

Silicat-Lösungen verglichen; gef. wurden 6 mg  $\text{SiO}_2$ ; dasselbe mit der gereinigten Lösung:  $<0.02$  mg  $\text{SiO}_2$ .

Trennung Eisen-Mangan: 100 mg Eisen wurden bei Gegenwart von 1 g Mangan aus 300 ccm Lösung gefällt; der Niederschlag wurde in starker Salzsäure gelöst und die Hälfte der Lösung in einem kleinen Rücksiede-Apparat erschöpfend mit Äther ausgezogen. Die nahezu eisen-freie Lösung konnte dann nach dem Abrauchen mit Salpetersäure colorimetrisch auf Mangan geprüft werden ( $\text{Ag}^+ + \text{Persulfat}$ ); der Niederschlag hatte danach 0.1 mg Mn enthalten. Aus der zweiten Hälfte der Lösung wurde das Eisen zum zweitenmal gefällt; jetzt wurde das gesamte Mangan im Filtrat dieser Fällung wiedergefunden; der Niederschlag (wie vorher geprüft) enthielt  $<0.001$  mg.

#### Arbeitsvorschrift.

Fällungs-Lösung: 15 g Natriumnitrit und 15 g Natriumazid werden in 250 ccm Wasser gelöst und 2 ccm ca. 1-molare Eisen(III)-chlorid-Lösung hinzugefügt; die Lösung färbt sich blutrot. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sie allmählich Eisenhydroxyd aus, das sich bald absetzt; dann wird sie filtriert und auf 500 ccm gebracht. 10 ccm dieser Lösung binden reichlich 3 mval Säure, fällen also 1 mmol Salz.

Ausführung der Fällung: Größere Mengen freier Säure werden mit Ammoniak gebunden, dann wird die Lösung auf 100–150 ccm je mmol Metall verdünnt. Man fügt für jedes Millimol 2–3 g Ammoniumchlorid und 10 ccm Fällungslösung hinzu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade. Unter lebhafter Gasentwicklung (bedeckt halten) trübt sich die Lösung; sobald sich die Niederschläge abgesetzt haben, können sie wie üblich weiter verarbeitet werden. Den ersten Waschwässern (heiß auswaschen) setzt man etwas Ammoniumchlorid und Fällungslösung zu.

Hrn. Dr. Erich Boye danke ich bestens für Hilfe bei den Versuchen.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

---

#### 14. Günther Endres: Über die Einwirkung von Halogenen auf Knallquecksilber.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akadem. d. Wissenschaften zu München.]

Im Jahre 1929 gelang es Prandtl und Sennewald<sup>1)</sup>, aus Trichlor-methyl-sulfonsäure-chlorid das Trichlor-nitroso-methan und durch dessen Reduktion das Dichlor-formoxim darzustellen. Ein Jahr später berichtete de Paolini<sup>2)</sup>, daß er Dibrom-formoxim durch Addition von Brom an Knallsäure erhalten habe. Diese beiden Arbeiten veranlaßten mich, eine Untersuchung über die Einwirkung von Halogenen auf Knallquecksilber zu beginnen. Die Reaktion zwischen Halogen und Knallquecksilber haben bereits Kekulé<sup>3)</sup>, Holleman<sup>4)</sup> und Wieland<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> B. **62**, 1754 [1929].    <sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. **60**, 700 [1930]; C. **1931**, I 442.

<sup>3)</sup> A. **101**, 200 [1857], **105**, 281 [1858].

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **10**, 77 [1891].    <sup>5)</sup> B. **42**, 4192 [1909].

studiert. Aus ihren Arbeiten geht hervor, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber in sehr geringer Ausbeute Chlorpikrin, Dichlor-furoxan und Chlorcyan entstehen, daß bei dem analogen Umsatz mit Brom in 30-proz. Ausbeute Dibrom-furoxan gewonnen werden kann. Das Ergebnis meiner Arbeit läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Als Hauptprodukte entstehen: 1. Dichlor-formoxim aus Chlor und Knallquecksilber; 2. Dibrom-furoxan und Dibrom-formoxim aus Brom und Knallquecksilber, je nach den Bedingungen; 3. Tribrom-nitroso-methan aus Hypobromit und Knallquecksilber.

