.1147 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OJ. Ber. C 52.17, H 3.19.

Gef. » 52.51, » 3.41.

Das Diphenyl-acetyljodid ist sehr empfindlich gegen Wasser; es verändert sich schnell beim Stehen an feuchter Luft und unterscheidet sich dadurch auffallend von dem relativ beständigen Diphenyl-acetylchlorid (vergl. theoretischer Teil).

Beim Erhitzen zerfällt es nicht in Jodwasserstoff und Diphenylketen, sondern es spaltet schon bei relativ niedriger Temperatur fast quantitativ Kohlenoxyd ab<sup>2)</sup>.

In einem Reagensglas mit Ansatz werden unter Durchleiten von Kohlensäure 0.2356 g Diphenyl-acetyljodid 2 Stdn. auf 150° erhitzt und das entwickelte Kohlenoxyd im Azotometer über Kalilauge aufgefangen.

Erhalten: 15.2 ccm CO (20°, 751 mm), entsprechend 14.37 ccm (0°, 760 mm). Ber. 16.61 ccm.

<sup>1)</sup> Staudinger, B. 44, 1620 [1911]. Vergl. auch Bistrzycki und Landtwing, B. 42, 4720 [1909].

<sup>2)</sup> Der Rückstand, event. Diphenyljodmethan, wurde nicht untersucht.

## Benzoylbromid.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Benzoylchlorid auch durch Einwirken eines vierfachen Überschusses von Bromwasserstoff nicht vollständig in Benzoylbromid übergeführt; bei 100° erfolgt die Umwandlung dagegen glatt.

## Benzoyljodid.

Benzoyljodid, das von Kishner<sup>1)</sup> aus Benzoylchlorid und Jodmagnesium dargestellt worden ist, wird in einfacher Weise auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff in doppeltem Überschuß auf Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das durch Jodausscheidung rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt wird am besten durch Destillation im Vakuum gereinigt und ev. Jod durch kurzes Schütteln mit Quecksilber entfernt, Ausbeute 79 g aus 50 g Benzoylchlorid = 95 %. Siedepunkt nach nochmaliger Destillation 109–109½° bei 10 mm. Das reine Benzoyljodid, wie man es durch Destillation im abs. Vakuum erhalten kann, ist farblos, es wird beim Stehen rasch gelblich — und nach längerer Zeit rotgelb durch Zersetzung unter Jodausscheidung.

0.2184 g Sbst.: 0.2882 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OJ. Ber. C 36.27, H 2.15.

Gef. » 35.98, » 2.44.

Wie das Diphenyl-acetyljodid, so ist auch das Benzoyljodid viel empfindlicher gegen Wasser als das entsprechende Säurechlorid.

Um genaue Resultate über diese verschiedene Umsetzungsgeschwindigkeit der Säurehaloide zu erhalten, wurde nach den Strauschen<sup>2)</sup> Angaben verfahren, und es wurde eine genau abgewogene Menge Säurehaloid und zwar ca. 1/150 Mol. in 100 ccm absolutem Äther gelöst und mit 150 ccm Wasser von 0° auf der Schüttelmaschine bei 0° geschüttelt. Nach je einer Stunde wurden 20 ccm herauspipettiert und die entstandene Säure titriert. Die so gefundenen Werte für die Zersetzung sind, in % ausgedrückt, schon eingangs angegeben.

Wir machten bei diesen Untersuchungen die gleiche auffallende Beobachtung wie Straus, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung nicht vollständig verläuft; dieser Fehler ist beim Benzoyljodid besonders bemerkbar. Wir vermuteten, daß sich das Säurehaloid mit dem Äther umsetzt unter Bildung von Säureester und Halogenalkyl — eine Umsetzung, die unter anderen Bedingungen (vergl. unten) sehr leicht eintritt, und die beim Benzoyljodid hätte am stärksten hervortreten müssen —, wir konnten aber Benzoessäureester nur in geringen Spuren und Jodäthyl überhaupt nicht nachweisen.

<sup>1)</sup> C. 1909, II, 1132. Sdp.<sub>14</sub> 117°.

<sup>2)</sup> B. 42, 2171 [1909].

Unter diesem Gesichtspunkt machten wir weiter Versuche in Toluol- und Xylol-Lösung; die Unterschiede zwischen den drei Säurehaloiden treten aber hier nicht oder nicht scharf hervor, was wohl auf der geringen Löslichkeit des Wassers in diesen Lösungsmitteln beruht.

