

Nickelhydroxyd aufgebracht wird. In der Glashülse wird aus einem Tropfen der Probe, bzw. aus wenigen mg fester Substanz, das nachzuweisende SO₂ durch Ansäuern — eventuell unter schwacher Erwärmung — freigemacht und vermag dann infolge der erwähnten Autoxydation und Induktion schwarzes Nickeldioxyd-Hydrat zu bilden. Bei kleinen SO₂-Mengen ist eine Umfärbung des grünen Nickelhydroxydes nur schwer zu erkennen; macht man aber von der Bildung von Benzidinblau aus Benzidin-Acetat durch höhere Metalloxyde²⁰⁾ Gebrauch, so lassen sich dadurch außerordentlich kleine Ni₂O₃-Mengen und damit sehr kleine Sulfit-Mengen erkennen. Zu diesem Zwecke streicht man nach erfolgter Entwicklung und Einwirkung von SO₂ das am Glasknopf befindliche Nickelhydroxyd auf ein quantitatives Filter und tüpfelt mit einer essigsauren Benzidin-Lösung an. Bei Anwesenheit höherer Nickeloxyde erfolgt je nach deren Menge eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung. Auf diese sehr einfache Weise ließen sich noch in einem Tropfen einer verd. Natriumsulfit-Lösung 0.4 γ SO₂ erkennen, was einer Grenzkonzentration von 1 : 125 000 entspricht.

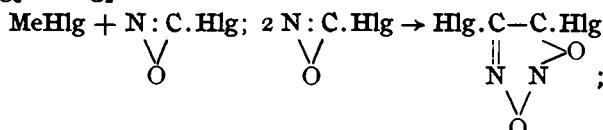
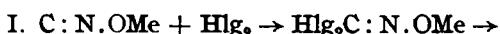
Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung eines Stipendiums der vant' Hoff-Stiftung durchgeführt.

106. Lothar Birckenbach und Kurt Sennewald: 1. Zur Halogen-Einwirkung auf Knallsäure und Knallate. — 2. Trihalogen-nitroso-methane (XIX. Mitteil.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 26. Februar 1932.)

I. Vor kurzem haben wir in einer ausführlichen Abhandlung²⁾ den Nachweis erbracht, daß durch Halogen-Einwirkung auf Knallate über den von Wieland³⁾ angenommenen Reaktionsweg Dihalogen-furoxan (I) entsteht, indes die Knallsäure bei gleicher Vornahme Dihalogen-formoxim (II) gibt:



Nun glaubt jüngst G. Endres⁴⁾ die Anschauung über den Mechanismus der Reaktion Halogen + Fulminat (Hg(ONC)₂) dahin erweitern zu müssen, daß das Primärprodukt⁵⁾ Hlg₂C : N.OH, je nach dem p_n der Reaktionslösung in 2-facher Weise weiter reagieren kann, derart, daß in „mineral-

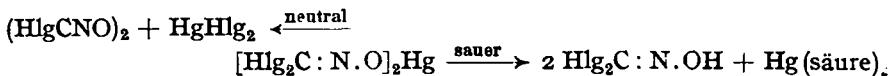
²⁰⁾ vergl. F. Feigl, Chem.-Ztg. 44, 689 [1920].

¹⁾ XVIII. Mitteil.: B. 65, 395 [1932]. ²⁾ A. 489, 7 [1931].

³⁾ B. 42, 4198 [1909].

⁴⁾ B. 65, 65 [1932].

saurer" Lösung durch Hydrolyse Dihalogen-formoxim, in neutraler Dihalogen-furoxan vorwiegend gebildet wird:



Diese Auffassung vermeint Endres dadurch gesichert, daß er bei der Chlor-Behandlung des Knallquecksilbers in $\frac{1}{2}$ -n. chlorwasserstoff-, bei der mit Brom in 1-n. bromwasserstoffsaurer Lösung, Dichlor- bzw. Dibrom-formoxim in 65- bzw. 60-proz. Ausbeute, ohne Furoxan, erhielt. Dabei ist offensichtlich übersehen worden, einmal, daß Halogenwasserstoff selbst bekanntlich mit Knallquecksilber reagiert⁵⁾, zum zweiten, daß die große Acidität der Dihalogen-formoxime⁶⁾ eine Hydrolyse des Primärproduktes $Hg_2C:N.OH$ durch verdünnte Säuren äußerst unwahrscheinlich macht.

