

Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoff auf Phosgen.

Läßt man Bromwasserstoff auf verflüssigtes Phosgen einwirken, so erfolgt keine Reaktion, ebensowenig 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.¹⁾: 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 ist²⁾, gegen Metalle sehr wenig reaktionsfähig, es re-

¹⁾ Vorige Mitteilung B. 45, 1594 [1912].

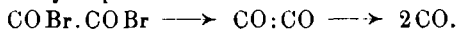
²⁾ Staudinger, K. Clar und E. Czako, B. 44, 1642 [1911].

agiert z. B. nicht in Äther-, sondern nur in Essigesterlösung mit Zink. Dabei bildet sich aber nicht das Di-Kohlenoxyd, sondern nur Kohlenoxyd.

Aus diesem Resultat konnte nicht mit Sicherheit auf die Unbeständigkeit des Di-Kohlenoxyds geschlossen werden, da ja unter dem Einfluß des Zinkchlorids das Oxalylchlorid ähnlich wie mit Aluminiumchlorid¹⁾, primär unter Kohlenoxyd-Abspaltung in Phosgen hätte zerfallen können.

Wir versuchten darum, über das Oxalylbromid zu dem molekularen Kohlenoxyd zu gelangen, weil ja hier das Halogen viel leichter beweglich ist²⁾. Es tritt auch schon in ätherischer Lösung Reaktion mit Zink ein, aber wieder unter Kohlenoxyd-Entwicklung.

Da auch in diesem Falle zu befürchten war, daß das Oxalylbromid primär in Bromphosgen und Kohlenoxyd zerfällt — eine Reaktion, die hier besonders leicht eintritt —, so benutzten wir zur Halogenabspaltung Quecksilber, und beim zweitägigen Schütteln damit war vollständige Umsetzung eingetreten unter Bildung von Kohlenoxyd und Quecksilberbromür. Da das Quecksilberbromür Oxalylbromid nicht angreift, und es nicht in Bromphosgen und Kohlenoxyd spaltet, so kann die Reaktion hier nur derart erfolgt sein, daß direkt aus dem Oxalylbromid das Brom abgespalten worden ist unter primärer Bildung von molekularem Kohlenoxyd, das sich aber gleich weiter in Kohlenoxyd spaltet:



Es war damit nachgewiesen, daß das Di-Kohlenoxyd, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht existenzfähig ist, daß also hier merkwürdigerweise die sonst so beständige Äthylenbindung unter Bildung eines Methylenderivates, des Kohlenoxyds, gespalten wird. Es wird hierauf in der folgenden Arbeit noch eingegangen³⁾.

Wir machten schließlich noch Versuche, Kalium resp. flüssige Kalium-Natrium-Legierung auf Oxalylbromid einwirken zu lassen, und erhielten einen äußerst explosiven Körper, den wir nach seiner Bildung als Dioxy-acetylen-Kalium ansprechen, und der eventuell identisch ist mit dem äußerst explosiven Nebenprodukt bei der Kaliumdarstellung, in dem schon Nietzki⁴⁾ ein Acetylenderivat vermutete.



Oxalylchlorid zeigt diese Reaktion nicht.

¹⁾ Vergl. Staudinger, B. 41, 3559 [1908].

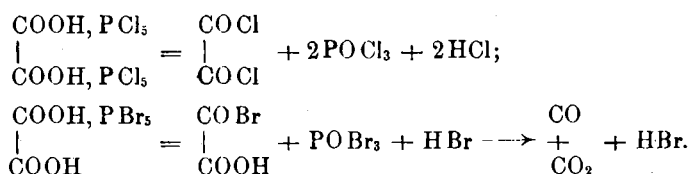
²⁾ Vergl. voranstehende Mitteilung.

³⁾ Vergl. auch Staudinger und Kupfer, B. 44, 2195 [1911].

⁴⁾ Nietzki und Benckiser, B. 18, 499 u. 1833 [1885].

Was die Darstellung des Oxalylbromids betrifft, so kann man es nicht aus Oxalsäure und Phosphorpentabromid gewinnen, weil hierbei Zerfall in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Bromwasserstoff eintritt und sich das Bromid nicht oder nur spurenweise bildet.