Über den Mechanismus der Halogen-Einwirkung auf Knallquecksilber<sup>6)</sup> ist folgendes zu sagen: Die Anlagerung des Halogens an den beiden freien Valenzen des zweiwertigen Kohlenstoffatoms liefert das Zwischenprodukt  $\text{Hg}_2\text{C}:\text{N.Ohg}$ , das nun auf zwei verschiedenen Wegen weiter reagieren kann. Der erste Weg führt durch intramolekulare Abspaltung von Quecksilberhalogenid zum Nitril-oxyd  $\text{Hg.C}:\text{N}:\text{O}$ , der zweite durch Hydrolyse zum Oxim  $\text{Hg}_2\text{C}:\text{N.OH}$ . Während das Nitril-oxyd sich stets rasch zum Furoxan (I) dimerisiert, kann aus dem Oxim (oder seinem Hg-Salz) durch weitere Einwirkung von Halogen Trihalogen-nitroso-methan  $\text{Hg}_3\text{C.NO}$  entstehen.

I.  $\text{Hg.C} \text{---} \text{C.Hg}$  Die große Ausbeute an Dichlor-formoxim läßt  
 $\begin{array}{c} \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{N}:\text{O} \end{array}$  darauf schließen, daß durch Säure das Mercuri-Dichlor-formoxim hydrolysiert wird; nur spurenweise entsteht aus dem Dichlor-formoxim dann das Trichlor-nitroso-methan. Die Neigung des  $\text{CCl}_2:\text{N.Ohg}$  in Chlor-nitriloxyd und  $\text{HgCl}_2$  zu zerfallen, ist infolge Fehlens des Dichlor-furoxans in saurer Lösung kaum ausgeprägt; in alkalischer Lösung tritt dagegen diese Spaltung ein, da Birckenbach und Sennewald<sup>7)</sup> nach dem Einleiten von Chlor in eine Natriumfulminat-Lösung Dichlor-furoxan isolieren konnten.

Die Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber liefert in neutraler Lösung Dibrom-furoxan, in saurer Lösung dagegen Dibrom-formoxim als Hauptprodukt. Das  $p_h$  der Reaktionslösung ist also für die weitere Umsetzung von Mercuri-Dibrom-formoxim von entscheidendem Einfluß. In neutraler Lösung zeigt das  $\text{CBr}_2:\text{N.Ohg}$  vorwiegend das Bestreben, unter Abspaltung von  $\text{HgBr}_2$  in Brom-formnitriloxyd überzugehen, das sich zu Dibrom-furoxan stabilisiert. Dem entsprechend setzen sich Dibrom-formoxim und Quecksilberoxyd bzw. -nitrat unter Bildung von Dibrom-furoxan um<sup>8)</sup>. Nur in untergeordnetem Maße entsteht aus  $\text{CBr}_2:\text{N.Ohg}$  Dibrom-formoxim. Im Gegensatz hierzu tritt in saurer Lösung die Hydrolyse des Mercuri-Dibrom-formoxims in den Vordergrund, da die Geschwindigkeit der Oxim-Bildung unter diesen Bedingungen viel größer ist als die des Zerfall von  $\text{CBr}_2:\text{N.Ohg}$  in Nitril-oxyd und  $\text{HgBr}_2$ . Durch Anwendung von Hypobromit wird die Bildung von Tribrom-nitroso-methan begünstigt, die von Furoxan zurückgedrängt, offenbar weil die Brom-Addition an die  $\text{C}:\text{N}$ -Doppelbildung von  $\text{Br}_2\text{C}:\text{N.Ohg}$  schneller erfolgt als der Übergang in Dibrom-furoxan.

