

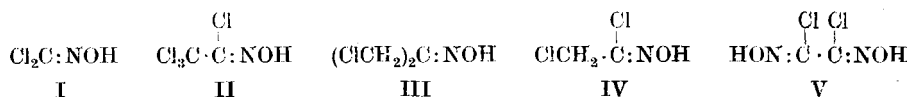
## 59. Herbert Brintzinger und Rudolf Titzmann: Notiz über einige halogenierte aliphatische Oxime

[Aus dem früheren Institut für technische Chemie der Universität Jena]

(Eingegangen am 3. Januar 1952)

Ersetzt man eines oder beide der Chloratome des leicht zersetzlichen Dichlorformoxims (Phosgenoxims) durch einen aliphatischen Rest, der auch halogenhaltig sein kann, so erhält man stabile Verbindungen.

Das am besten durch die kathodische Reduktion von Trichlornitromethan zu gewinnende Dichlorformoxim (I)<sup>1)</sup> ist eine verhältnismäßig wenig stabile Verbindung. Sie zersetzt sich, wenn nicht durch geeignete Maßnahmen für ihre Stabilisierung gesorgt wird, schon in wenigen Tagen. Es erschien uns wahrscheinlich, daß durch den Ersatz eines oder beider Chloratome durch einen aliphatischen Rest eine Stabilisierung des Moleküls erfolgen müsse, ohne daß hierbei in allen Fällen die sonstigen charakteristischen, z. B. die physiologischen Eigenschaften des Dichlorformoxims sich grundlegend ändern würden. Diese Annahme wurde durch die von uns dargestellten Verbindungen im wesentlichen bestätigt. Die neuen Verbindungen wurden meist durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Hydroxylamin und anschließendes Chlorieren der erhaltenen Oxime gewonnen; in manchen hier nicht angeführten Fällen führte auch die Nitrosochlorierung geeigneter Ausgangsstoffe zum Ziel.



So erhielten wir Trichlor-methyl-chlor-formoxim (II), Bis-chlormethyl-formoxim (III), Chlormethyl-chlor-formoxim (IV) und Dichlorglyoxim (V). II ist bei gleichen physiologischen Eigenschaften (Nesselwirkung, Blasenbildung), wie sie I zeigt, eine völlig beständige Verbindung, die jahrelang unzer setzt aufbewahrt werden kann. III und IV haben ähnliche unangenehme physiologische Eigenschaften wie I und II, sie sind wesentlich haltbarer als I, neigen im Laufe der Zeit aber doch zu Zersetzungserscheinungen; V ist physiologisch unwirksam.

### Beschreibung der Versuche

Trichlormethyl-chlor-formoxim (Perchloracetaldoxim) (II) wird über das Trichlor-methyl-formoxim (Chloraloxim) hergestellt.

69.5 g (1 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 438 g Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) (2 Mol) werden in 186 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und zu dieser Lösung 165.4 g (1 Mol) fein gepulvertes Chloralhydrat zugegeben. Nun wird einige Minuten auf 50–60° erwärmt, wobei sich eine reichliche Menge eines gelblichen, in Äther löslichen Öls abscheidet. Das Reaktionsprodukt wird zweimal ausgeäthert, die äther. Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand

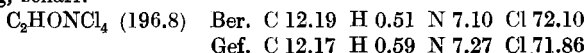
<sup>1)</sup> H. Brintzinger, H. W. Ziegler u. E. Schneider, Ztschr. Elektrochem. **53**, 109 [1949].

destilliert. Der Siedepunkt steigt zunächst kontinuierlich, bleibt dann aber bald konstant. Nach dreimaliger Destillation dieser konstant siedenden Fraktion wird das Chloraloxim rein erhalten; weiße Kristalle vom Schmp.  $56^{\circ}$  und Sdp.<sub>11</sub>  $76-78^{\circ}$ .

