

**239. W. Tschelinzeff und W. Kepowaloff:
Ätheroxonium-dibromide.**

(Eingegangen am 28. Dezember 1908.)

Bereits im Jahre 1861 hat J. Nickles¹⁾ festgestellt, daß Brom, welches bekanntlich sich in reinem Zustande fast völlig indifferent gegen eine ganze Reihe von Metallen verhält, bei Gegenwart von Äther zu einer bedeutend aktiveren Substanz wird. Vor sechs Jahren lenkten von neuem N. Zelinsky²⁾ und dann auch F. Ahrens und A. Stapler³⁾ die Aufmerksamkeit auf diese Eigenschaft des Broms, wie auch des Jods, in Bezug auf Magnesium. Andererseits zeigten eine von Solly⁴⁾ schon im Jahre 1836 ausgeführte physikalisch-chemische Untersuchung und später diejenigen von F. Parmentier⁵⁾ und besonders von W. Plotnikow⁶⁾, daß, während das freie Brom die Elektrizität nicht leitet, seine ätherische Lösung eine recht bedeutende Leitfähigkeit aufweist.

Die erste Arbeit, welche eine Erklärung der eben erwähnten Eigentümlichkeiten des Broms bei Gegenwart von Äther geben kann, ist die 1872 ausgeführte Untersuchung von Schützenberger⁷⁾; sie stellte fest, daß beim Zusammenbringen von Brom und Diäthyläther eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $[(C_2H_5)_2O.Br_2]_2$ und vom Schmp. + 22° entsteht. Außer diesem ist seit 1905 ein anderer, von McIntosh⁸⁾ entdeckter Komplex der Formel $[(C_2H_5)_2O.Br_2]_2$ bekannt geworden, welcher bei -40° schmilzt. Komplexe Verbindungen desselben Typus sind vor kurzem auch von A. Faworsky⁹⁾ sowie von E. Paternò und R. Spallino¹⁰⁾ beschrieben worden.

Die Spärlichkeit unserer Kenntnisse über diese interessanten Verbindungen hat uns bewogen, eine ausführlichere Untersuchung derartiger Komplexe zu unternehmen und vor allem die der Ätheroxonium-dibromide.

Wir bereiteten diese Verbindungen durch vorsichtiges Einwirken absoluten Äthers auf reines Brom bei energischem Schütteln; nach be-

1) Compt. rend. **52**, 396 u. 869.

2) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **35**, 399.

3) Diese Berichte **38**, 3253 [1905]. 4) Philos. Mag. **8**, 132 [1336].

5) Compt. rend. **104**, 686 und **114**, 1000.

6) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 1096 [1906].

7) Compt. rend. **75**, 1511 [1872]; Ann. d. Chem. **167**, 86 [1873].

8) Journ. Chem. Soc. **87**, 789 [1905].

9) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 747 [1906].

10) Atti R. Acad. dei Lincei, Roma [5] **16**, I, 87; Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1103.

endigter Reaktion erwärmt wir die Substanz bis auf 30°, worauf der Ätherüberschuß mittels einer Wasserstrahlpumpe entfernt wurde. Diese Verbindungen sind dicke, ölige, orangefarbene Flüssigkeiten, die sich an der Luft und im Licht ziemlich schnell zersetzen, weswegen wir für unsere Versuche jedesmal frisch bereitete Substanz benutzen.

Die Zusammensetzung des bei solchem Verfahren aus gewöhnlichem Diäthyläther und Brom entstehenden Komplexes ist zum ersten Mal von Mc Intosh bestimmt worden, welcher sie durch die Formel $C_4H_{10}O.Br_2$ ausgedrückt hat. Wir bestimmten die Zusammensetzung desselben Komplexes durch Abwägen des Broms vor dem Versuche und des nach dem Versuche erhaltenen Produkts und berechneten aus der Differenz die Menge addierten Äthers:

Es wurden genommen I. 36.08 g, II. 15.90 g,
Die Menge addierten Äthers gef. 17.77 », d. h. 32.99%; 7.24 », d. h. 31.28%.

Die Theorie fordert für $C_4H_{10}O.Br_3 = 23.56\%$ Äther, für $C_4H_{10}O.Br_2 = 31.62\%$ Äther.