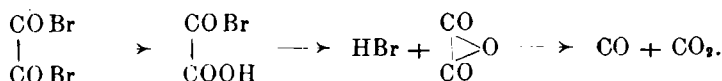
Wie in der ersten Mitteilung beschrieben¹⁾, läßt sich Oxalylchlorid sehr leicht aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid darstellen, und bei der Unbeständigkeit des Oxalsäure-halbchlorids kann man nicht annehmen, daß die Chloridbildung stufenweise verläuft, sondern es muß sich primär ein Anlagerungsprodukt aus 2 Mol. Phosphorpentachlorid und 1 Mol. Oxalsäure folgender Konstitution bilden, während beim Oxalylbromid ein solches nicht zu entstehen scheint:



Das Oxalylbromid läßt sich dagegen sehr leicht nach der in der vorhergehenden Arbeit geschilderten Methode durch Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf Oxalylchlorid erhalten.

Das Oxalylbromid ist zum Unterschied von dem -chlorid farbig, es ist gelbgrün wie ein *o*-Diketon. Dieser Unterschied in der Färbung läßt sich dadurch erklären, daß die Carbonylgruppen des Oxalylbromids, übereinstimmend mit den in der voranstehenden Arbeit wiedergegebenen Anschauungen, infolge der lockereren Bindung des Bromatoms an den Kohlenstoff, viel ungesättigter sind als die des Chlorids, und so steht das Oxalylbromid den *o*-Diketonderivaten mit den stark ungesättigten Carbonylgruppen²⁾ näher, als das farblose und entsprechend gesättigtere Oxalylchlorid.

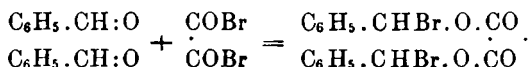
Entsprechend dieser Formulierung ist das Oxalylbromid sehr viel reaktionsfähiger als das -chlorid. Es setzt sich außerordentlich leicht mit Wasser um; dabei bildet sich, wie beim Oxalylchlorid, keine Spur Oxalsäure, sondern Kohlenoxyd, Kohlensäure und Bromwasserstoff nach folgender Gleichung:



¹⁾ Staudinger, B. 41, 3558 [1908].

²⁾ Über die Farbe der Diketone und deren Zusammenhang mit dem ungesättigten Verhalten der Carbonylgruppen vergl. Staudinger, B. 42, 4253 [1909].

Infolge der größeren Beweglichkeit des Broms lagert sich das Bromid an carbonylhaltige Verbindungen sehr viel leichter an; mit Benzaldehyd z. B. entsteht fast momentan ein primäres Anlagerungsprodukt, während sich der analoge Körper aus Oxalylchlorid nur langsam bildet:



Dieses Anlagerungsprodukt zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlen säure- und Kohlenoxyd-Abspaltung in Benzaldehyd und Benzal bromid; verhält sich also genau so, wie das Anlagerungsprodukt von Oxalylchlorid an Zimtaldehyd¹⁾.

Durch Einwirkung von Oxalylbromid auf carbonylhaltige Körper müßten auf diese Weise leicht Ketobromide zu erhalten sein; es wurde diese Reaktion aber noch nicht untersucht.

Schließlich tritt, in vollständiger Übereinstimmung mit den Ausführungen der voranstehenden Arbeit, auch der Zerfall des Bromids unter Kohlenoxyd-Abspaltung sehr viel leichter ein, als beim Chlorid; schon durch längeres Erhitzen auf 150—200° zersetzt es sich fast vollständig in Brom und Kohlenoxyd, weil das Zwischenprodukt, das Bromphosgen, auch außerordentlich zersetzlich ist²⁾ und noch leichter als das Oxalylbromid zerfällt. Das Bromphosgen ließ sich deshalb immer nur in sehr geringen Mengen bei der Zersetzung des Oxalylbromids erhalten, während sich Oxalylchlorid bei hohem Erhitzen glatt in Phosgen und Kohlenoxyd spaltet³⁾.