<sup>6)</sup> s. a. Wieland, B. 42, 4198 [1909].

<sup>7)</sup> A. 489, 7 [1931].

<sup>8)</sup> Von de Paolini (l. c.) zum ersten Male festgestellt.

### Beschreibung der Versuche.

Chlor und Knallquecksilber  
(mitbearbeitet von H. Bottmann).

Wenn man in eine wäßrige Suspension von Knallquecksilber Chlor einleitet, dann werden unter geringer Erwärmung große Mengen des Halogens verbraucht. Aus der grünlichen, sauer reagierenden Lösung läßt sich ohne Schwierigkeit das Hauptprodukt Dichlor-formoxim in 40-proz. Ausbeute isolieren. Seine Reaktionen stimmen mit den Angaben von Prandtl und Sennewald überein. Bei der Destillation des rohen Oxims im Vakuum erhält man einen kleinen Vorlauf, ein Nebenprodukt, dessen Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt ist.

Während der Reaktion entstehen außerdem einige Tropfen eines gelben, mitunter blaugrünen Öls, das Kekulé als Chlorpikrin identifizierte. Die Wasserdampf-Destillation dieses Öls liefert ein Produkt, das durch seine hellblaue Färbung die Gegenwart von Trichlor-nitroso-methan sehr wahrscheinlich macht. Da es sich kaum lohnt, wie Kekulé — durch Ansätze von 670 g Knallquecksilber — dieses Nebenprodukt in größerer Menge darzustellen, muß die Frage offenbleiben, ob in diesem Öl außer der Nitro- und Nitrosoverbindung noch andere Bestandteile, insbesondere Dichlor-furoxan vorhanden sind. Betont sei, daß es trotz eifriger Suche nicht gelang, Dichlor-furoxan zu isolieren. Es erscheint deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß diese cyclische Verbindung, wenn überhaupt, dann höchstens in Spuren entsteht.

Das Mercuri-Dichlor-formoxim,  $\text{CCl}_2 : \text{N.OHg}$  — das primäre Produkt der Anlagerung von Chlor an Knallquecksilber — geht unter dem Einfluß von Säure in Dichlor-formoxim über. Um zu vermeiden, daß  $\text{CCl}_2 : \text{N.OHg}$  nicht erst durch die in unerwünschter Nebenreaktion entstehende freie Salzsäure zerlegt wird, wurde von vornherein das Knallquecksilber statt in Wasser in 1-n. Salzsäure suspendiert. Es läßt sich auf diese Weise die Ausbeute an Oxim auf 65% erhöhen; ölige Nebenprodukte treten nicht auf.

Die überraschende Tatsache, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber eine Verbindung, die in 65-proz. Ausbeute entsteht, bisher übersehen wurde, ist leicht zu erklären. Alle Autoren untersuchten nämlich nicht die wäßrige Lösung, in der das Dichlor-formoxim gelöst ist, sondern lediglich das in sehr geringer Menge auftretende ölige Nebenprodukt. Diese, so geringe Ausbeute verleitete Wieland<sup>5)</sup> zu der irrtümlichen Annahme, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber infolge der starken Oxydationskraft dieses Halogens die vollkommene Zerstörung des Fulminat-Moleküls unter Bildung von Kohlensäure in den Vordergrund tritt.

Es ist noch nicht gelungen, das Trichlor-nitroso-methan analog der Bildung von Tribrom-nitroso-methan (s. unt.) durch Umsatz von Knallquecksilber mit Hypochlorit in einigermaßen befriedigender Ausbeute zu gewinnen. Man erhält auch hier wieder in der Hauptsache Dichlor-formoxim.