Läßt man in einem Kugelrohr auf Benzoyljodid trocknen Chlorwasserstoff in lebhaftem Strom einwirken, so ist nach 3 Stdn. kaum eine Umsetzung bemerkbar, nach 15-stündiger Einwirkung wird das Reaktionsprodukt destilliert und siedet unscharf zwischen 185—230°. In den zuerst übergehenden Anteilen wird nach nochmaliger Rektifikation durch Zersetzen mit Natronlauge und Nachweis von Chlorwasserstoff als Chlorsilber, die Bildung von Benzoylchlorid sicher nachgewiesen.

Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich Benzoyljodid nur langsam mit Quecksilber um, und erst nach 4-wöchentlichem Schütteln ist es vollständig verschwunden; im Schüttelbombenofen bei 120—130° ist dagegen die Reaktion schon nach 2—3 Tagen beendet. Als Reaktionsprodukt erhält man merkwürdigerweise kein Benzil, sondern, hauptsächlich wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, braune Harze und in geringer Menge einen bei 40° schmelzenden Körper, der noch nicht untersucht ist. In Benzollösung verläuft die Reaktion langsamer, in ätherischer Lösung leicht, aber in anderer Richtung: unter Spaltung des Äthers<sup>1)</sup> (wohl infolge der Gegenwart des Quecksilberjodids) bildet sich Benzoesäureester und Jodäthyl.

#### Zersetzung des Benzoyljodids bei höherer Temperatur.

Bei längerem Stehen zersetzt sich das Benzoyljodid sehr langsam unter Braunfärbung (Jodabspaltung). Sehr schnell tritt bei höherer Temperatur Zersetzung ein, so daß es unter Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillierbar ist.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurden 5 g in einer evakuierten Bombenröhre 20 Stdn. auf 190° erhitzt; aus der dunklen Masse wurden durch Wasserdampfdestillation 0.5 g Jod und durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge geringe Mengen Benzoesäure (0.7 g) erhalten. Der Rückstand der Destillation (2.5 g) stellt ein schwarzes, asphaltartiges Produkt dar, das in gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, und aus dem ein kristallisierter Körper nicht erhalten werden konnte. Kohlenoxyd-Abspaltung tritt bei diesem Versuch nicht ein; beim 6-stündigen Erhitzen von 2 g Benzoyljodid in einem Reagensrohr mit Ansatz auf 250° unter Durchleiten von Kohlenensäure wurde im angeschlossenen Azotometer kein Kohlenoxyd nachgewiesen.

Eine Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenoxyd erleidet Benzoyljodid bei höherer Temperatur. Zu der Zersetzung diente eine Quarzröhre von 25 cm

<sup>1)</sup> Vergl. Kishner l. c.; Descudé, C. r. 132, 1129 [1901].



Länge und  $1\frac{1}{2}$  cm lichter Weite. An dem einen Ende der Röhre war ein Tropftrichter mit Tropfenzähler angeschlossen, durch den das Benzoyljodid in die erhitzte Röhre langsam zutropfen gelassen wurde, am anderen Ende befanden sich 3 Kondensationsvorlagen, von denen die erste mit Wasser, die zweite mit Kältemischung, die dritte mit Kohlensäure-Äther gekühlt war. Der Apparat war mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden, so daß der Versuch bei einem Druck von 15–25 mm durchgeführt werden konnte. Zur Temperaturmessung diente ein Le Chateliersches Pyrometer, das bis in die Mitte der Quarzröhre eingeführt war. Dieser mittlere Teil der Röhre, ungefähr in der Länge von 8 cm, wurde mit 2 Brennern geheizt<sup>1)</sup>.

Destilliert man Benzoyljodid (10 g) während ca. einer Stunde durch den auf 500° erhitzten Apparat bei einem Druck von 15–25 mm, so tritt lebhafte Gasabspaltung ein, und das Benzoyljodid ist teilweise zersetzt; aus dem in der ersten und zweiten Vorlage befindlichen Kondensat (ca. 8 g) werden, nach Entfernen von unverändertem Jodid mit Natronlauge, durch Destillation 3–5 g Jodbenzol gewonnen. Daß noch Zersetzungen in anderer Richtung verlaufen, zeigt die Abspaltung von Jod an. Bei 700° verläuft die Reaktion ähnlich, nur unter stärkerer Zersetzung.

Führt man den gleichen Versuch mit Benzoylbromid aus, so gewinnt man bei 700° ca. 1–2 g Brombenzol neben Benzoylbromid, bei 500° ist das Bromid noch größtenteils unverändert. Bei Benzoylchlorid endlich tritt weder bei 500°, noch bei 700° Zersetzung ein.

