

70. Artur Seher: Zur Kenntnis des Dichlor-formoxims*).

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin und dem Institut für Pharmazie und chemische Technologie der Universität Münster i. Westf.]

(Eingegangen am 3. März 1950.)

Ersatz des Sauerstoffs im Phosgen durch die Oxim-Gruppe verändert die Reaktionsweise der Verbindung grundsätzlich. Die Zersetzung des Dichlor-formoxims konnte als Gleichgewichtsreaktion geklärt werden. Weiter wurden Molekülverbindungen aus Dichlor-formoxim und Diäthern aufgefunden.

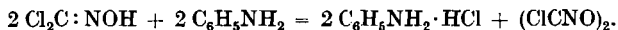
Durch Einwirkung von Halogenen auf Quecksilber-fulminat entsteht ein Gemisch aus Dihalogen-furoxan und Dihalogen-formoxim. Aus dieser Mischung isolierten H. Wieland¹⁾ die Dihalogen-furoxane, L. Birckenbach und K. Sennwald²⁾ die Dihalogen-formoxime.

Das Chlor-Derivat, das Dichlor-formoxim, der Formel $\text{Cl}_2\text{C}:\text{NOH}$ läßt sich als das Oxim des Phosgens auffassen. Als solches wurde die Verbindung auch erstmalig von W. Prantl und K. Sennwald³⁾ beschrieben, die sie durch Reduktion von Trichlor-nitroso-methan erhielten. Über ihre Reaktionsfähigkeit ist außer der Feststellung, daß mit wäßrigen Alkalien eine sehr heftige Spaltung unter Gasentwicklung eintritt, in der Folgezeit nichts berichtet worden.

Es liegt nahe, bei einer dem Phosgen so ähnlichen Verbindung die Umsetzung mit Aminen zu untersuchen. In Analogie zum Phosgen sollten dabei die Oxime der entsprechenden Harnstoffe zu erwarten sein:



Läßt man Dichlor-formoxim und überschüssiges Anilin in Äther aufeinander einwirken, so bildet sich tatsächlich im Laufe einiger Tage Anilinhydrochlorid in einer der obigen Gleichung entsprechenden Menge. Wird nun nach dem Filtrieren der Äther ohne Temperaturerhöhung im Vakuum entfernt, so erhält man nach Abtrennung des überschüssigen Anilins ein helles Öl vom Sdp. 152–160°, welches stark zu Tränen reizt. Dieses war mit dem von H. Wieland¹⁾ beschriebenen Dichlor-furoxan identisch. Beim Eindampfen der Ätherlösung reagiert es in der Wärme mit dem überschüssigen Anilin zu dem Oxim des *N,N'*-Diphenyl-oxaldiamids und Anilinschwarz. In der Kälte bleibt diese Reaktion aus. Das Phosgenoxim hat also in Gegenwart von Anilin 1 Mol. Salzsäure abgespalten und der Molekülrest (ClCNO) hat sich zu Dichlor-furoxan dimerisiert:



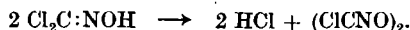
Daß das Anilin bei dieser Reaktion auch nicht intermediär substituierend wirkt, geht daraus hervor, daß die gleiche Reaktion auch mit Dimethylanilin erfolgt, bei dem eine Harnstoffbildung ausgeschlossen ist.

*) Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Prof. W. Krabbe begonnen, dem ich für seine jederzeitige freundliche und hilfsbereite Unterstützung zu tiefstem Dank verpflichtet bin. ¹⁾ B. 42, 4194 [1909]. ²⁾ A. 489, 7 [1931]; B. 65, 546 [1932].

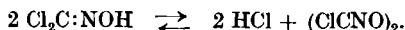
³⁾ B. 62, 1754 [1929].

Werden an Stelle von Anilin aliphatische Amine oder Ammoniak verwendet, so erhält man das gesamte Halogen des Dichlor-formoxims in Form des Hydrochlorids der Amine neben gasförmigen oder öligen Produkten. Wie H. Wieland¹⁾ zeigen konnte, reagieren diese Basen mit Dichlor-furoxan auch in der Kälte. Die Reaktion zwischen Dichlor-formoxim und stärkeren Basen läßt sich also in der Weise deuten, daß sich an die beim Anilin gefundene Reaktion der Umsatz der Base mit Dichlor-furoxan zum Hydrochlorid der Base und *N,N'*-Dialkyl-Derivaten des Oxaldiamid-oxims anschließt.