Noch leichter findet der Zerfall des Oxalylbromids bei Gegenwart von Aluminiumbromid statt; auch hier erhält man kein Bromphosgen, sondern Kohlenoxyd und Brom, weil das Bromphosgen durch Aluminiumbromid zersetzt wird. Sehr auffallend ist daher, daß das Oxalylbromid mit Benzol trotzdem bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion unter Bildung des *o*-Diketonderivates, des Benzils, reagiert. Diese Reaktion wurde schon in der vorigen Mitteilung⁴⁾ behandelt.

Es war uns interessant, auch das Oxalyljodid kennen zu lernen, in dem man einen sehr reaktionsfähigen und stark farbigen Körper erwarten sollte. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Oxalylchlorid erhielten wir es aber nicht, sondern Jod und Kohlen-

¹⁾ Staudinger, B. 42, 3966 [1909].

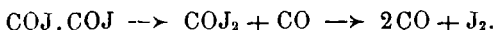
²⁾ Darstellung und weitere Literatur über Bromphosgen: Bartal, A. 345, 348.

³⁾ B. 41, 3565 [1908].

⁴⁾ B. 45, 1595 [1912].

oxyd, auch wenn wir den Versuch bei -80° vornahmen. Das gleiche Resultat ergab der Versuch, Oxalyljodid aus Oxalylchlorid und Jodnatrium in Essigester-Lösung nach der Finkelsteinschen Methode¹⁾ herzustellen.

Beim Jodid tritt also schon bei tiefer Temperatur der Zerfall unter Kohlenoxyd-Abspaltung ein, und auch das Jodphosgen ist nicht beständig und zersetzt sich in Jod und Kohlenoxyd:



Bei den Säurehaloiden der Oxalsäure und Kohlensäure macht sich also ganz besonders deutlich bemerkbar, wie die Affinität des Halogens zum Kohlenstoff sich ändert und wie damit die Beständigkeit der Haloide vom Chlorid zum Jodid abnimmt²⁾.

	$(\text{COCl})_2$	$(\text{COBr})_2$	$(\text{COJ})_2$	COCl_2	COBr_2	COJ_2
Zersetzungs- temperatur ³⁾ :	ca. 350°	ca. 150°	unter -80°	über 400°	ca. 100°	unter -80°

Experimentelles⁴⁾.

Oxalsäure und Phosphorpentabromid.

Phosphorpentabromid (2 Mol.) wirkt auf wasserfreie Oxalsäure (1 Mol.) in der Kälte nur sehr träge ein. Erwärmt man das Gemisch bis zur völligen Verflüssigung auf dem Wasserbade, so kann man im Vorlauf kein Oxalylbromid nachweisen; es ist nur Phosphoroxybromid entstanden. Auch das Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Sand führte zu keinem besseren Resultat. Setzt man dem Phosphorpentabromid die gleiche Menge Phosphoroxybromid zu, trägt in das gerade eben verflüssigte Gemisch Oxalsäure ein, und erwärmt ca. 1 Tag auf 50° bis die Reaktion beendet ist, so kann man aus dem Reaktionsprodukt durch Abdestillieren im Vakuum geringe Mengen von Oxalylbromid gewinnen, die durch Überführen in Oxanilid charakterisiert wurden. Erhalten 0.7 g Oxanilid aus 13.5 g Oxalsäure.

¹⁾ Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

²⁾ Bei der S:O-Gruppe ist das Gleiche der Fall. Die Beständigkeit nimmt vom Thionylchlorid über das -bromid zum -jodid ab. Thionyljodid ist wie Jodphosgen bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und zerfällt in Schwefeldioxyd, Schwefel und Jod. Besson, C. r. 122, 322; 123, 884. Wir fanden, daß auch bei -80° Thionyljodid aus Thionylchlorid und Jodwasserstoff nicht erhalten werden kann.

³⁾ Es werden hier die Temperaturen angegeben, bei denen starker Zerfall (bei längerem Erhitzen) beobachtet wurde.

⁴⁾ Vergl. E. Anthes, Dissertation, Zürich 1913.

Darstellung von Oxalylbromid.

