

geringe Einwirkung statt. Beim Arbeiten mit Phosphortri- oder -pentachlorid entstehen große Mengen Phosphorsäureester. Wir stellten deswegen das Bromderivat dar.

20 g Hydrozimtalkohol werden zu 20 g Phosphortribromid getropft, wobei eine lebhafte Reaktion stattfindet. Dann erwärmt man noch eine Stunde am Steigrohr auf dem Wasserbade. Man gießt auf Eis, äthert 5-mal aus (das Bromid ist in Äther nicht ganz leicht löslich), wäscht mit Kaliumbicarbonat und trocknet über Chlorcalcium. Farblose Flüssigkeit von süßlichem, an Zimtalkohol erinnerndem Geruche. Siedet unter 11 mm Druck bei 109°. Ausbeute 83 % der Theorie.

0.3376 g Sbst.: 0.3180 g AgBr.

$C_9H_{11}Br$. Ber. Br 40.18. Gef. Br 40.09.

Läßt man 14 g des Bromids auf 1.6 g Magnesium in 30 g Äther einwirken und zersetzt mit Salmiak, so erhält man 7.1 g eines leicht beweglichen Öles, das den Sdp. 157—158° und die übrigen Eigenschaften des Propylbenzols besitzt. Daneben erhält man noch 2 g einer bei 195—196° unter 12 mm Druck siedenden Flüssigkeit, die wir für Diphenyl-hexan halten. Die weitere Verfolgung der Reaktionen des Hydrozimtbromids mit Magnesium behalten wir uns vor.

Basel, Universitätslaboratorium!

**20. K. A. Hofmann, A. Metzler und H. Lecher:
Oxonumperchlorate.**

[Mitt. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1909.)

Die Entdeckung des Nitrosyl-perchlorates veranlaßte K. A. Hofmann und Armin Zedtwitz¹⁾ die Analogie zwischen Überchlorsäure und Schwefelsäure nachdrücklich zu betonen. Außer der Fähigkeit, salpetrige Gase noch in Gegenwart von 40% Wasser zu binden, ist für die Überchlorsäure die Bildung von scharf definierten Hydraten²⁾ fast noch charakteristischer als für die Schwefelsäure. Diese Hydrate im Sinne höher basischer Säureformen aufzufassen, etwa nach der Formel $O_2Cl(OH)_3$, ist nach unserer Erfahrung unzulässig, da entsprechende Salze oder Ester nicht dargestellt werden konnten. Nach A. Werner³⁾ sind diese und andere Säurehydrate als Oxoniumsalze

¹⁾ Diese Berichte 42, 2034 [1909].

²⁾ H. J. van Wyk, Ztschr. f. anorg. Chem. 48, 1.

³⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie [1909], S. 205.

zu betrachten, in denen der Säurewasserstoff Nebenvalenzen betätigt, die sich an die Sauerstoffatome der Wassermoleküle anschließen nach der allgemeinen Formel Säurerest—H(OH_2)_n. Diese läßt nun erwarten, daß die Überchlorsäure, ihrem ausgeprägten Bindungsvermögen für Wassermoleküle entsprechend, auch Äther, Aldehyde und Ketone anlagern wird, deren »basische«, also säurebindende Fähigkeiten schon anderweitig¹⁾ bekannt sind.

Wir fanden nun, daß in der Tat die 70-prozentige, aus der käuflichen verdünnten Säure durch Eindampfen bis 137° und darauffolgendes Destillieren dargestellte Überchlorsäure eine große Zahl schön krystallisierter Verbindungen mit Ketonen liefert, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit ganz unvergleichlich leichter zu gewinnen sind als die Sulfate und sich demgemäß zur Charakterisierung und sogar zur Isolierung mancher Ketone vorzüglich eignen.

Auch in dem Falle, daß die basischen Eigenschaften des Stickstoffs bis zur Unkenntlichkeit gesunken sind, wie beim Carbazol, liefert die Überchlorsäure noch ein schön krystallisiertes Salz. Hier ist die Überchlorsäure der bisher gebräuchlichen Pikrinsäure insofern vorzuziehen, als die nachherige Abspaltung der Überchlorsäure gar keine Schwierigkeiten bietet und die Existenz eines Perchlorats viel sicherer auf eine Basennatur schließen läßt als die eines Pikrats, da ja die Pikrinsäure auch mit nicht basischen Stoffen, wie z. B. Benzol, Verbindungen eingeht.

Die ausführliche Untersuchung der Oxoniumperchlorate wird wohl noch viel Zeit erfordern; doch zeigen die im Folgenden mitgeteilten Beispiele, daß die Überchlorsäure allen anderen Säuren hinsichtlich der Krystallisierbarkeit von Oxoniumsalzen weit überlegen ist.