Was das Molekulargewicht des Äthyläther-oxoniumdibromids betrifft, so hat ihm Mc Intosh aus Analogiegründen gegenüber dem Perbromid von Schützenberger folgende verdoppelte Formel $[(C_2H_5)_2.O.Br_2]_2$ beigelegt. Die kryoskopische Untersuchung des Molekulargewichts dieser Substanz in Eisessiglösung lieferte uns jedoch andere Resultate:

In 15.43 g Eisessig: 0.2491 g, $d = 0.253^\circ$, Mol.-Gew. gef. 249,
0.4770 », » = 0.458°, » » 263,
0.7213 », » = 0.646°, » » 262.

Die Theorie fordert für $[(C_2H_5)_2.O.Br_2]_2$ Mol.-Gew. = 468, für $(C_2H_5)_2O.Br_2 = 234$.

Daraus folgt, daß das Molekül des Oxoniumdibromids nicht komplex ist.

Die spezifischen Gewichte der Komponenten der betreffenden Verbindung sind: dasjenige von Brom, nach Löwig, bei 15° = 2.98; dasjenige des Diäthyläthers, nach Perkin und Squibb, ebenfalls bei 15° = 0.719.

Das spezifische Gewicht von Äthyläther-oxoniumdibromid bei verschiedener Temperatur beträgt unseren Bestimmungen zufolge:

$d_4^{12} = 1.7647$; $d_4^{15} = 1.7168$; d_4^{17} (im Mittel aus 4 Versuchen) = 1.6644.

Die Refraktion, nach dem Winkel minimaler Ablenkung im hohlen Prisma für den Natriumstrahl bei 17° bestimmt, ergab sich zu:

$$n = 1.496.$$

Auf Grund aller angegebenen Größen berechneten wir die Molekularrefraktion des Äthyläther-oxoniumdibromids nach der Formel von L. und G. Lorenz und fanden:

$$R^2 = 41.07;$$

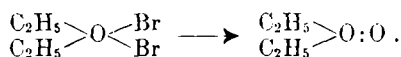
theoretisch soll R^2 , nach den Zifferangaben Brülls, 39.80 betragen; folglich liegt ein Inkrement von + 1.27 vor. Außer der Schwierigkeit des Operierens mit einer so wenig beständigen Substanz können erstens der besondere Zustand des Sauerstoffs in den Oxoniumverbindungen und zweitens der besondere Zustand der Bromatome im Molekül des vorliegenden Dibromids die Größe der Molekularrefraktion beeinflussen.

Zu verschiedenen organischen Lösungsmitteln verhält sich das Äthyläther-oxoniumdibromid wie eine echte individuelle Verbindung und zeigt dabei bedeutend auswählendere Löslichkeit als die Komponenten, aus denen es entstanden ist. In vielen Lösungsmitteln löst es sich merklich nur beim Erhitzen, nach dem Abkühlen aber fällt es wieder als schweres, dickes Öl aus. Dieses findet z. B. in Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff statt, sogar bei einem Verhältnis von 1 Vol. Dibromid zu 18 Vol. Lösungsmittel. In Chloroform dagegen wird sogar bei dem Volumenverhältnis von 1 : 1 vollständige Auflösung schon in der Kälte beobachtet. In Tetrachlorkohlenstoff löst es sich im Vol.-Verhältnis von 1 : 18 sogar nach längerem Erhitzen nicht vollständig. In Essigsäure erhält man schon bei dem Vol.-Verhältnis von 1 : 1 eine ideale Lösung. In Äthanol und Essigsäureäthylester erfolgt bei dem Vol.-Verhältnis von 1 : 1 Auflösung mit großer Wärmeabfuhr, doch ist in diesem letzten Falle auch chemische Wechselwirkung nicht ausgeschlossen.

Oben ist schon erwähnt worden, daß Äther-oxoniumdibromid höchst energisch auf viele Metalle: Zn, Mg, Fe, Ni, Co und andere einwirkt, mit denen reines Brom fast nicht reagiert; dabei entstehen Ätherkomplexe der Metallbromide. Gleichzeitig wird auch ein merkwürdiges Verhalten den Alkalien gegenüber beobachtet: Kali- und Natronlauge reagieren mit Äther-oxoniumdibromid äußerst schwach — kleine Mengen davon können in ziemlich starker Lösung dieser Alkalien mehrere Tage lang liegen bleiben. Wird dagegen das Dibromid tropfenweise zu starker, wäßriger Ammoniaklösung hinzugegossen, so erfolgt eine sehr heftige, von Zischen und Ausscheidung weißen Rauchs begleitete Reaktion, als deren Ergebnis eine lichtgelbe, schwere, ölige Flüssigkeit auf den Gefäßboden sinkt. Von Ammoniak befreit und mit geschmolzener Pottasche ausgetrocknet, kann dieses Produkt in ziemlich reinem Zustande erhalten werden. Diese Flüssigkeit hat einen anderen Geruch als das Dibromid, einen Geruch aliphatischen Charakters, der einigermaßen an denjenigen des Fuselöls erinnert; näher wurde sie jedoch vorläufig noch nicht untersucht.