Aus den beschriebenen Reaktionen geht hervor, daß der Austausch des Sauerstoffs im Phosgen durch die NOH-Gruppe zu einer grundsätzlich veränderten Reaktionsweise führt, deren erste Stufe allgemein formuliert wie folgt verläuft:



L. Birckenbach und K. Sennewald²⁾ fanden bereits, daß sich Dichlor-formoxim beim Lagern unter Abgabe von Salzsäure und Bildung eines wasserunlöslichen Öles zersetzt. Sie vermuteten, daß diese Zersetzung auf einem Gleichgewicht beruht:

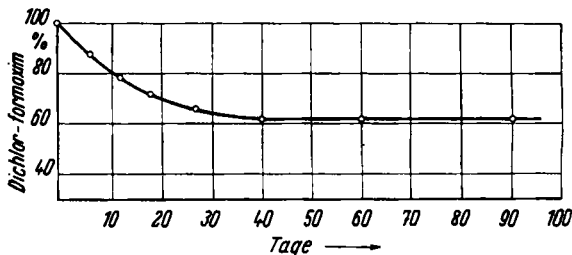


Einen Beweis haben Birckenbach und Sennewald nicht erbracht. Die geschilderten Reaktionen mit Anilin und Dimethylanilin machen das vermutete Gleichgewicht allerdings wahrscheinlich, wenigstens verlaufen die Reaktionen im Sinne der einen Richtung (\rightarrow) des Gleichgewichtes. Ferner konnte nachgewiesen werden, daß das bei der Zersetzung gebildete, wasserunlösliche Öl fast reines Dichlor-furoxan darstellt.

Wenn jedoch die Annahme des obigen Gleichgewichts zutreffend ist, dürfte der Zerfall des Dichlor-formoxims nicht kontinuierlich weiterlaufen, sondern müßte bei einer bestimmten Konzentration zum Stillstand kommen. Das in eingeschliffenen Flaschen aufbewahrte Präparat zeigte noch nach 3 Monaten eine Abnahme der Konzentration an Dichlor-formoxim. Jedoch wurde beobachtet, daß aus diesen Gefäßen Salzsäure entwich. Daher wurde das Oxim in Glasampullen eingeschmolzen. In diesem völlig geschlossenen System stellt sich bei Zimmertemperatur nach etwa 40 Tagen ein Gleichgewicht ein, welches über Monate hin konstant bleibt. In den Ampullen entwickelte sich ein beträchtlicher Druck, weshalb beim Öffnen größte Vorsicht geboten war. In Abbild. 1 ist der zeitliche Verlauf der Einstellung des Gleichgewichts wiedergegeben.

Die Kurve zeigt, daß für die reine Substanz nach Zerfall von 38% ein

Gleichgewicht der Zusammensetzung 62% Dichlor-formoxim, 12% Salzsäure und 26% Dichlor-furoxan gebildet ist. Die Lage dieses Gleichgewichtes läßt



Abbild. 1. Zeitlicher Verlauf der Gleichgewichtseinstellung beim Zerfall von Dichlor-formoxim.

sich durch Zusatz von Lösungsmitteln beeinflussen. Benzol verschiebt das Gleichgewicht nach der Seite des Dichlor-furoxans, während Äther das Oxim begünstigt. Die Tafel I gibt die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischungen in verschiedenen Lösungsmitteln wieder, die sich bei Zimmertemperatur nach Verlauf von 40 Tagen eingestellt hat.

Tafel I. Gleichgewichtsmischungen in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur nach 40 Tagen.

Lösungsmittel	Zusammensetzung des Gleichgewichtes in %		
	Dichlor-formoxim	Salzsäure	Dichlor-furoxan
Benzol oder Cyclohexan	60	13	27
Dichlor-formoxim	62	12	26
Styrol	66	11	23
Äther	72	9	19

Die Verschiebung des Gleichgewichtes durch ein Lösungsmittel ist abhängig von dem Grade der Assoziation des Dichlor-formoxims in diesem Lösungsmittel. So ergibt die Molekulargewichtsbestimmung in Äther Werte, die mit steigender Konzentration vom 1.05- bis zum 1.1-fachen Betrag des Molekulargewichts ansteigen, während in Benzol die Überschußbeträge auf mehr als 30% ansteigen.