Xanthon-perchlorat, C₁₃H₈O₂, 1 ClO₄·H.
(Bearbeitet von A. Metzler.)

Übergießt man reines Xanthon vom Schmp. 174° mit Schwefelsäure, so entsteht wohl eine gelbe Lösung²⁾, aber man erhält keine Krystalle. Dagegen liefert konzentrierte Überchlorsäure sofort ein wie Jodsilber gelb gefärbtes Haufwerk von Krystallen, die auch im großen Überschuß der Säure sich kaum lösen und der aufgestellten Formel entsprechen, also nicht in ein mehrsäuriges Salz übergehen.

In großen hellgelben Prismen erhält man diese Verbindung durch Fällen der Lösung von Xanthon in Tetrachloräthan mit der konzentrierten Überchlorsäure. Die sofort sich bildenden Krystalle

¹⁾ cf. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2679, 3612 [1901].

²⁾ Graebe, diese Berichte 15, 1679 [1882].

kann man aus siedend heißem Tetrachloräthan unzersetzt umkrystallisieren.

Flache hellgelbe Prismen, schräg abgeschnitten, mit sehr lebhaften Polarisationsfarben, zu hübschen moosartigen Dendriten gruppiert, wenn die Ausscheidung schnell erfolgt. Grünliche Fluorescenz.

0.2578 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.074 g H₂O. — 0.1234 g Sbst. entsprechen 4.25 ccm $\text{V}_{10\text{-n}}$. Kalilauge.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2, 1 \text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 52.70, H 3.04, Cl 11.99.
Gef. » 52.37, » 3.18, » 12.23.

Wasser und selbst schwach feuchte Luft liefert fast augenblicklich die freie Säure und das unveränderte Xanthon vom Schmp. 174°. Auch absoluter Alkohol und Eisessig, selbst ganz trockner Äther lösen unter Spaltung ganz farblos auf, während Chloroform, Tetrachloräthan, Essigsäureanhydrid gelbe Lösungen liefern. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff lösen nicht.

Während das Dimethylpyron¹⁾ stärker basisch ist als Harnstoff, ist das Xanthon schwächer basisch als das Wasser. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist in dem Xanthonperchlorat die Säure an die Carbonylgruppe und nicht an den Brückensauerstoff gebunden; denn das keinen Brückensauerstoff enthaltende, sonst aber dem Xanthon vergleichbare Diphenylenketon liefert aus der Tetrachlorkohlenstofflösung das entsprechende orangegelb krystallisierte Perchlorat, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}, 1 \text{ClO}_4\text{H}$, aus dem durch Wasser das hellgelbe unveränderte Keton vom Schmp. 83° wieder hervorgeht.

Während nun die Bindung der Überchlorsäure an die Carbonylgruppe das farblose Xanthon gelb färbt und die hellgelbe Farbe des Diphenylenketons nach orangegelb vertieft, erzeugt ihre Salzbildung mit der Imidgruppe des Carbazols keine sichtbare Veränderung. Sowohl ohne Verdünnungsmittel als in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff entsteht das farblose, in glänzenden Blättern krystallisierende Carbazolperchlorat, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}, 1 \text{ClO}_4\text{H}$ mit dem Chlorgehalt 12.76, statt 13.24 berechnet. Wasser spaltet sofort in die freie Säure und das unveränderte Ausgangsmaterial mit dem Schmp. 238°. Bei längerem Aufbewahren, namentlich in Gegenwart von überschüssiger Überchlorsäure, wird ein schön grünblauer Körper gebildet, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Imidgruppe des Carbazols wird also im Gegensatz zur Carbonylgruppe des Fluorenons oder Xanthons durch die Vereinigung mit der Überchlorsäure nicht sichtbar gefärbt. Auch das Chinondiimid von Willstätter liefert, wie wir fanden, ein farbloses Per-

¹⁾ Walden, diese Berichte 34, 4189 [1901]: 35, 1764.

chlorat, wenn man das Chlorhydrat unter trocknem Äther mit konzentrierter Überchlorsäure behandelt. Das weiße Krystallpulver explodiert beim Erhitzen ziemlich stark, färbt sich beim Anfeuchten mit Wasser prächtig blaugrün, dann violett und braun und gibt an das Wasser nahezu die zwei Molekülen ClO_4H entsprechende Säuremenge ab.