Zu konzentrierter Schwefelsäure hinzugegossen, verändert sich die Substanz dem Aussehen nach nicht und sinkt in Form kleiner, rotfarbiger Tropfen zu Boden; aus der Schwefelsäure aber erfolgt reichliche Ausscheidung von Bromwasserstoff.

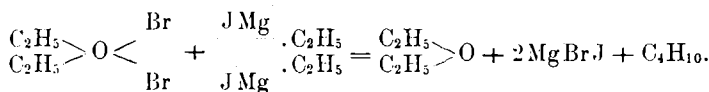
Mit den Oxyden schwerer Metalle, wie PbO und HgO , reagiert Ätheroxoniumdibromid sehr energisch, besonders mit HgO ; dabei kann man die Entstehung von Peroxyd nach folgendem Schema erwarten:



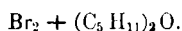
Nun verläuft aber die Reaktion, sogar unter energischem Abkühlen mit Schnee, dermaßen stürmisch, daß das Peroxyd, welches allem Anschein nach entstehen könnte, unter reichlicher Sauerstoffentwicklung zersetzt wird. Es sei jedoch erwähnt, daß der analogen Erscheinung bei den Trialkylamindibromiden von A. Hantzsch¹⁾ eine andere Interpretation gegeben worden ist.

Das Hinzugießen von Äther-oxoniumdibromid zu einer Natriumbisulfidlösung erzeugt geringen Effekt; beim Schütteln mit Hyposulfit dagegen zersetzt sich die Substanz fast momentan. Aus Jodkalium wird das Jod nur schwach abgeschieden.

Bemerkenswert ist endlich das Verhalten des Äther-oxoniumdibromids zu den magnesiumorganischen Verbindungen. Bekanntlich verläuft die Reaktion zwischen Brom und magnesiumorganischen Verbindungen nach der Gleichung: $\text{RMgX} + \text{Br}_2 = \text{RBr} + \text{MgBrX}$, hierbei wird keinerlei Gas ausgeschieden, was von uns nochmals konstatiert worden ist (aus dem Versuch der Wirkung einer Benzollösung von Brom auf das individuelle Magnesiumäthyljodid). Denselben Verlauf der Reaktion von der Wirkung des Oxoniumdibromids erwartend, haben wir zur Zersetzung einer aus 1.2 g Magnesium und 12 g Äthyljodid in Äther erhaltenen Menge magnesiumorganischer Verbindung 13.4 g Dibromid genommen; doch erwies es sich, daß nur ungefähr 6.5 g davon in Reaktion treten; dann nimmt das Reaktionsprodukt die Färbung von Brom an, und die zweite Hälfte, die übrig gebliebenen 6.9 g Dibromid, übt darauf keine Wirkung mehr aus. Beim Wiederholen des Versuches mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, wie auch mit einer ebenfalls aus 1.2 g Magnesium gewonnenen Menge individuellen $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, wurde bemerkt, daß bei der Reaktion außerdem irgend ein Gas ausgeschieden wird. Durch Messung wurde festgestellt, daß eine aus 1.2 g Magnesium bereitete Menge Magnesiumäthyljodid ungefähr 500—550 ccm Gas ausscheidet. Wäre dieses Gas Äthan, so müßte man, nach theoretischer Berechnung, aus der gegebenen Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ 1120 ccm Gas erhalten; deshalb stieg die Vermutung auf, ob die Reaktion nicht nach folgender Gleichung verlaufe:



¹⁾ Diese Berichte 38, 2162 [1905].