Im Verlauf von ca. 12 Stunden wird in einem Kugelrohr, durch 100 g reines¹⁾ Oxalylchlorid unter Kühlung mit Eiswasser ein Bromwasserstoffstrom geleitet, und zwar das Vierfache der berechneten Menge. Nach weiterem 6-stündigem Stehen wird fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf gehen zwischen 100° und 106° 146 g fast reines Oxalylbromid über, = 85 % Ausbeute.

Das so erhaltene Oxalylbromid ist infolge von Bromausscheidung schwach rotbraun gefärbt; durch Schütteln mit Quecksilber läßt sich das Brom entfernen; das reine Bromid siedet bei 102—103° (720 mm) und ist eine schwach grüngelb gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe an Chlor erinnert. Beim starken Abkühlen erstarrt es zu einer schwach grüngelben Krystallmasse, die bei — 19.5° schmilzt. Da das Oxalylbromid außerordentlich zersetzlich ist, und die Färbung von Zerfallsprodukten hätte herrühren können, so wurde es im Vakuum über Quecksilber abdestilliert, aber auch nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation immer die gleich stark grüngelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Sdp. bei 10 mm 16—17°.

0.2116 g Subst.: 0.0907 g CO₂, 0.0036 g H₂O.

C₂O₂Br₂. Ber. C 11.10, H 0.00.

Gef. » 11.26, » 0.20.

Die Halogenbestimmung konnte durch Titration des Bromwasserstoffs, der sich beim Zersetzen des Bromids mit Wasser bildet, ausgeführt werden, weil dabei keine Oxalsäure entsteht. Ein abgewogenes Kügelchen mit Oxalylbromid wurde in einer geschlossenen Bombe²⁾, die mit 25 ccm Wasser beschickt war, zertrümmert und nach Auskochen der erhaltenen Lösung zur Entfernung der Kohlensäure mit Barytwasser titriert.

0.4142 g Subst. verbrauchen 37.3 ccm Baryt (0.1030).

Ber. HBr 74.07. Gef. HBr 73.98.

Einwirkung von Oxalylchlorid auf Metalle.

Wenn man eine ca. 20-prozentige Lösung von Oxalylchlorid in absolutem Äther mit Zinkspänen kocht, so erfolgt keine Reaktion, und sie kann auch nicht durch Jod, Quecksilberchlorid oder eine Spur

¹⁾ Oxalylchlorid, aus Oxalsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt, ist mehr oder weniger durch Phosphortrichlorid verunreinigt und läßt sich durch Destillation kaum davon trennen. Es kann aber leicht durch Einleiten von Chlor davon befreit werden. Nach Abgießen von ausgeschiedenem Phosphorpentachlorid wird zur Entfernung von Chlor mit Quecksilber geschüttelt und davon schließlich abdestilliert.

²⁾ Wenn man im offenen Gefäß ein Kügelchen mit Oxalylbromid unter Wasser zertrümmert, so entstehen Verluste, da bei der heftigen Reaktion Oxalylbromid-Dämpfe durch die Gase mit fortgerissen werden.

Wasser eingeleitet werden. In Essigesterlösung gelingt es dagegen, die Einwirkung des Zinks herbeizuführen, und zwar dadurch, daß man zuerst Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid in geringer Menge mit den Zinkspänen reagieren läßt, diese so aktiviert, und dann die Oxalylchlorid-Lösung langsam zugibt.

Das bei der Reaktion neben Chlorzink entstehende Kohlenoxyd läßt sich leicht nachweisen, wenn man den Versuch in Kohlensäureatmosphäre vornimmt und das entweichende Gas über Kalilauge aufhängt.

Mit Quecksilber tritt Oxalylchlorid auch bei langem Schütteln nicht in Reaktion. Ebenso wirken Natrium, Silber und Magnesiumspäne nicht darauf ein. Mit Magnesiumpulver in ätherischer Lösung erfolgt dagegen die Umsetzung auf Zusatz von etwas Jod unter Bildung eines braunen pulverigen Niederschlags, der bisher noch nicht gereinigt werden konnte, der aber eine Magnesiumverbindung des Oxalylchlorids darstellt und noch weiter untersucht werden soll.

Leitet man Oxalylchlorid-Dampf bei 200° über Metalle, so erfolgt bei Silber fast vollständige Umsetzung unter Kohlenoxyd-Bildung, bei Anwendung von Zinkspänen dagegen fast keine Reaktion.