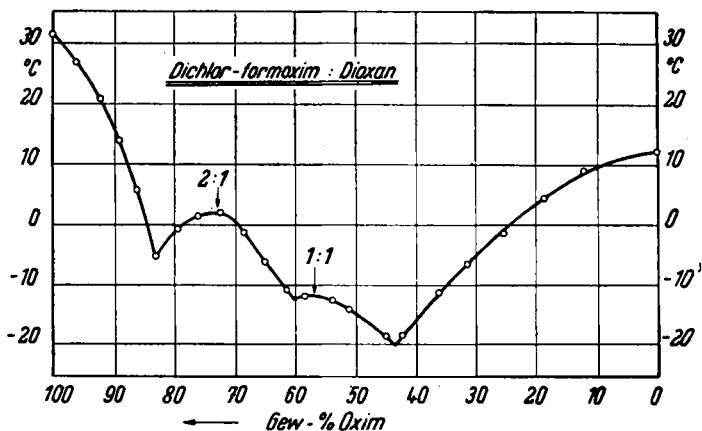
Der Einfluß der Konzentration auf die Lage des Gleichgewichtes spielt in den untersuchten Bereichen von 50–90% Oxim-Gehalt nur eine untergeordnete Rolle.

Die Bildung von Dichlor-formoxim aus Dichlor-furoxan und Salzsäure, die Gegenreaktion des Zerfalls, konnte bisher experimentell nicht nachgeprüft werden, da die apparativen Möglichkeiten zur Erzeugung des erforderlichen HCl-Druckes nicht vorhanden waren.

Dioxan als Lösungsmittel verursacht ein grundsätzlich anderes Verhalten. Bei einer Konzentration von etwa 72% – einem Mischungsverhältnis von 1 Mol. Dioxan zu 2 Mol. Dichlor-formoxim – kommt es zu keiner Gleichgewichtseinstellung, sondern der Gehalt an Dichlor-formoxim bleibt von Anfang an unverändert. Um eine Klärung dieses besonderen Verhaltens zu erzielen, wurde das System Dichlor-formoxim : Dioxan einer thermischen Analyse unterworfen. Das Zustandsbild für dieses Stoffpaar ist in der Abbild. 2 wieder gegeben.

Das ausgeprägte Dystektikum bei der Konzentration 72% in Verbindung mit dem beschriebenen Fehlen eines Gleichgewichtes in dieser Mischung läßt darauf schließen, daß zwischen Dioxan und Dichlor-formoxim im Verhältnis 1 : 2 Mol. eine Molekülverbindung gebildet wird. Die Verbindung hat einen Schmp. von +2.2°. Daneben tritt noch eine weniger beständige Molekülverbindung im Verhältnis 1 : 1 Mol. (Schmp.: –11.8°) auf, die bei Zimmertemperatur so weit dissoziiert ist, daß nach 60 Tagen eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt ist.

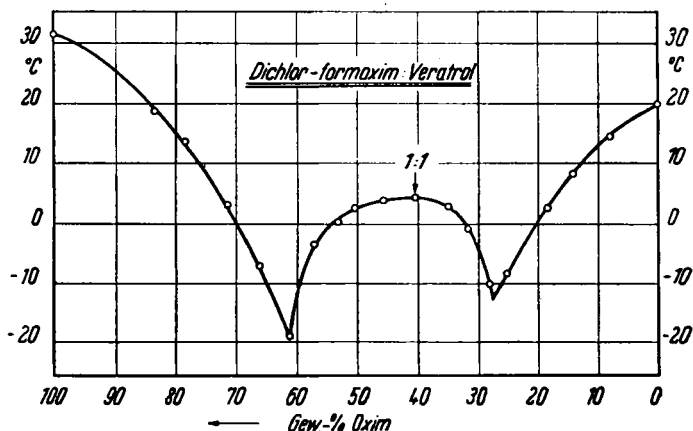
Auf Grund dieser Beobachtung wurde eine große Zahl von Äthern, vornehmlich Di- und Triäthern der aromatischen Reihe, auf ihr Verhalten gegenüber Dichlor-formoxim untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß mit



Abbild. 2. Zustandsdiagramm Dichlor-formoxim-Dioxan.