Vers. Nr.	Br	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$	W	$t_u - t_0$ (+ Δt)		Q		
						Vers. kleine Cal.	Gr.-Mol. große Cal.	
4	4.7032	4.6	738	0.351	—	259	8.81	
5	5.1902	6.1	736	0.387	+ 2	283	8.73	
6	6.1581	6.2	736	0.458	+ 2	335	8.79	
Im Mittel								8.75

Aus der Vergleichung der Tabellen ersehen wir, daß die Vergrößerung der Masse des Radikals den thermischen Effekt der Bildung des Oxoniumdibromids etwas vermindert, was in vollem Einklange mit dem steht, was der eine von uns bei der Untersuchung des Entstehens von Ätherkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen festgestellt hat¹⁾.

Ähnliche Versuche mit aliphatisch-aromatischen Äthern, wie Anisol und Phenetol, konnten nicht verwirklicht werden infolge der starken Einwirkung von Brom auf die Wasserstoffatome des aromatischen Ringes.

Falls die zur Bildung von Oxoniumdibromid nötigen Komponenten in oben angegebener Weise zusammengebracht werden, d. h. falls der Äther zum Brom hinzugegossen wird, verläuft die Reaktion anscheinend fast augenblicklich; dabei entsteht, wie man denken kann, im ersten Stadium ausschließlich das Perbromid von Schützenberger, welches sich nur im zweiten Stadium, bei Ätherüberschuß, langsam in das Oxoniumdibromid umwandelt. Will man sich aber eine Vorstellung von der Bildungsgeschwindigkeit dieses letzteren machen, so muß man umgekehrt verfahren, d. h. zu einem Überschuß von Äther Brom hinzugießen. In diesem Fall entsteht im ersten Augenblick eine durchsichtige, ätherische Lösung von Brom, in der sich mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit, je nach der Temperatur und nach der Masse der reagierenden Substanzen, das Oxoniumdibromid zu bilden anfängt. Hiernach tritt, wenn die Lösung eine bestimmte Konzentration erreicht hat, auf einmal starke Trübung ein, und das Dibromid fällt als schwere ölige Schicht aus. Wir haben die Geschwindigkeit des Eintretens dieses Moments bei der Bildung von Diäthyläther-oxoniumdibromid bei verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 0° und bei 13°, untersucht und die Abhängigkeit dieses Mo-

¹⁾ Compt. rend. **143**, 1237 [1906]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, 1015 [1907].

ments von der Masse der reagierenden Substanzen bestimmt. Dabei sind folgende Resultate erhalten worden:

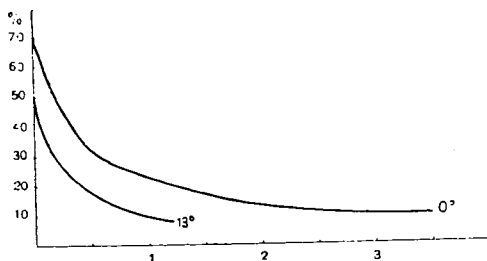
I. Versuchsserie bei $t = 0^\circ$.

Vers. Nr.	$(C_2H_5)_2O$ Menge in g	Br Menge in g	Br: $(C_2H_5)_2O$ Molek. Verh.	Zeitraum, nach dem Trübung eintritt
1	7.4	1.6	10 %	> 3 Stdn. 25 Min.
2	7.4	3.2	20 »	2 » 37 »
3	7.4	4.8	30 »	38 »
4	7.4	6.4	40 »	18.5 »
5	7.4	8.0	50 »	8 »
6	7.4	9.6	60 »	4 »
7	7.4	11.2	70 »	augenblicklich.

II. Versuchsserie bei $t = 13^\circ$.

Vers. Nr.	$(C_2H_5)_2O$ Menge in g	Br Menge in g	Br: $(C_2H_5)_2O$ Molek. %	Zeitraum, nach dem Trübung eintritt
1	7.4	1.6	10	1 Std. 21 Min.
2	7.4	3.2	20	26 »
3	7.4	4.8	30	11 »
4	7.4	6.4	40	3 »
5	7.4	8.0	50	augenblicklich

Stellen wir die Ergebnisse der beiden Versuchsserien im System der Koordinationsachsen dar, wobei auf die Abszisse der Zeitraum, nach welchem die Trübung eintritt, und auf die Ordinate das molekulare Prozentverhältnis von Brom und Äther aufgetragen werden, so entstehen folgende Kurven:



Das Äther-oxoniumdibromid wird unter Einwirkung des Wassers sogar bei Zimmertemperatur allmählich zersetzt, doch geht diese Zersetzung sehr langsam vor sich; dabei nimmt das Wasser anfangs eine gelbe Färbung an, dann aber, bei weiterem Einwirken, entfärben sich das Wasser wie auch der noch übrig bleibende Teil des Produkts

und zum Schluß, nach Verschwinden des letzten Tropfens von Dibromid, fallen in äußerst geringer Menge Kryställchen aus. Die zur Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Zersetzung vorgenommenen Versuche wurden folgendermaßen angestellt: In separaten Gefäßen wurden in verschiedenem Verhältnis zu einander stehende Mengen Äthyläther-oxoniumdibromid und Wasser zusammengebracht, welche dann bei einer Temperatur von 19° aufbewahrt und von Zeit zu Zeit (häufiger als alle 6 Stunden einmal) energisch durchgeschüttelt wurden. Angesichts der langen Dauer dieser Versuche und der ungenügenden Deutlichkeit der Zeit des Verschwindens des letzten Tropfens von Dibromid wurde die Zeitabrechnung in ganzen Stunden geführt; das gewonnene Bild gibt nichtsdestoweniger eine genügend klare Vorstellung von der Langsamkeit dieses Prozesses und seiner Abhängigkeit von der Masse reagierenden Wassers, was aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Vers. Nr.	$(C_2H_5)_2OBr_2$ Menge in g	H_2O Menge in g	$(C_2H_5)_2OBr_2:H_2O$		Die zur Zer- setzung nötige Zeit in Stdn.
			Gew. Verh.	Molek. Verh.	
1	5.7	5.7	1:1	1:14	495
2	5.7	11.4	1:2	1:25	470
3	5.7	17.1	1:3	1:41	446
4	5.7	22.8	1:4	1:52	422
5	5.7	28.5	1:5	1:65	399
6	5.7	34.2	1:6	1:78	375
7	5.7	39.9	1:7	1:91	351
8	5.7	45.6	1:8	1:104	327
9	5.7	51.3	1:9	1:117	303
10	5.7	57.0	1:10	1:131	274
11	5.7	62.7	1:11	1:146	251
12	5.7	68.4	1:12	1:156	231
13	5.7	74.1	1:13	1:165	213
14	5.7	79.8	1:14	1:175	195
15	5.7	85.5	1:15	1:185	178
16	5.7	91.2	1:16	1:195	163
17	5.7	96.9	1:17	1:201	149
18	5.7	102.6	1:18	1:211	137
19	5.7	108.3	1:19	1:221	126
20	5.7	114.0	1:20	1:230	116
21	5.7	119.7	1:21	1:240	107
22	5.7	125.4	1:22	1:250	99
23	5.7	131.1	1:23	1:260	92
24	5.7	136.8	1:24	1:270	86
25	5.7	142.5	1:25	1:280	81

Anscheinend wird bei der Einwirkung des Wassers auf das Äther-oxoniumdibromid vor allem der Äther in einem Teile der Substanz durch Wasser verdrängt; denn das Wasser färbt sich gelb, und beim Öffnen des Gefäßes scheidet sich daraus Äther ab. Ferner geht in dem Teile der Substanz, welcher noch unter Wasser bleibt, irgend ein Prozeß vor, der zur Bildung jener Kryställchen führt, die wir schon erwähnt haben. Aus 200 g Dibromid erhält man nur ungefähr 0.2 g dieser Kryställchen: abfiltriert und im Exsiccator getrocknet, schmelzen sie bei ca. 90°. Ihr Aussehen ist charakteristisch: sie erinnern an feine Fasern Asbests. Werden sie auf einem Platinplättchen in die Flamme eines Bunsen-Brenners hineingetragen, so verbrennen sie langsam.

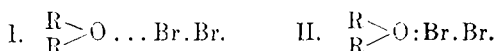
Nimmt man von der Substanz, welche einige Zeit unter Wasser gelegen hat und völlig entfärbt ist, eine Menge von ungefähr 40 g und destilliert sie, so erhält man mehrere Fraktionen:

bis 55°	3 g
55—90°	7 »
90—190°	6 »
190—192°	17 »
höher als 192°	7 »

Dem Anschein nach geht bei ungefähr 190° ein bestimmtes Produkt über, welches in kleiner Menge einen angenehmen, aromatischen Geruch besitzt; bei großen Mengen aber ist der Geruch stechend und ruft Tränen hervor. Es kann sein, daß dieses Produkt irgend ein Bromaldehyd ist; auf die Möglichkeit der Bildung der letzteren hat schon Schützenberger¹⁾ bei der Untersuchung seines Perbromids hingewiesen.