Wir führten daher die Knallquecksilber-Bromierung in einer anderen Mineralsäure, in 1-n. schwefelsaurer und vergleichend in neutraler, wäßriger Suspension durch und erhielten beidemal das gleiche Ergebnis, 30% Dibrom-furoxan und 25% Dibrom-formoxim, so daß von einer Hydrolyse unter diesen Bedingungen keine Rede sein kann. Selbst in 5-n. Schwefelsäure wurden erst 35% Formoxim erzielt bei gleich bleibendem Furoxan-Anteil.

Die in Halogenwasserstoffsäure vorgenommene Reaktion nimmt nach unserer Auffassung deshalb einen einheitlichen Verlauf, weil es sich dann nicht um eine Reaktion von Knallquecksilber, sondern um eine Reaktion von Knallsäure mit Halogen handelt, z. B. nach: $C:N.OH + HCl \rightleftharpoons hgCl + C:N.OH; C:N.OH + Cl_2 \rightarrow Cl_2C:N.OH$. Daß ein solches Gleichgewicht besteht, geht aus der Löslichkeit des Knallquecksilbers in viel verd. Salzsäure und umgekehrt aus der Bildung von Knallquecksilber aus Knallsäure und Quecksilberchlorid hervor.

Da wir bei der Umsetzung Knallquecksilber + Brom in salzsaurer Suspension ein Gemisch von $ClBrC:N.OH$ und $Br_2C:N.OH$, nicht aber quantitativ $ClBrC:N.OH$ erhalten konnten⁷⁾, glauben wir, daß das Gleichgewicht sich nicht über ein Zwischenprodukt $HCl:C:N.OH$ einstellt⁸⁾, sondern eine einfache Umsetzung darstellt, bedingt durch die Tendenz zur Bildung von wenig dissoziiertem Quecksilberhalogenid⁹⁾.

Die Darstellung von Dihalogen-formoxim nach Endres deckt sich also in ihrem Wesen mit der bereits von de Paolini¹⁰⁾ und uns beschriebenen. Im übrigen gewährt schon der Umstand, daß beispielsweise bei der Umsetzung von 35 g Knallquecksilber in 1-n. Halogenwasserstoffsäure mit

⁵⁾ vergl. Ehrenberg, Journ. prakt. Chem. [2] 80, 38 [1884]; Schöll, B. 27, 2816 [1894]; Nef, A. 280, 306 [1894].

⁶⁾ Für die starke Acidität der Dihalogen-formoxime spricht die auch von Endres zitierte Feststellung von de Paolini (l. c.), daß sich Dibrom-formoxim und Quecksilbernitrat unter Bildung von Dibrom-furoxan, Quecksilberbromid und Salpetersäure umsetzen — eine Reaktion, die, wie wir fanden, analog auch mit Natriumsulfat vor sich geht.

⁷⁾ Wie wir weiter unten zeigen, setzt sich $Br_2C:N.OH$ mit $HgCl_2$ zum Teil um zu $ClBrC:N.OH$ und $HgBr_2$. ⁸⁾ vergl. Nef, A. 280, 305 [1894].

⁹⁾ Liebig, A. 95, 282 [1855]; Schischkoff, A. 97, 53 [1857].

¹⁰⁾ Gazz. chim. Ital. 60, 700 [1930]. Da wir auf das kurze Referat im Zentralblatt (C. 1931, I 442) erst später aufmerksam wurden, haben wir in der ersten Arbeit zu unserem Bedauern nicht festgestellt, daß de Paolini bereits einige Monate vor uns Dibrom-formoxim auf gleichem Wege erhalten hatte.

Brom innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. die Suspension immer farblos bleibt¹¹⁾, hingegen bei der Umsetzung in Wasser immer Brom-Farbe behält, einen Fingerzeug dafür, daß sich im ersten Fall eine andere Reaktion abspielt als im zweiten.