Einwirkung von Oxalylbromid auf Metalle.

Oxalylbromid (5 g) reagiert zum Unterschied von Oxalylchlorid schon sehr leicht in ätherischer Lösung (40 ccm) mit Zinkspänen (5 g). Es tritt sofort lebhafte Reaktion unter Abspaltung von Kohlenoxyd ein, das zur Entfernung des Äthers mittels eines CO₂-Stroms durch eine auf -80° gekühlte Spiralvorlage geleitet und über verdünnter Kalilauge aufgefangen wurde.

Ebenso läßt sich eine Umsetzung mit Quecksilber herbeiführen: Eine Bombe, in der sich 32 g Quecksilber (doppelte Menge) und ein Röhrchen mit 7 g Oxalylbromid befanden, wurde nach vollständigem Evakuieren zugeschmolzen und nach dem Zertrümmern des Röhrchens 14 Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Bromid war danach vollständig verschwunden; das entstandene Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und seine Dichte durch Wägen in einem kleinen Rundkölbchen bestimmt.

Gasdichte. Ber. Kohlenoxyd 28.0. Gef. Kohlenoxyd 27.6.

Ein Versuch, der in gleicher Weise während 10 Tagen bei 100° durchgeführt wurde, ergab ein Gas von der Dichte 27.3; also ist in den beiden Fällen Kohlenoxyd entstanden.

Um festzustellen, ob unter gleichen Bedingungen Quecksilberbromür Oxalylbromid zersetzt, wurden beide Substanzen sowohl bei gewöhn-

licher Temperatur als auch bei 100° lange Zeit unter gleichen Bedingungen geschüttelt, ohne daß die geringste Reaktion zu bemerken war.

Dioxy-acetylen-Kalium (?).

In einer starken Bombe wurde aus 5 g Kalium und 5 g Natrium die flüssige Kalium-Natrium-Legierung hergestellt, dazu ein Röhrchen mit 8 g Oxalylbromid gegeben, und die Bombe nach dem vollständigen Evakuieren zugeschmolzen. Wenige Sekunden nach dem Zertrümmern des Röhrchens trat äußerst heftige Explosion unter gewaltiger Detonation ein, die nur durch glücklichen Zufall ohne erhebliche Beschädigung des einen von uns verlief. Eine andere nicht geschlossene Bombe, in welcher ebenfalls Oxalylbromid mit der Kalium-Natrium-Legierung in Berührung stand, hielt sich zwei Tage lang ohne Explosion; als sie dann nach den Erfahrungen mit dem erstbeschriebenen Versuch auf freiem Felde durch einen Steinwurf vernichtet wurde, erfolgte ebenfalls außerordentlich heftige Explosion.

Etwas ungefährlicher lassen sich die Versuche in folgender Weise vornehmen: in ein dünnwandiges Reagensröhrchen wird in Stickstoffatmosphäre ca. $\frac{1}{2}$ —1 ccm reine Kalium-Natrium-Legierung gegeben; bei Zugabe von ca. 0.1—0.2 ccm Oxalylbromid tritt scheinbar keine wesentliche Reaktion ein; es erfolgt, wie wir es auch bei den ersten größeren Versuchen beobachteten, keine starke Erwärmung, die Legierung behält vollständig ihr metallisches Aussehen, so daß äußerlich keine Kennzeichen der Reaktion wahrzunehmen sind. Schleudert man aber das Röhrchen auf eine Steinplatte, so erfolgt eine lebhafte Detonation unter lautem, dumpfem Knall, die anzeigt, daß tatsächlich eine wesentliche Veränderung des Rohrinhaltes eingetreten ist. Wenn man das gleiche Experiment mit Oxalylchlorid ausführt, erfolgt keine Explosion. Wir versuchten weiter, bei 130° Oxalylbromid mit Kalium in Reaktion zu bringen, indem wir Bromiddämpfe bei dieser Temperatur über geschmolzenes Kalium leiteten, um das Hexaoxybenzolkalium, das Polymere des Dioxyacetylenkaliums, zu erhalten. Merkwürdigerweise gelang dies aber nicht, und auch Explosionen sind bisher unter diesen Versuchsbedingungen nie eingetreten. Auch in Xylollösung hatten wir keinen Erfolg. Die Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Verhalten des Oxalylbromids bei höherer Temperatur.