Veratrol ebenfalls eine Molekülverbindung gebildet wird. Das Zustandsbild des Stoffpaares Dichlor-formoxim : Veratrol ist in der Abbild. 3 wiedergegeben.

Die Molekülverbindung mit Veratrol ist beständiger als die mit Dioxan. Im Laufe von 4 Monaten konnte keinerlei Veränderung der Konzentration beobachtet werden. Darüber hinaus ist die Verbindung sogar tagelang gegen eine ätherische Lösung von Anilin beständig. Mit Natronlauge tritt jedoch die eingangs beschriebene Reaktion ein.



Abbild. 3. Zustandsdiagramm Dichlor-formoxim-Veratrol.

Mit anderen Äthern, wie z. B. Resorcin- oder Hydrochinon-dimethyläther, konnten keine Molekülverbindungen aufgefunden werden. Auch mit den entsprechenden Monomethyläthern (Guajakol, Resorcin-, Hydrochinon-monomethyläther) war keine Verbindung zu beobachten.

Herrn Prof. H. P. Kaufmann danke ich für die mir bei der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche⁴⁾.

Reaktion von Dichlor-formoxim mit Anilin.

Die Lösungen von 6.3 g Dichlor-formoxim in 20 ccm Äther und 10.0 g Anilin in 100 ccm Äther wurden vermischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Stunden begann die Mischung unter Gelbfärbung einen krystallisierten Niederschlag abzuscheiden. Nach 5 Tagen war die Reaktion beendet. Es wurde vom ausgeschiedenen Anilinhydrochlorid (7.0 g = 98.5% d.Th.) abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Anilin durch Ausschütteln mit 2*n* HCl entfernt und der Äther nach dem Trocknen abgedampft. Als Rückstand hinterblieben 4.4 g gelbes Öl, aus dem nach fraktionierter Destillation 3 g Dichlor-furoxan (Sdp. 152–160°) erhalten wurden. Zur Identifizierung wurde dieses mit Diäthylamin in das Bis-diäthyloxalamid-oxim (Schmp. 71°) übergeführt⁵⁾.

Die Reaktion mit Dimethylanilin verlief analog. 5 g Dichlor-formoxim ergaben 6.9 g Dimethylanilin-hydrochlorid (99% d.Th.) und 3.3 g rohes Dichlor-furoxan.

Titration des Dichlor-formoxims.

0.1131 g Dichlor-formoxim wurden in 50-proz. Alkohol gelöst und mit 25 ccm *n*/₁₀ NaOH versetzt. Nach 20 Min. erfolgte die Rücktitration mit *n*/₁₀ HCl gegen Bromkresolpurpur; dazu wurden 5.2 ccm benötigt. Der Verbrauch von 19.8 ccm *n*/₁₀ NaOH entspricht 0.1130 g Dichlor-formoxim.

Lösungen, die freie Säure enthalten, müssen vor der Zugabe des Lauge-Überschusses gegen Methylorange genau neutralisiert werden.

Zur Bestimmung neben Dichlor-furoxan wurde das im folgenden beschriebene Verfahren der indirekten Analyse angewandt.

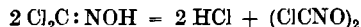
Bestimmung des Gleichgewichtes.

Eine direkte Bestimmung der gebildeten Salzsäure war nicht möglich, da diese wegen des vorhandenen Überdrucks auch beim Öffnen der Ampullen unter verd. Natronlauge teilweise entwich.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes wurde eine größere Menge Dichlor-formoxim in Anteilen von etwa 0.5 g auf 0.1 mg genau gewogen, in Ampullen verteilt und eingeschmolzen. Nach Verlauf von 6, 12, 18 usw. Tagen wurden je zwei oder drei Ampullen zu Parallelbestimmungen geöffnet und der Inhalt nach Neutralisation der freien Salzsäure mit *n*/₁₀ NaOH gegen Methylorange in der oben angegebenen Weise titriert. Die vorausgehende Neutralisation ist möglich, da Dichlor-formoxim bei *p*_H 4.4 (Umschlagspunkt von Methylorange) noch nicht mit der Lauge reagiert.