Auch die unterschiedliche Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber in Wasser findet in diesem Zusammenhang ihre Deutung: proportional der vom Jod zum Chlor zunehmenden Oxydationswirkung der Halogene spielt sich die Reaktion schließlich nicht mehr in wäßrig-neutralen, sondern in halogenwasserstoffsäurem Medium ab. In der gleichen Reihenfolge steigt dementsprechend die Menge an Dihalogen-formoxim und fällt die des Furoxans, dessen Primärprodukt $\text{Hg}_2\text{C}:\text{N.Ohg}$ durch Oxydation zerstört wird. Das Ergebnis in Wasser ist:

	(HgCNO_2)	HO.N:C(Hg)_2	Hg(ONC)_2	
Jod ¹²⁾	90 %	—	—	durch Oxy-
Brom ¹³⁾	30 %	25 %	45 %	dation zerstört
Chlor ¹⁴⁾	5 %	40 %	55 %	

Dem parallel steigt auch der Verbrauch an Halogen bis zur vollständigen Umsetzung des Knallquecksilbers.

Anderseits verläuft die Reaktion auch mit dem stärkst-oxydierenden Halogen quantitativ in Richtung Furoxan, wenn es in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Äthylchlorid, zur Anwendung kommt. So erhält man aus Chlor und Knallsilber quantitativ Dichlor-furoxan.

Es muß also richtiggestellt werden, daß das einheitliche Ergebnis der Umsetzung Knallquecksilber+Halogen in Halogenwasserstoffsäure — nicht, wie Endres glaubt, schlechthin in Mineralsäuren — durch Umsetzung von Halogen mit Knallsäure und nicht durch die infolge des sauren Mediums bedingte Hydrolyse eines Primärproduktes $\text{Hg}_2\text{C}:\text{N.Ohg}$ zu standekommt, wie Endres zu Unrecht erwiesen zu haben vermeinte.

II. Die Arbeit von Endres hebt als weiteres Ergebnis die Darstellung von Tribrom-nitroso-methan in 40-proz. Ausbeute durch Umsatz von Knallquecksilber mit Hypobromit hervor. Hier kann jedoch nur die Erkennung des Reaktionsproduktes in Anspruch genommen werden, da, was Darstellung und Ausbeute anbelangt, die Angaben vollkommen mit denen von Langhans¹⁵⁾ übereinstimmen.

Wir haben in der ersten Abhandlung²⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die nach 1-tägigem Stehen des Umsetzungsgemisches von Chlor und Knallquecksilber in Wasser unter Verbrauch des gelösten Chlors in geringer Menge entstehende blaue Verbindung Trichlor-nitroso-methan ist, entstanden durch Reaktion von $\text{Cl}_2\text{C}:\text{N.Ohg}$ mit Chlor und erweitern unsere Anschauung jetzt dahin, daß sich das $\text{Cl}_2\text{C}:\text{N.Ohg}$ durch Gleichgewichts-

¹¹⁾ Infolge der schnelleren Reaktion: $\text{C:N.OH} + \text{Br}_2$ gegenüber der langsameren: $\text{C:N.Ohg} + \text{Br}_2$. ¹²⁾ In 50-proz. alkohol. Suspension.

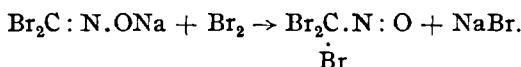
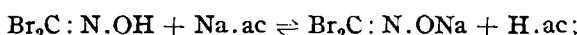
¹³⁾ Bei der Brom-Einwirkung auf Knallquecksilber in Wasser wird, entgegen der Behauptung von Endres, nicht nur vorwiegend $(\text{BrCNO})_2$, vielmehr in fast gleicher Ausbeute $\text{Br}_2\text{C}:\text{N.OH}$ erhalten.

¹⁴⁾ Im Gegensatz zu Endres wird bei der Chlor-Einwirkung auf Knallquecksilber immer, in Übereinstimmung mit dem gleichen Befund Wielands (B. 42, 4192 [1909]), etwas Öl gefunden, aus dem sich mit ca. 5 % Ausbeute $(\text{ClCNO})_2$ gewinnen läßt.

¹⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 98, 255 [1918].

Einstellung von $\text{Cl}_2\text{C}:\text{N.OH}$ mit HgCl_2 bildet: $\text{Cl}_2\text{C}:\text{N.OH} + \text{hgCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{C}:\text{N.OHg} + \text{HCl}$.