Das gelbgrüne Oxalylbromid wird beim Stehen allmählich schwach rotbraun infolge von Bromabspaltung. Diese Zersetzung erfolgt am Licht wesentlich rascher.

Auch bei 100° ist Oxalylbromid recht beständig, so daß es mehrere Stunden ohne starke Zersetzung auf diese Temperatur erhitzt werden kann, dagegen zerfällt es bei 150–200°. 7 g Oxalylbromid wurden in einer evakuierten zugeschmolzenen Bombe 18 Stunden auf 200° erhitzt, und das abgespaltene Kohlenoxyd über Kalilauge aufgefangen. Der braune Rückstand in der Bombe siedet vollständig zwischen 58–60° und besteht hauptsächlich aus Brom und etwas Bromphosgen. Letzteres wurde dadurch nachgewiesen, daß man zu der ätherischen Lösung des Rückstandes eine Anilinlösung zugab, wodurch das Bromphosgen in *p*-Brom-diphenyl-harnstoff übergeführt wurde, weil gleichzeitig Bromierung des Diphenyl-harnstoffs eintrat. Das Harnstoffderivat wurde mit einem aus Phosgen und *p*-Bromanilin hergestellten Präparat identifiziert¹⁾ (Schmp. bei 310°). Das Bromphosgen konnte wegen seiner Unbeständigkeit nie in größerer Menge erhalten werden; um es rein darzustellen und von dem überschüssigen Brom zu befreien, verfährt man am besten in folgender Weise:

9 g Oxalylbromid wurden in einer evakuierten Bombe 20 Stdn. auf 150–155° erhitzt; um beim Öffnen ein Entweichen des Bromphosgens mit dem Kohlenoxyd zu vermeiden, wurde die Bombe mit Kohlensäure-Äther vorsichtig gekühlt, dann erst geöffnet, und, um Zersetzung des Bromphosgens zu verhindern, der Inhalt bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abdestilliert. In die auf –80° gekühlte Vorlage geht eine rote Flüssigkeit über, die erstarrt und hauptsächlich aus Brom besteht, aber auch Bromphosgen enthält. Um das Brom zu entfernen, wurde anfangs Phosphortribromid zugesetzt; zweckmäßig gibt man aber *asymm.*-Diphenyl-äthylen zu, bis die Bromfarbe verschwunden ist, und saugt das Bromphosgen dann aus dem Gemisch im Vakuum ab. Ausbeute 1.5 g. Sdp. bei 12 mm –8° bis –6°²⁾, Schmp. unter –80°.

0.4880 g Subst.; 0.1208 g CO₂, 0.0082 g H₂O.

Die Brom-Bestimmung wurde wie beim Oxalylbromid ausgeführt; angewandt 0.1445 g, Verbrauch 12.8 ccm Baryt (0.120 n).

COBr₂. Ber. C 6.38, H 0.00, Br 85.10.

Gef. » 6.75, » 0.19, » 85.45.

Das Bromphosgen ist stets schwach rotgelb gefärbt; hier wohl infolge von Bromausscheidung, und bei den geringen Mengen konnten wir kein ganz reines, wohl dann farbloses Präparat erhalten. Der Körper ist unbeständiger als das Oxalylbromid, wie man schon daran

¹⁾ Biltz, A. 368, 227; Schmp. bei 330° unter Zersetzung (schon bei 300° fängt die Zersetzung an).

²⁾ Bartal, A. 345, 348; Sdp. bei 760 mm 63–65°.

beobachten kann, daß Kügelchen, die mit Bromphosgen gefüllt sind, sich bald dunkel färben und nach ein bis zwei Tagen infolge Kohlenoxyd-Druckes in der Regel platzen. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid tritt diese Kohlenoxyd-Abspaltung sehr lebhaft ein, und ebenso wird das Brom sehr leicht bei längerem Schütteln mit Quecksilber abgegeben¹⁾. Bei höherer Temperatur (100—150°) zersetzt sich Bromphosgen sehr rasch in seine Bestandteile²⁾, und daß es sich bei obigem Versuch überhaupt bildet, erklärt sich wohl nur durch die große Brommenge, die gleichzeitig entsteht und die Zersetzungsgeschwindigkeit verlangsamt.