#### Einwirkung von Benzoylhaloiden auf Benzaldehyd.

Läßt man Benzoyljodid (1 Mol.) auf Benzaldehyd (1 Mol.) einwirken, so tritt unter lebhafter Erwärmung Anlagerung unter Bildung von Jodbenzyl-benzoat ein. Benzoylbromid reagiert nur langsam und ohne Erwärmung mit dem Aldehyd und erst nach eintägigem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt, das Brombenzyl-benzoat — farblose Krystalle vom Schmp. 65° —, aus<sup>2)</sup>. Benzoylchlorid tritt auch bei längerem Stehen mit Benzaldehyd nicht in Reaktion.

Das oben erhaltene Jodbenzyl-benzoat ist durch Jodausscheidung braun gefärbt und wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit nicht zu reinigen. Man kann den Körper leicht rein erhalten, wenn man die Reaktion in Petrolätherlösung vornimmt; alsdann scheiden sich farblose Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 60° aus. Das Produkt wird an der Luft sofort braun; es wurde wegen seiner Empfindlichkeit nicht weiter untersucht und nicht analysiert.

<sup>1)</sup> Das Rohr war sonst nicht gefüllt. Wenn man ein mit Tonscherben gefülltes Rohr anwendet, so sind die Zersetzungen viel stärker. Es treten aber zwischen den einzelnen Säurehaloiden ähnliche Unterschiede auf.

<sup>2)</sup> Claisen, B. 14, 2475 [1881], Schmp. 69°.

### Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff auf Phosgen.

Läßt man Bromwasserstoff auf verflüssigtes Phosgen einwirken, so erfolgt keine Reaktion, ebenso wenig wie zwischen Phosgengas und Bromwasserstoff; ferner blieb das Phosgen unverändert, als das Phosgen-Bromwasserstoff-Gemisch durch ein 6 m langes Glasrohr durchgeleitet wurde, das, zu einer Spirale aufgewickelt, in einem Ölbad auf 200° erhitzt war. Da Bromphosgen bei so hoher Temperatur unbeständig ist, so hätte eine Umsetzung durch Auftreten von Brom leicht erkennbar sein müssen.

Wie Bromwasserstoff, so wirkt auch Jodwasserstoff auf flüssiges Phosgen bei 80° nicht ein. Dagegen setzt sich Phosgengas mit Jodwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur beim Durchleiten durch die 6 m lange Glasröhre langsam um, wie aus der geringen Jodausscheidung, die vom Zerfall des Jodphosgens herrührt, geschlossen wurde. Bei höherer Temperatur wurden wegen der Unbeständigkeit des Jodwasserstoffs keine Versuche vorgenommen.

### Einwirkung von Blausäure auf Säurechloride.

17 g wasserfreie Blausäure werden mittels eines trocknen Stickstoffstroms langsam durch 10 g Acetylchlorid durchgeleitet, welches am Rückflußkühler im Sieden erhalten wurde. Trotz Anwendung der fünffachen Menge von Blausäure ist das Acetylchlorid noch vollständig unverändert und Acetylcyanid nicht nachweisbar.

Ebenso wirkte auch Blausäure auf Oxalylchlorid nicht ein, als Oxalylchlorid mit dem Vierfachen der berechneten Menge Blausäure (20 g) 48 Stdn. bei 15–20° stehen gelassen wurde.

### 169. H. Staudinger und E. Anthes: Oxalylchlorid. V.<sup>1)</sup>: Über Oxalylbromid und Versuche zur Darstellung von Di-Kohlenoxyd.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. April 1913.)

Oxalylchlorid sollte als Ausgangsmaterial zur Darstellung des molekularen Kohlenoxyds dienen, das vielleicht das interessanteste Keten gewesen wäre.

$\text{H}_2\text{C}:\text{CO}$  Keten,  $\text{OC}:\text{CO}$  Di-Kohlenoxyd.

Es wurde angenommen, daß dieser Körper durch Halogenabspaltung aus dem Oxalylchlorid leicht würde erhalten werden können. Tatsächlich ist aber das Oxalylchlorid, worauf schon früher hingewiesen worden ist<sup>2)</sup>, gegen Metalle sehr wenig reaktionsfähig, es re-

<sup>1)</sup> Vorige Mitteilung B. 45, 1594 [1912].

<sup>2)</sup> Staudinger, K. Clar und E. Czako, B. 44, 1642 [1911].