Was endlich die Konstitution dieser Verbindungen anbelangt, so hat Mc Intosh²⁾, welcher für sie in Analogie zum Perbromid Schützenbergers eine verdoppelte Formel angenommen hatte, versucht, ihnen folgenden Strukturausdruck: $(C_2H_5)_2O:Br.Br:Br.Br:O(C_2H_5)_2$ zu geben. Die oben angeführte kryoskopische Untersuchung des Molekulargewichts hat jedoch Mc Intoshs Voraussetzung einer verdoppelten Formel nicht bestätigt.

Auf Grund des Gedankens über die Analogie zwischen organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen, eines Gedankens, dessen Fruchtbarkeit der eine von uns schon früher³⁾ bewiesen hat, kann man für diese Verbindungen die Schemata anwenden, welche den entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen gegeben worden sind. Diese Frage ist in den Arbeiten von A. Hantzsch⁴⁾ und J. Cain⁵⁾ behandelt worden. Ersterer legt diesen Verbindungen eine Struktur im Sinne der Theorie Werners mit vierwertigem Stickstoff bei, während letzterer eine Struktur mit fünfwertigem Stickstoff und drei- und einwertigem Brom für sie vorschlägt, eine Struktur, die nicht aus den Grenzen der gewöhnlichen atomistischen Anschauungen heraustritt und die Erscheinungen nichtsdestoweniger ebenso gut erklärt. Diesen zwei Formeln analog kann man für die Oxoniumdibromide folgende Strukturschemata annehmen:

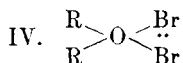
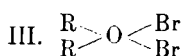


¹⁾ Compt. rend. **75**, 1511 [1872] ²⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 789 [1905].

³⁾ Diese Berichte **37**, 2081 [1904]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **36**, 1268 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 2161 [1905]. ⁵⁾ Diese Berichte **38**, 2715 [1905].

Zugleich aber denken wir, daß alle bekannten Tatsachen, wie auf dem Gebiete der Ammoniumdibromide, so auf demjenigen der Oxoniumdibromide uns nicht das Recht geben, die Formeln der symmetrischen Struktur, nämlich:



für ausgeschlossen zu halten. Durch die Formeln des letzten (IV.) Typus werden diese Verbindungen einigen anorganischen Jodoniumverbindungen, wie KJ_3 , näher gebracht, dem A. Jakowkin¹⁾ die Struktur $\text{K} \cdot \text{J} \begin{array}{c} \text{J} \\ \swarrow \\ \searrow \\ \text{J} \end{array}$ gegeben hat, und auch solchen Salzen, wie HgCl_2 , denen

G. Armstrong²⁾ die Struktur $\text{Hg} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \swarrow \\ \searrow \\ \text{Cl} \end{array}$ beilegt, wodurch er die Nei-

gung solcher Verbindungen zur Assoziation mit verschiedenen anderen Salzen, wie KCl und CaCl_2 , auszudrücken sucht. Dank den Formeln des IV. Typus kann unserer Meinung nach auch die von A. Michael und F. Wilson³⁾ gegen die Oxoniumgruppierung solcher Verbindungen gemachte Einwendung beseitigt werden, denn diese Formeln zeigen, daß in derartigen Verbindungen die weitere Addition auf Kosten der überschüssigen Valenzen der Halogene stattfinden kann. Letzteres geschieht auch, glauben wir, bei der Umwandlung der Oxoniumdibromide in die Perbromide des Schützenbergerschen Typus, mit denen wir uns in nächster Zukunft ausführlicher zu beschäftigen gedenken.

Der gegenwärtige Stand der Kenntnisse über diese Verbindungen läßt nach unserer Meinung noch keine endgültige Lösung der Frage über ihre Konstitution zu, doch sehen wir keinerlei Vorzüge auf seiten der »asymmetrischen« Formeln des I. und II. Typus und denken, daß alle Verhältnisse in diesem Gebiet vollkommenen Ausdruck in den »symmetrischen« Formeln des III. und IV. Typus finden.

Moskau, Chem. Laborat. von E. Karpoff und W. Konowaloff.

¹⁾ Dissert. A. Jakowkin: »Die Verteilung der Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln«, S. 123.

²⁾ Proc. R. Soc., London, **78**, Serie A, 264.

³⁾ Diese Berichte **39**, 2570 [1906].