Darstellung von Dichlor-formoxim aus Knallquecksilber: In eine Suspension von 38 g Knallquecksilber in 500 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure wird unter schnellem Rühren so lange Chlor eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist, was 1–2 Stdn. in Anspruch nimmt. Nach 3-maligem Ausäthern der Lösung und Wegdampfen der getrockneten ätherischen Auszüge wird das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Bei 15 mm geht ab 23° ein

Vorlauf über (4–6 g), ab 30° beginnt im Kühler Dichlor-formoxim zu kristallisieren. Der Kühler wird jetzt durch eine mit Eis gekühlte Ente ersetzt. Es destillieren unter 15 mm Druck zwischen 32° und 35° 16 g Oxim über. Durch nochmaliges Fraktionieren des Vorlaufs erhält man weitere 3 g. Die Gesamtausbeute schwankt zwischen 18 und 20 g (65% d. Th.). Die angegebene Methode macht das Dichlor-formoxim zu einer leicht zugänglichen Verbindung und hat gegenüber dem von Birckenbach und Sennewald (l. c.) eingeschlagenen Weg den Vorzug der Einfachheit.

Wegen der fürchterlichen Eigenschaften des Oxims ist bei allen Operationen größte Vorsicht am Platze und die Anwendung von Gummi-Handschuhen und Gasmaske notwendig.

### Brom, Hypobromit und Knallquecksilber.

Bei der Einwirkung von Brom auf eine wäßrige Suspension von Knallquecksilber beobachtet man das Auftreten eines schweren Öles, das durch überschüssiges Brom rotbraun gefärbt ist. Dieser Anteil erweist sich nach Wegnahme des Broms als Dibrom-furoxan, dem geringe Mengen Tribrom-nitroso-methan und Tetrabrom-methan beigemengt sind. Aus der gelben, wäßrigen Reaktionslösung kann neben Dibrom-furoxan wenig Dibrom-formoxim isoliert werden. Dibrom-furoxan ist Hauptprodukt und entsteht in einer Ausbeute von 30%.

Stark zugunsten von Dibrom-formoxim verschiebt sich die Ausbeute, wenn man die Reaktion zwischen Brom und Knallquecksilber nicht in neutraler, sondern in mineralsaurer Lösung vor sich gehen läßt. Aus 38 g Knallquecksilber lassen sich auf diese Weise 31 g Dibrom-formoxim (60% d. Th.) gewinnen. Dibrom-furoxan und Tetrabrom-methan treten nur als Nebenprodukte in Erscheinung.

Tribrom-nitroso-methan als Hauptprodukt zu erhalten, gelingt ausschließlich durch Umsatz von Hypobromit mit Knallquecksilber. Bei dieser Reaktion<sup>9)</sup> entsteht eine größere Menge eines schweren, blauen Öles, das sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum gelingt es leicht, Tribrom-nitroso-methan in reinem Zustand zu isolieren. 38 g Knallquecksilber liefern 30 g  $\text{CBr}_3\text{NO}$  (40% d. Th.). Der Destillations-Rückstand besteht aus Dibrom-furoxan und Tetrabrom-methan, das sekundär durch Einwirkung von Brom auf die Nitroverbindung entstanden ist.

Tribrom-nitroso-methan (s. u.) ist ein tiefblaues Öl; Sdp.<sub>14</sub> 36–38°; Eigenschaften und Umsetzungen dieser Verbindung sollen den Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung bilden, da jene Untersuchungen nicht unmittelbar mit dem Thema der vorliegenden Arbeit zusammenhängen.

$\text{CONBr}_3$ . Ber. C 4.26, N 4.97, Br 85.0. Gef. C 4.47, N 4.83, Br 85.5.

Die Reaktion zwischen Jod und Knallquecksilber wurde nicht untersucht, denn das Dijod-formoxim, dessen Darstellung mir auf einfachem Wege gelang, zerfällt in wäßriger Lösung sehr leicht in Jod und Knallsäure bzw. deren Polymere, so daß man, wie längst bekannt<sup>10)</sup>, allein Dijod-furoxan erhält.