Der Gehalt an Dichlor-formoxim ergab sich aus der Differenz zwischen dem aus der Einwaage berechneten und nach der Titration gefundenen Chlorgehalt, die der gebildeten Salzsäuremenge entspricht. Das gefundene Chlor entstammt dem in der Ampulle vorhandenen Dichlor-formoxim und Dichlor-furoxan.

Nach der Reaktionsgleichung



errechnet sich der Gehalt an Dichlor-formoxim aus den gefundenen Chlorwerten gemäß:

$$\text{Dichlor-formoxim} = \frac{\text{Cl}_{\text{Einwaage}} - 2 \times \text{Cl}_{\text{Differenz}}}{0.6228},$$

da durch den Verlauf der Reaktion ebensoviel Chlor zur Bildung von Dichlor-furoxan verbraucht wird, wie in der entstandenen Salzsäure enthalten ist. 0.6228 ist der Chlorgehalt des Dichlor-formoxims.

⁴⁾ Bei der Durchführung der Versuche habe ich mich zeitweilig der Mitarbeit der Herren E. Limpach u. W. Eisenlohr \dagger erfreut.

⁵⁾ H. Wieland, B. 42, 4196 [1909].

Nach diesen Bestimmungen ergaben sich für den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung folgende Werte:

Zeit in Tagen	Gehalt in Gew.-%		
	Dichlor-formoxim	Salzsäure	Dichlor-furoxan
0	100	0	0
6	88	4	8
12	78	7	15
18	72	9	19
27	66	11	23
40	62	12	26
60	62	12	26
90	62	12	26
120	62	12	26

71. Friedrich Weygand und Hildgund Hofmann: Polleninhaltsstoffe, I. Mitteil.: Zucker, Folinsäure und Ascorbinsäure*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 4. März 1950.)

In acht von Bienen eingesammelten Pollenarten wurde der Gehalt an reduzierenden Zuckern und Folinsäure bestimmt. Lediglich Löwenzahnpollen enthielt keinen Zucker; in den anderen wurden erhebliche Mengen Glucose und Fructose gefunden. Die Trennung, die Identifizierung und die quantitative Bestimmung der Zucker wurde mit Hilfe der papierchromatographischen Methodik vorgenommen. In drei Pollenarten wurde der Ascorbinsäuregehalt ermittelt.

Die Bienen sammeln die für die Aufzucht der Bienenbrut erforderlichen Nähr- und Wirkstoffe in Form von Pollen und Nektar ein. Den Eiweißbedarf deckt der Pollen, in dem außer zahlreichen Farbstoffen Lipoide, Zucker, Wirkstoffe, anorganische Salze und Duftstoffe vorkommen. Die Kenntnis der Polleninhaltsstoffe ist nicht nur für die Bienenzucht von großem Interesse, sie ist auch für das Studium pflanzenphysiologischer Probleme von Bedeutung, so z. B. für die Untersuchung von Befruchtungsvorgängen¹⁾.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über den Gehalt verschiedener, von Bienen eingesammelter Pollen an reduzierenden Zuckern, an Folinsäure und Ascorbinsäure.

Die Pollen wurden mit einer etwas modifizierten Pollenfalle nach F. K. Böttcher²⁾ gewonnen (s. Beschreibung der Versuche).

* Die vorliegende Untersuchungsreihe wurde im Hinblick auf die Ernährung der Bienenbrut 1943 begonnen. Die 1943/44 gewonnenen Ergebnisse, hauptsächlich über den Aneurin- und Lactoflavin-Gehalt sind leider verlorengegangen. Inzwischen konnten die Untersuchungen wieder aufgenommen werden.

¹⁾ F. Moewus, Biol. Ztrbl., im Druck; R. Kuhn u. I. Löw, B. 82, 474 [1949].

²⁾ Leipziger Bienenzeitung 56, Nr. 2 [1941]; Dtsch. Imkerführer 17, 44 [1943].