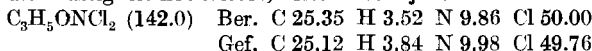
In 44 g des auf  $80^{\circ}$  erwärmten, geschmolzenen Chloraloxims wird nun Chlor eingeleitet. Die Schmelze färbt sich infolge der zunächst eintretenden Bildung der entsprechenden Nitroverbindung rein blau, dann geht der Farbton allmählich in ein grünlilichiges Blau über und schließlich trübt sich die Schmelze unter Ausscheidung von Kristallen. Nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Stdn. ist die Chlorierung beendet. Die Kristalle werden auf eine Glasfritte abgesaugt und das Filtrat i. Vak. destilliert. Die Farbe ändert sich allmählich weiter, bis völlig farblose Kristalle vorhanden sind. Diese Farbänderung beruht auf der Umlagerung der Nitroso- in die Oximverbindung.

Beim Destillieren geht nach wenig Vorlauf das Trichlormethyl-chlor-formoxim beim Sdp.<sub>16</sub>  $98-102^{\circ}$  über, bei nochmaliger Destillation beim Sdp.<sub>15</sub>  $100^{\circ}$ .

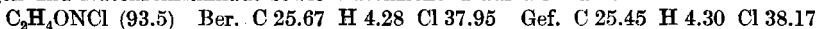
Weißer, nadelförmige Kristalle; Schmp. unscharf etwa  $60^{\circ}$ , da die Substanz zunächst etwas sintert, bis bei  $60^{\circ}$  eine trübe Schmelze vorliegt, die bei  $63^{\circ}$  klar wird; Sdp.<sub>15</sub>  $100^{\circ}$ . In den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser kaum löslich; Geruch stickoxydartig, scharf.



Bis-chlormethyl-formoxim (III): 12 g 1,3-Dichlor-aceton werden trocken mit 7 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 8.5 g Natriumhydrogencarbonat verrieben. Hierauf wird Wasser bis zur teigartigen Konsistenz zugesetzt und weiter bis zum Abklingen der Kohlendioxid-Entwicklung verrieben. Die jetzt fast dünnflüssige Masse wird mehrmals mit wenig Äther ausgeschüttelt. Man trocknet über Natriumsulfat, zieht den Äther ab und destilliert i. Vak., wobei die Substanz beim Sdp.<sub>34</sub>  $115^{\circ}$  übergeht. Im Destillat scheidet sich noch etwas nicht umgesetztes Dichloraceton aus, das abgesaugt wird. Bei nochmaliger Destillation geht die Substanz beim Sdp.<sub>25</sub>  $106^{\circ}$  über. Beim Unterkühlen auf  $-16^{\circ}$  wird die Flüssigkeit hochviskos, kristallisiert jedoch nicht.



Chlormethyl-chlor-formoxim (IV): 200 ccm einer etwa 50-proz. wäbr. Chloracetaldehyd-Lösung werden mit 120 g Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. kräftig gerührt. Kurz nach Zugabe dieses Salzes fällt ein orangefarbenes Öl aus; eine beträchtliche Menge Hydroxylamin-hydrochlorid bleibt ungelöst. Nach Abtrennen der beiden Schichten vom überschüss. Hydroxylamin-hydrochlorid wird ausgeäthert. Die äther. Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet, der Äther i. Vak. abgezogen und die Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Nach geringem Vorlauf geht Chlormethyl-formoxim als farblose Flüssigkeit beim Sdp.<sub>20</sub>  $61^{\circ}$  konstant über. Gegen Ende der Destillation gehen weiße Kristalle über, deren Identifizierung noch aussteht. Die Destillation muß nun unterbrochen werden, da sonst eine heftige Explosion des Kolbenrückstands erfolgt. Das Chlormethyl-formoxim ist in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln löslich. Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt es sich. Chlormethyl-formoxim wirkt reizend auf Augen und Nasenschleimhaut sowie blasenziehend auf die Haut.



Durch Chlorieren des Chlormethyl-formoxims wird Chlormethyl-chlor-formoxim (IV) gewonnen. Die Daten für diese von uns ebenfalls dargestellte Verbindung gingen in den letzten Kriegstagen verloren.

Dichlorglyoxim (V) wurde durch Chlorierung von Glyoxim erhalten; kleine, weiße Kristalle vom Schmp.  $213^{\circ}$  (unter Verpuffung).