Reines farbloses Benzophenon vom Schmp. 48° liefert mit konzentrierter Überchlorsäure nach mehrstündigem Verweilen eine gelbe Lösung und eine hellbräunlich-gelbe, krystalline Masse, die auf Ton im Vakuum über Phosphorpentooxyd ein blaßgelbes Krystallpulver hinterläßt, das durch die Luftfeuchtigkeit sofort zu braungelben Tropfen zerfließt und mit Wasser übergossen alle Überchlorsäure abgibt, während farblose ölige Tropfen hinterbleiben, die erst in Berührung mit einem Splitter des krystallisierten Benzophenons sofort vollkommen in dieses übergehen, wie der Schmp. 48° erwies. Demnach leitet sich das Benzophenonperchlorat von dem allotropen¹⁾, niedrig schmelzenden Benzophenon ab.

Anthrachinon scheint sich mit der konzentrierten Überchlorsäure nicht zu verbinden; denn weder in Berührung mit der Säure allein, noch auch in Gegenwart von wasserfreien Lösungsmitteln und darauffolgendes Eindunsten konnten wir etwas anderes erhalten als das völlig unveränderte Anthrachinon. Das Gleiche gilt von Alizarin.

Dagegen bilden Phenanthrenchinon und Retenchinon sehr charakteristische, rote bis braunrote Perchlorate, die H. Lecher untersuchte.

Das einfache Phenanthrenchinonperchlorat, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, 1\text{ClO}_4\text{H}$, entsteht aus dem Chinon mit überschüssiger, erwärmer, konzentrierter Überchlorsäure als blutroter Krystallbrei, der nach dem Trocknen auf Ton über Phosphorpentooxyd ziegelrote Nadeln hinterläßt, die an der Luft sehr schnell hell orange-farben werden, auch gegen trocknen Äther die Säure abgeben und durch Wasser in reines Phenanthrenchinon und Überchlorsäure gespalten werden. Die Titration ergab 32.50% ClO_4H , während für die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, 1\text{ClO}_4\text{H}$ 32.46% ClO_4H folgen. Dieses Perchlorat entspricht also dem von Kehrmann²⁾ dargestellten, in rotgelben Prismen krystallisierenden Nitrat $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2, 1\text{NO}_3\text{H}$.

Das Phenanthrenchinon-semiperchlorat, $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)_2, 1\text{ClO}_4\text{H}$, entsteht beim Einengen der Lösung von 2 g Phenanthrenchinon und 7 g konzentrierter Überchlorsäure in Eisessig über Phosphorpentooxyd im Vakuum und bildet nach dem Trocknen flache, schräg abgeschnittene Prismen mit sehr lebhaften Polarisationsfarben, parallel der langen Seite auslöschen, von auffallendem Pleochroismus aus hellgelb nach braunrot, in der Aufsicht dunkel-

¹⁾ Zincke, Ann. d. Chem. 159, 377.

²⁾ Diese Berichte 35, 343 [1902].

rot. Sowohl absoluter Alkohol als auch trockner Äther entziehen die Säure, und auf Wasserzusatz fällt reines Phenanthrenchinon aus. Die Titration des Filtrates ergab 19.39 % ClO_4H , während die vorstehende Formel 19.45 % ClO_4H verlangt.

Diese beiden Phenanthrenchinonperchlorate entsprechen den bekannten Hydraten (Hydroniumsalzen) $\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ClO}_4\text{H}$ und $(\text{H}_2\text{O})_2, 1 \text{ClO}_4\text{H}$. Die Zusammensetzung des Hemiperchlorates, $(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2)_2, 1 \text{ClO}_4\text{H}$, dessen Einheitlichkeit der mikroskopische Befund ergibt, zeigt, daß die Oxoniumsalze nicht im Sinne der Valenzlehre mit vierwertigem Sauerstoff formuliert werden können. Am besten erklärt die in der Einleitung herangezogene Anschauung von Werner die Existenz solcher »anomaler Oxoniumsalze« auf Grund der vom Säurewasserstoff und den Sauerstoffatomen ausgehenden Nebenvalenzen. Auffallend ist die viel dunklere Farbe des säureärmeren Phenanthrenchinonperchlorates im Vergleich mit dem säureren, da ja Phenanthrenchinon selbst nur gelb gefärbt ist. Aber streng genommen, darf man in diesen Fällen nicht die Körperfarbe, wie sie dem unbewaffneten Auge erscheint, als charakteristisch bezeichnen, sondern muß den Pleochroismus berücksichtigen; denn wie vorhin angegeben wurde, sind die scheinbar viel dunkleren Prismen des Hemiperchlorates bei bestimmter Orientierung hellgelb durchsichtig.