Wir hofften deshalb, durch Zersetzung von Oxalylbromid bei Gegenwart von überschüssigem Brom reichlichere Mengen von Bromphosgen zu erhalten, hatten damit aber keinen besonderen Erfolg.

Verhalten des Oxalylchlorids bei höherer Temperatur.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Oxalylchlorid haltbar, und ebenso kann es auch auf 200° 18 Stunden in einer zugeschmolzenen Bombe erhitzt werden, ohne daß eine Phosgenbildung wahrnehmbar ist, also unter gleichen Bedingungen, unter denen sich Oxalylbromid vollständig zersetzt.

Dagegen tritt vollständiger Zerfall in Kohlenoxyd und Phosgen ein, wenn man 10 g Oxalylchlorid in einer evakuierten Bombe 70 Stdn. auf 340° erhitzt. Nach Abkühlen der Bombe auf -80° wird sie geöffnet, und nach Entweichen des Kohlenoxyds werden 8 g Phosgen erhalten; unzersetztes Oxalylchlorid war nicht mehr nachweisbar.

Einwirkung von Oxalylchlorid und -bromid auf Benzaldehyd.

Reines Oxalylbromid reagiert momentan und unter Erwärmung mit Benzaldehyd, während bei Oxalylchlorid scheinbar keine Reaktion eintritt. Zur Darstellung des Anlagerungsproduktes nimmt man die Reaktion besser in verdünnter Lösung vor: Man gibt 5 g Oxalylbromid zu einer Lösung von 5 g Benzaldehyd in 10 ccm niedrigsiedendem Petroläther. Nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung schöner weißer Krystalle, die nach ca. 6-stündigem Stehen abfiltriert und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden. Schmp. 131° unter Zersetzung in Benzaldehyd und Benzalbromid und Kohlenoxyd-

¹⁾ Nach Bartal soll es kurze Zeit mit Quecksilber ohne Zersetzung geschüttelt werden können.

²⁾ Es ist bei höherer Temperatur unbeständiger, als man nach den Angaben Bartals annehmen sollte.

abspaltung. Beim Kochen mit Anilin in ätherischer Lösung bildet sich Oxanilid.

0.3338 g werden in einem Reagensrohr mit Ansatz im Kohlensäurestrom auf 135° erhitzt und die Menge des entwickelten Kohlenoxyds im angeschlossenen Azotometer gemessen. Gefunden 19.3 ccm Kohlenoxyd bei 20° und 746 mm, entsprechend 17.7 ccm bei 0° und 760 mm. Ber. für $C_{16}H_{12}O_4Br_2$ 17.4 ccm.

Das analoge Anlagerungsprodukt von Oxalylchlorid wird erhalten, wenn man 3 g Benzaldehyd und 1.7 g Oxalylchlorid in 10 ccm Petroläther längere Zeit stehen läßt. Nach drei Tagen beginnt die Ausscheidung der Krystalle, die nach weiterem Stehen von 2 Tagen abfiltriert und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich der Körper bei ungefähr 212° ; er spaltet aber auch schon bei tiefer Temperatur Kohlenoxyd ab. Beim einstündigen Erhitzen auf 165° geben 0.3119 g 18.43 ccm Kohlenoxyd ab (bei 19° , 743 mm) entsprechend 18.43 ccm bei 0° und 760 mm. Ber. für $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$ 18.45 ccm.

Oxalylbromid und Dimethylanilin.

Auch mit Dimethylanilin reagiert Oxalylbromid leichter als das -chlorid; wenn man es unter Eiskühlung in ätherischer Lösung mit einem 4-fachen Überschuß von Dimethylanilin zusammenbringt, so erhält man, neben Dimethylamino-benzoesäure und Krystall, violett, Tetramethyldiamino-benzil, und zwar geben 5 g Bromid 2.3 g Benzil = 17%. Die Aufarbeitung erfolgte nach den früheren Angaben für die gleiche Reaktion mit Oxalylchlorid. Dies bildet erst in der Wärme Tetramethyldiamino-benzil in ungefähr gleicher Ausbeute, während in der Kälte nur Dimethylamino-benzoyl-ameisensäurechlorid entsteht¹⁾.