Die weitere systematische Untersuchung hat die Richtigkeit dieser Deutung erwiesen und zur Darstellung von allen Kombinationen von (Chlor-brom)₃-nitroso-methanen in guten Ausbeuten geführt, indem wir den Di-halogen-formoximen in Gegenwart von Brom Gelegenheit zur Salzbildung gaben, die schon durch Zugabe von Natriumsulfat oder Quecksilbersalz in wäßriger Lösung oder von Natriumacetat in saurer Lösung herbeizuführen ist. Unter diesen Bedingungen findet Addition des Halogens an die C : N-Doppelbindung des Salzes $\text{Hlg}_2\text{C}:\text{N.ONa}$ statt, bevor es unter Metallhalogenid-Abspaltung über Nitriloxid in Furoxan übergeht:



Die Addition von Chlor gelingt nur so unvollkommen, daß wir auf Angabe der Darstellung für $\text{Cl}_3\text{C.NO}$ auf obigem Weg verzichten. Diese Tatsache ist nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die starke oxydative Zerstörung des wasser-suspendierten Knallquecksilbers bei der Chlor-Einwirkung wohl auch beim Primärprodukt hgO.N:CCl_2 einsetzt. Auch für die Darstellung von $\text{ClBr}_2\text{C.NO}$ haben wir es vorgezogen, statt vom $\text{Br}_2\text{C}:\text{N.OH}$ auszugehen, die Nitrosoverbindung durch Addition von Brom an das — wie gezeigt wird — leicht zugängliche $\text{ClBrC}:\text{N.OH}$ zu bereiten.

Die Addition von Brom gelingt gut. Daß aber auch hierbei die zerstörende Oxydationswirkung des Halogens noch eine gewisse Rolle spielt, wie bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber in Wasser, wird dadurch wahrscheinlich, daß man einmal zur vollständigen Umsetzung einen Überschuß an Brom anwenden muß und auch dann nur 60—75% Nitrosoverbindung erhält.

Die dargestellten Nitrosoverbindungen $\text{Cl}_2\text{BrC.NO}$, $\text{ClBr}_2\text{C.NO}$ und $\text{Br}_3\text{C.NO}$ sind sämtlich tief dunkelblaue Flüssigkeiten, nur im Vakuum destillierbar und von unangenehmem Geruch. Bei -80° erstarrten sie. Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft dürfte in ihrer Neigung zur Dissoziation in $(\text{Hlg})_3\text{C}$ und NO liegen, ein Vorgang, der beim $\text{Cl}_3\text{C.NO}$ zuerst von Prandtl und Sennewald¹⁶⁾ festgestellt wurde durch Wegnahme des Radikals NO aus dem Gleichgewicht bei der Einwirkung von Sauerstoff bei höherer Temperatur unter Bildung von C_2Cl_6 und NO_2 , neben anderen.

Genau so kann man auch umgekehrt die Dissoziation vorwärts treiben, wenn man dem Radikal $(\text{Hlg})_3\text{C}$ Gelegenheit gibt, mit Halogen in Tetra-halogen-methan überzugehen, eine Reaktion, die schon beim Tribrom-nitro-methan zur Darstellung von Tetrabrom-methan gedient hat¹⁷⁾, ohne allerdings in ihrem Wesen erkannt worden zu sein. Auf diese Weise kann man aus den Nitrosoverbindungen alle beliebigen $(\text{Cl}, \text{Br})_4\text{C}$ -Körper leicht darstellen.

Die Trihalogen-nitroso-Verbindungen dürfen nach dem Gesagten die gegebenen Ausgangsstoffe für die Darstellung der Trihalogen-Radikale sein.

¹⁶⁾ B. 62, 1754 [1929].

¹⁷⁾ Groves u. Bolas, A. 155, 253 [1870].

Was die von uns gegebene Darstellungsmethode von Trihalogen-nitroso-methanen anbetrifft, so glauben wir, daß sie sich auch auf Hydroxamsäure-chloride im allgemeinen übertragen läßt unter Bildung von Dihalogen(Aryl-, Alkyl-)nitroso-methanen, die wegen ihrer Neigung zur Dissoziation von synthetischer Bedeutung sein könnten. Wir werden dieser Frage eine Untersuchung widmen. Außerdem interessiert uns der Hydroxamsäure-Rest als Pseudohalogen.