Vom Retencbinon konnte unter den beim Phenanthrenchinon angegebenen verschiedenen Bedingungen nur das Hemiperchlorat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2)_2, 1 \text{ClO}_4\text{H}$, erhalten werden. Dieses gleicht unter dem Mikroskop dem analogen Phenanthrenchinonhemiperchlorat vollkommen: flache, schräg abgeschnittene Prismen, parallel der langen Kante auslöschen, pleochroitisch von hellgelb nach dunkelbraunrot, mit prächtigen Polarisationsfarben. Auch die Zersetzung durch Wasser, Alkohol, trocknen Äther ist ganz ähnlich. Die Titration der durch Wasser abgespaltenen Überchlorsäure ergab 15.60 % ClO_4H , während die Formel $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2)_2, 1 \text{ClO}_4\text{H} 15.92 \% \text{ ClO}_4\text{H}$ erwarten läßt.

Für uns bieten die hier beschriebenen Keton- bzw. Chinonperchlorate insofern noch besonderes Interesse, als ihre nähere physikalisch-chemische Untersuchung darüber Aufschluß geben wird, ob diese gemeinhin als Oxoniumsalze bezeichneten Verbindungen den Säurewasserstoff derart gelockert enthalten, daß Ionenspaltung erfolgen kann. Ein brauchbares Lösungsmittel haben wir in dem Tetrachloräthan gefunden, das wenigstens die zuletzt beschriebenen Chinon-hemiperchlorate chemisch unzersetzt mit tiefrotgelber Farbe aufnimmt.

Mit *p*-Benzochinon, α - und β -Naphthochinon verbindet sich die Überchlorsäure ebenfalls zu krystallisierten Körpern; aber es gelang uns bis jetzt nicht, die teilweise Bildung von tief gefärbten Oxydations- oder Zersetzungsprodukten hintanzuhalten. Dafür konnten wir das Naphthazarin-perchlorat in völlig reinem Zustand gewinnen.

Das Naphthazarinperchlorat, $C_{10}H_6O_4 \cdot 1 H_2O \cdot 1 ClO_4 \cdot H$, entsteht aus der ätherischen Lösung von Naphthazarin in Gegenwart der fünffachen Gewichtsmenge Überchlorsäure beim Eindunsten über Schwefelsäure als Krystallbrei, der im Vakuum über Pentoxyd auf Ton getrocknet wird. Große, rechteckige, dicke Tafeln, sehr stark pleochroitisch von gelb nach dunkelrot mit hellem Bronzeglanz.

0.2497 g Sbst.: 0.3530 g CO_2 , 0.0716 g H_2O . — 0.1406 g Sbst. entsprechen 4.5 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Kalilauge.

$C_{10}H_6O_4 \cdot 1 H_2O \cdot 1 ClO_4 \cdot H$. Ber. C 38.83, H 2.91, Cl 11.48.
Gef. » 38.51, » 3.18, • 11.36.

Nach dem Erwärmen mit Wasser erhält man das durch die Behandlung mit der Überchlorsäure völlig reine Naphthazarin in langen Prismen, deren ammoniakalische Lösung die bekannte blaue Farbe zeigt mit den Absorptionsstreifen $\lambda = 635-605$ und $\lambda = 575-565$.

**21. K. A. Hofmann, H. Kirmreuther und A. Thal:
Carboniumperchlorate (2. Mitteilung) und das Lösungsvermögen der gechlorten Äthane.**

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 3. Januar 1910.)

Wir haben kürzlich¹⁾ gezeigt, daß die Überchlorsäure sich zur Darstellung krystallisierter Salze der Triphenylcarbinole weit besser eignet als irgend eine andere Säure, und haben das einfache Triphenylcarbinolperchlorat selbst, das Phenolphthaleinmonoperchlorat, das Fluoresceindiperchlorat und das Dibenzalacetonmonoperchlorat näher beschrieben. Veranlaßt wurden wir zu diesen Versuchen durch die Entdeckung des Nitrosylperchlorates²⁾ von K. A. Hofmann und Armin Zedtwitz, aus der sich eine weitgehende Parallele zwischen der konzentrierten Überchlorsäure und der konzentrierten Schwefelsäure vorhersehen ließ.

In dem jüngst erschienenen Heft³⁾ von den Ann. d. Chem. teilten Gomberg und Cone mit, daß sie unter anderem auch überchlorsaure Salze von Xanthenolen und Triphenylcarbinolen dargestellt haben. Sie schreiben z. B.: »In den Perchloraten der Triphenylcarbinole tritt uns zum ersten Male eine Reihe von normalen Salzen dieser Gruppe entgegen von solcher Beständigkeit, daß sie sich umkrystallisieren und in festem Zustande handhaben lassen, und zugleich von prachtvoller

¹⁾ Diese Berichte 42, 4856 [1909].

²⁾ Diese Berichte 42, 2034 [1909].

³⁾ 870, 1.