Versuche zur Darstellung von Oxalyljodid.

Läßt man auf Oxalylchlorid Jodwasserstoff im Kugelrohr einwirken, so verschwindet das Chlorid allmählich und es scheidet sich eine große Menge Jod aus. Das entweichende Gas wurde über Kalilauge aufgefangen und ist Kohlenoxyd, wie eine Bestimmung seiner Dichte ergab. Auch bei -80° konnte Oxalyljodid nicht erhalten werden. Es wurde Jodwasserstoff in Oxalylchlorid, das in flüssiger, schweflicher Säure gelöst war, eingeleitet, doch trat auch hier der gleiche Zerfall ein.

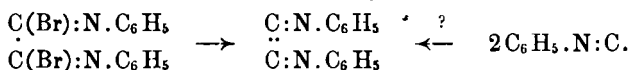
Sucht man nach der Finkelsteinschen Methode²⁾ das Jodid herzustellen, so kann man nicht in Acetonlösung arbeiten, weil das Aceton durch das Säurechlorid kondensiert wird, sondern muß reinen Essigester anwenden. Bei einstündigem Kochen von Oxalylchlorid in diesem Lösungsmittel mit Jodnatrium ist dasselbe vollständig in Jod und Kohlenoxyd verwandelt.

¹⁾ Staudinger und Stockmann, B. **42**, 3485 [1909].

²⁾ B. **43**, 1528 [1910].

Versuche zur Darstellung von Oxalsäure-phenylimidbromid und -jodid.

Diese Körper boten Interesse, weil man aus ihnen durch Halogenabspaltung zu dem dimolekularen Phenylisonitril¹⁾ hätte gelangen müssen, und es wäre von Wert, das Verhalten dieses Körpers im Vergleich zum Dikohlenoxyd zu kennen. Bei dem bekannten Oxalsäure-phenylimidchlorid²⁾ konnte diese Halogenabspaltung wegen der festen Bindung des Chlors nicht durchgeführt werden:



Die beiden Körper waren aber nicht zu erhalten. Läßt man Bromwasserstoff resp. Jodwasserstoff auf Oxalsäure-phenylimidchlorid, das in Benzol gelöst ist, einwirken, so erhält man nur schmierige Massen; beim Versuch mit Jodwasserstoff tritt starke Jodabspaltung ein.

Auch aus Phosphorpentabromid und Oxanilid kann man nicht zu dem Oxalsäure-phenylimidbromid gelangen; bei tiefer Temperatur tritt keine Reaktion ein, bei höherer starke Verschmierung, möglicherweise begünstigt durch den Zerfall des Phosphorpentabromids in Phosphortribromid und Brom.

Phosphortribromid endlich setzt sich mit Oxanilid nicht um.

170. H. Staudinger und R. Endle: Über Reaktionen des Methylen. IV³⁾: Über die Zersetzung der Ketene bei hoher Temperatur.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 12. April 1913.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde nachgewiesen, daß das Di-Kohlenoxyd nicht existenzfähig ist, sondern unter Sprengung der Äthylenbindung in Kohlenoxyd übergeht, während sonst die Äthylen-derivate auffallend beständig sind und auch bei hoher Temperatur nicht in Methylen-derivate zerfallen. Zwischen den eigentlichen Äthylenkörpern und dem dimolekularen Kohlenoxyd bilden die Ketene gewissermaßen einen Übergang, und es war daher von Interesse, das

¹⁾ Eventuell rührt die blaue Färbung, die man anfangs bei der Polymerisation des Phenylisonitrils beobachtet, von der Bildung des Diphenylisonitrils — eines Imenderivates — her. Versuche, den Körper zu isolieren, hatten keinen Erfolg. (Versuche von Hrn. Dr. H. W. Klever.)

²⁾ R. Bauer, B. 40, 2653 [1907].

³⁾ Vorige Mitteilung B. 45, 501 [1912].