III. Das bei der Darstellung von Dibrom-chlor-nitroso-methan erwähnte Chlor-brom-formoxim entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Dibrom-formoxim in wäßriger Lösung, wenn man die Mengen-Verhältnisse der Gleichung $2\text{Br}_2\text{C:N.OH} + \text{HgCl}_2 \rightarrow 2\text{BrClC:N.OH} + \text{HgBr}_2$ anpaßt. Die Ursache der Umsetzung liegt vermutlich in dem Bestreben des Quecksilberchlorids, in das noch weniger dissozierte Quecksilberbromid überzugehen.

Merkwürdigerweise liegt der Schmp. der Verbindung bei 36° ¹⁸⁾ unter dem des Dichlor-formoxims, alle sonstigen Eigenschaften liegen aber so angenähert in der Mitte zwischen $\text{Cl}_2\text{C:N.OH}$ und $\text{Br}_2\text{C:N.OH}$, daß wir eine Einzelaufzählung für unnötig halten.

Mit der Darstellung von Chlor-brom-formoxim geben wir auch eine vereinfachte Vorschrift für die Gewinnung von Dibrom-formoxim und Dijod-formoxim, nach der man dieselben in Form ihrer Hydrate mit 80 bzw. 65 % Ausbeute beim Zusammenbringen von Natriumfulminat und Brom in Schwefelsäure bzw. Jod in alkohol. Schwefelsäure als kryst. Niederschlag erhält.

Beschreibung der Versuche.

I. Knallquecksilber und Halogene.

Chlor in wäßriger Suspension: In die Suspension von 35 g Knallquecksilber in 300 ccm Eiswasser wurde unter Kühlung und Rühren Chlor eingeleitet, bis nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. alles in Lösung war. Vom abgesetzten, zäh-schmierigen Öl (ca. 2 ccm) wurde abgegossen. Aus dem Äther-Auszug der wäßrigen Lösung ließen sich in Übereinstimmung mit Endres 10 g Dichlor-formoxim = 40% durch Vakuum-Destillation isolieren. Aus der Äther-Lösung des Öles wurden 0.7 g Dichlor-furoxan, Sdp.₁₄ 60–65°, neben 1 g nicht destillierbarer Schmiere erhalten.

Chlor in Äthylchlorid: 4 g Knallsilber wurden portionsweise in die auf -80° gekühlte Lösung von 2.5 g Chlor in 30 ccm Äthylchlorid einge-tragen. Unter öfterem Schütteln läßt man das Reaktionsgemisch sich im Weinhold-Gefäß anwärmen. Die Äthylchlorid-Lösungen von 3 Ansätzen ergaben bei der Destillation unter 12 mm bei $63-64.5^\circ$ 6 g Dichlor-furoxan = 95% d. Th.

Brom in wäßriger Suspension: 35 g Knallquecksilber, in 300 ccm Wasser suspendiert, wurden durch Zutropfen von 15 ccm Brom unter Röhren und Kühlung in 30 Min. umgesetzt. Der abfiltrierte Niederschlag ergab bei der Wasserdampf-Destillation 9 g Dibrom-furoxan = 30%, der Äther-Auszug der wäßrigen Lösung bei der Vakuum-Destillation 12 g Dibrom-formoxim = 25%.

Brom in 1-n. Schwefelsäure: Ausführung und Einwaagen genau wie oben. Ausbeute: 9 g Dibrom-furoxan = 30% und 12 g Dibrom-formoxim = 25%.

¹⁸⁾ Vermutlich haben wir nur das tiefschmelzende der beiden möglichen Isomeren isoliert.

Brom in 5-n. Schwefelsäure: Ausführung und Einwaagen wie oben. Ausbeute: 9 g Dibrom-furoxan = 30% und 19 g Dibrom-formoxim = 25%.

Jod in 50-proz. Alkohol: Die Aufschlämmung von 10 g Knallquecksilber und 10 g Jod in 100 ccm 50-proz. Alkohol wurde bis zur Lösung des Jods geführt. Der Äther-Auszug des mit Wasser verdünnten Gemisches wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand mit heißem CCl_4 ausgelaugt. Durch Eindampfen der Lösung wurden 6 g (= 90%, ber. auf Jod) Dijod-furoxan gewonnen. Schmp. 89°.