<sup>9)</sup> A. Langhans, Journ. prakt. Chem. [2] **98**, 255 [1918], berichtet, daß durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber ein blaues Öl zu erhalten ist. Er bestimmte den Bromgehalt des Rohproduktes und stellte die falsche Formel  $\text{CH}_2\text{BrNO}$  auf.

<sup>10)</sup> Sell u. Biedermann, B. **5**, 89 [1872].

Darstellung von Dibrom-formoxim aus Knallquecksilber: 38 g Knallquecksilber werden in ca. 300 ccm 1-n. Bromwasserstoffsäure suspendiert und innerhalb 30 Min. 20 ccm Brom unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Das Gemisch wird dann filtriert, auf das doppelte Volumen verdünnt und 3-mal ausgeäthert, der Äther mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und entfernt. Im Vakuum geht nach einem kleinen gelben Vorlauf das Dibrom-formoxim zwischen  $73^\circ$  und  $75^\circ$  bei 14 mm Druck in die vorgelegte Ente über. Ausbeute 30–32 g.

Darstellung von Tribrom-nitroso-methan aus Knallquecksilber: In eine eisgekühlte Hypobromit-Lösung, die man aus 60 g Ätzkali 50 ccm Brom und 700 ccm Wasser frisch bereitet, trägt man unter guter Rührung portionsweise innerhalb 10 Min. 38 g Knallquecksilber ein. Das Tribrom-nitroso-methan sammelt sich auf dem Boden des Kolbens an. Die überstehende hellbraune Lösung wird sofort abgegossen und das blaue Öl mehrmals mit Wasser gewaschen. Tribrom-nitroso-methan siedet bei 14 mm Druck zwischen  $36$ – $38^\circ$ ; die Badtemperatur soll  $50^\circ$  nicht übersteigen, da sonst merkliche Zersetzung eintritt. Ausbeute durchschnittlich 30 g (40% d. Th.). Der Destillations-Rückstand besteht zum allergrößten Teil aus Dibrom-furoxan (Schmp.  $51^\circ$ ) und Tetrabrom-methan.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. W. Prandtl und Hrn. Geheimrat Dr. H. Wieland für ihr dieser Arbeit erwiesenes Interesse zu danken.

### 15. A. Miekeley: Bemerkung zur Existenz der $\alpha$ -Diamylose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 30. November 1931.)

Meine experimentell begründeten Zweifel an der Existenz der  $\alpha$ -Diamylose<sup>1)</sup> beantworten H. Pringsheim, A. Weidinger und H. Sallentien<sup>2)</sup> mit der Hypothese, daß Diamylose nur in Gegenwart von gebundenem Alkohol beständig sein soll. Der Alkohol (2%) soll in Form einer nicht dissoziierenden Molekülverbindung mit Diamylose vorliegen. Es müßte also eine komplizierte stabile Molekülverbindung von hohem Molekulargewicht (mindestens 1 Mol. Alkohol auf 7 Mol. Diamylose, Molekulargewicht = 2300) vorliegen. Trotzdem soll aber die alkohol-haltige Diamylose in wäßriger Lösung das richtige Molekulargewicht der alkohol-freien Diamylose ergeben. Bei Rückflußkochen oder bei wochenlangem Stehen der wäßrigen Lösung soll die Diamylose beständig sein infolge des gebundenen Alkohols, dagegen soll sie diesen (nicht dissoziierenden!) Alkohol beim Eindunsten der wäßrigen Lösung abgeben und deshalb in Tetraamylose übergehen. Ich bin der Meinung, daß diese widerspruchsvollen Befunde nicht geeignet sind, die fragliche Existenz der Diamylose irgendwie zu sichern.

<sup>1)</sup> B. 63, 1957 [1930].

<sup>2)</sup> B. 64, 2117 [1931].