II. Trihalogen-nitroso-Verbindungen.

Dichlor-brom-nitroso-methan: Zu einer aus 150 ccm 1.33-n. Natriumknallat-Lösung (0.2 Mol. CNaO_2) durch Eintropfenlassen in 200 ccm 10-proz. eiskalte Schwefelsäure und gleichzeitiges Einleiten von Chlor unter Röhren hergestellten wäßrigen Dichlor-formoxim-Lösung¹⁹⁾ wurden — nach dem Filtrieren — 18 ccm Brom zugefügt und dann unter Kühlung und Röhren tropfenweise, innerhalb 45 Min., eine Lösung von 40 g wasser-freiem Natriumacetat in 150 ccm Wasser. Nach 1-stdg. Röhren wurde das entstandene Öl zur Entfernung des überschüssigen Broms mit schwefriger Säure durchgeschüttelt. Das tiefblaue gefärbte Öl wurde getrocknet und destilliert. Nach geringem Vorlauf ging bei 23° (30 mm) der Hauptteil des Dichlor-brom-nitroso-methans über. Um aus dem geringen Rückstand die Nitroso-Verbindung restlos zu gewinnen, wurde bis auf 38° erwärmt. Das dunkelblaue Destillat (24 g) erstarrte in der auf -80° gekühlten Vorlage und ging bei nochmaliger Destillation bei 21° (24 mm) fast restlos über. Ausbeute 65% d. Th.

Zur Analyse der Trihalogen-nitroso-Verbindungen beschränkten wir uns auf die Gesamthalogen-Bestimmung; die Substanzen wurden mit alkohol. Lauge. verseift und nach Zusatz von schwefriger und Schwefelsäure potentiometrisch mit Silbernitrat titriert.

0.2530, 0.1302 g Sbst.: 39.02, 19.95 ccm $n/10\text{-AgNO}_3$ -Lösg.; ber. 39.35, 20.24 ccm.

Dichlor-brom-nitroso-methan und Brom: 6.5 g Dichlor-brom-nitroso-methan wurden mit 2 ccm Brom in einer Schliffapparatur 7 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die dabei entweichenden, in einer Kältemischung kondensierbaren, rotbraunen Dämpfe (NOBr ?) zeigten die Reaktion von Brom und Stickoxyden. Der Rückstand wurde destilliert und zwischen 133° und 137° 7 g Dichlor-dibrom-methan (Sdp. 135°) aufgefangen. Ausbeute 87% d. Th.

0.2555 g Sbst.: 41.92 ccm $n/10\text{-AgNO}_3$ -Lösg.; ber. 42.10 ccm.

Reduktion von Dichlor-brom-nitroso-methan: In die Lösung von 15 g des Stoffes in 40 ccm Methylalkohol wurde unter Kühlung Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet. Nach dem Verdünnen mit dem 5-fachen Vol. Wasser wurde filtriert und ausgeäthert. Aus dem getrockneten Äther-Auszug wurden bei der Destillation (25 mm) zwischen 45° und 55° 5 g (ber. 7.5 g) Dichlor-formoxim vom Schmp. 38—40° (Schmp. 39—40°) erhalten.

Tribrom-nitroso-methan: Zur Lösung von 25 g wasser-freiem Natriumacetat in 20 g Eisessig und 200 ccm Eiswasser wurden 32 ccm Brom und im Verlauf von 40 Min. tropfenweise 150 ccm 1.33-n. Natriumfulminat-Lösung (0.2 Mol. CNaO_2) unter Kühlung und Röhren zugegeben. Das durch schweflige Säure vom überschüssigen Brom befreite und dann getrocknete Öl gab bei der Destillation (14 mm) zwischen 34° und 39° 38—40 g

¹⁹⁾ vergl. Birkenbach u. Sennewald, A. 489, 18 [1931].

Tribrom-nitroso-methan, also 65–70% der ber. Ausbeute. Zurückblieben ca. 4 g schmutzig-grünes, schäumendes Öl.

Tribrom-nitroso-methan und Wasser: 12 g Tribrom-nitroso-methan wurden mit 200 g Wasser unter Rückfluß erwärmt. Es setzte sich im Kühler Bromcyan ab, und nach mehrstdg. Erhitzen war das blaue Öl in ein rötlichgelbes übergegangen, das bei Zimmer-Temperatur erstarrte. Die Krystalle wurden auf Ton abgepreßt: Ausbeute an Tetrabrom-methan 7 g. Schmp. 94° nach dem Umkristallisieren aus 80-proz. Alkohol.

Mit allem Vorbehalt möchten wir den Reaktionsgang folgendermaßen formulieren:

$$3\text{Br}_3\text{C}.\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrCN} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{Br}_2\text{C}$$
 über: $\text{Br}_3\text{C}.\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}_2\text{C}.\text{N.OH} + \text{HOBr}$; $\text{Br}_2\text{C}.\text{N.OH} \rightarrow \text{BrCN} + \text{HOBr}$; $2\text{Br}_2\text{C}.\text{NO} + 2\text{HOBr} \rightarrow 2\text{Br}_4\text{C} + 2\text{HNO}_3$.

Dibrom-chlor-nitroso-methan: 40 g Dibrom-formoxim wurden mit 28 g Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung umgesetzt. Zu der vom Quecksilberbromid abfiltrierten Lösung wurden 15 ccm Brom gefügt und dann eine Lösung von 50 g kryst. Natriumacetat in 150 ccm Wasser unter Eiskühlung und Röhren im Verlauf von 40 Min. zugetropft. Das nach dem Schütteln mit schwefliger Säure und Trocknen (CaCl_2) erhaltene dunkelblaue Öl ging zwischen 22–26° (20 mm) fast restlos in die auf –80° gekühlte Vorlage über. Sdp. der reinen Verbindung 24° (20 mm). Ausbeute 36–38 g, d. i. 75–80% ber. auf Dibrom-formoxim.

0.2097, 1933 g Sbst.: 25.30, 24.24 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$ -Lösg.; ber. 26.51, 24.44 ccm.

Dibrom-chlor-nitroso-methan und Brom: 17 g Dibrom-chlor-nitroso-methan, mit 5 ccm Brom 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, lieferten 20 g = 95 % Tribrom-chlor-methan, Sdp. 158–159.5° ohne Rückstand. Schmp. 55°.

0.2237 g Sbst.: 31.02 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$ -Lösg.; ber. 31.16 ccm.

III. Dihalogen-formoxime.

Dibrom-formoxim-Hydrat: Zu 100 ccm eiskalter, 20-proz. Schwefelsäure, versetzt mit 10.8 ccm Brom, wurden tropfenweise 100 ccm gut gekühlter 0.2-n. Natriumfulminat-Lösung (13 g CNONa) bei 0° innerhalb 30 Min. zugegeben. Die ausgeschiedenen, schwach gelblichen Krystalle wurden abfiltriert und auf Ton getrocknet. Schmp. 39°. Ausbeute 35–37 g, d. i. 80% d. Th. Aus wenig Wasser umkristallisiert, schmolz das Hydrat bei 40° in Übereinstimmung mit unseren früheren Angaben²⁾.

Chlor-brom-formoxim: In der Lösung von 28 g Quecksilberchlorid in 400 ccm Wasser wurden 40 g Dibrom-formoxim gelöst. Nach 2-stdg. Stehen wurde vom ausgeschiedenen Quecksilberbromid abfiltriert und die Lösung ausgeäthert. Der getrocknete Äther-Auszug gab zwischen 57–60° (14 mm) und bei nochmaliger Fraktionierung des Vorlaufs insgesamt 28 g Chlor-brom-formoxim. Ausbeute 90%. Schmp. 36°, aus Gasolin umkristallisiert.

0.1983, 0.2644 g Sbst.: 25.25, 33.52 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$ -Lösg.; ber. 25.04, 33.39 ccm.

Dijod-formoxim-Hydrat: Zur gekühlten Suspension von 20 g Jod in 10 ccm konz. Schwefelsäure und 80 ccm Alkohol wurden 100 ccm 1-n. Natriumknallat-Lösung unter Röhren in 25 Min. zugetropft. Das ausgeschiedene Natriumsulfat wurde abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Das beim Versetzen des alkohol. Filtrates mit dem 5-fachen Vol. Eiswasser ausgeschiedene Dijod-formoxim-Hydrat zeigte nach dem Waschen mit 15-proz. Alkohol, auf Ton getrocknet, den Schmp. 52°. Ausbeute 65%, ber. auf Jod.