

170. K. A. Hofmann, August Metzler und Kurt Höbold:
Die Überchlorsäure als Reagens in der organischen Chemie.

(Mitteilung a. d. Chem. Laboratorium d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften z. München.)

(Eingegangen am 9. April 1910.)

Wie K. A. Hofmann¹⁾ an vielen Carbinol- und Oxoniumperchloraten gezeigt hat, bietet die durch Eindampfen der käuflichen Lösung leicht zugängliche konzentrierte Überchlorsäure ein vortreffliches Mittel für das Studium der basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs. Wie keine andere Säure, vermag die Überchlorsäure noch die geringsten Affinitätsbeträge von Haupt- und Nebervalenzen zur Bildung schön krystallisierter Verbindungen zu verwerten. Sie übertrifft hierin, wie wir an den Beispielen von Triphenylamin und Tritolylamin zeigen werden, selbst die Pikrinsäure und eignet sich in den meisten Fällen noch besser als diese zur Trennung von Carbinolen, Ketonen und Aminen von harzigen Beimengungen. Es genügt in der Regel, die Lösungen in Äther, Benzol, Tetrachloräthan oder Tetrachlorkohlenstoff mit der Überchlorsäure (70-prozentig) zu behandeln, um völlig reine Perchlorate zu erhalten. Eignen sich die genannten Flüssigkeiten nicht als Lösungsmittel, dann kann man die konzentrierte Säure selbst als Lösungsmittel anwenden und die ausgeschiedenen Krystalle auf Ton absaugen, wobei die harzigen Verunreinigungen in Lösung bleiben, oder man läßt die Säure im Vakuum über Pentoxyd und Kalk bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Besonders schöne Krystalle gewinnt man aus mit Überchlorsäure gemischten Eisessiglösungen, wenn man diese im Vakuum konzentriert. Entgegen der weitverbreiteten Ansicht wirkt die Überchlorsäure bei Zimmertemperatur, ja meistens selbst bei 100°, nicht oxydierend, und die Handhabung der 70-prozentigen Säure bietet kaum jemals Gefahr. Selbst mit leicht verbrennbaren Komponenten, soweit diese nicht für sich explosiv sind, wie etwa Diazoverbindungen, sind die Perchlorate harmlose Körper, die fast ausnahmslos erst bei Temperaturen über 130° verpuffen.

Vorteilhaft unterscheiden sich die Perchlorate von den in der organischen Chemie wohl eingeführten Pikraten noch insofern, als die Abspaltung der Säure und damit die Isolierung der so über die Perchlorate gereinigten Substanzen keine Schwierigkeiten bietet. Bei schwach basischen Stoffen braucht man nur mit Wasser zu waschen, bei stark basischen schüttelt man unter einem geeigneten Lösungsmittel

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4856 [1909], **43**, 178, 183 [1910].

mit Kalk, Kaliumcarbonat oder dem betreffenden Kaliumsalz, dessen Säure man an die Stelle der Überchlorsäure bringen will.

Zur Analyse schmilzt man am besten mit der zwanzigfachen Menge Soda im Platintiegel bei mäßiger Glut und bestimmt das Chlorid als Chlorsilber. Auch kann man ohne Zerstörung der Substanz mit alkoholischem Kaliumacetat schütteln und das Kaliumperchlorat wägen.

Über die Bedeutung der wäßrigen verdünnten Überchlorsäure als Trennungsmittel für stark basische Amine, z. B. Alkaloide, wollen wir später berichten und zwar im Zusammenhange mit Untersuchungen über Löslichkeit und chemische Struktur. Nur soviel sei hier vorausgeschickt, daß sich konstitutive Einflüsse ganz auffallend scharf ausprägen, wie z. B. quaternäre Ammoniumbasen schwer lösliche Perchlorate bilden. In dieser Mitteilung beschränken wir uns auf die mit der 70-prozentigen Säure gewonnenen Resultate, von denen besonderes Interesse der Nachweis bieten dürfte, daß Triphenylamin und *p*-Tritolylamin entgegen der allgemeinen Behauptung noch basische Eigenschaften haben insofern als sie wie andere Amine krystallisierte Perchlorate, sowohl normale wie anormale liefern. Da diese normalen Perchlorate farblos sind, verliert die Hypothese, daß bei sehr starker Belastung eines Atoms durch Phenylgruppen die Verbindung mit Säure eine farbgebende Umlagerung zur Folge habe, ihre Bedeutung.

Auch die Annahme¹⁾, daß das Überchlorsäure-Ion auxochrom wirke, trifft nicht zu, da Isatin ein farbloses und Azobenzol ein gelbes Perchlorat liefern.

Zur Ergänzung der früheren Mitteilungen über Carbinol- und Chinon-perchlorate haben wir zunächst Gallein- und Cörulignon-perchlorat untersucht.

Cörulignon-perchlorat.

Cörulignon löst sich in konzentrierter Überchlorsäure mit tiefblauer Farbe und bildet allmählich grünglänzende dunkelblaue Krystalle.

0.1797 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.2286 g Sbst.: 0.1306 g AgCl.

C₁₆H₁₆O₆, 2 ClO₄H. Ber. C 38.09, H 3.57, Cl 14.07.

Gef. » 37.84, » 4.19, » 14.14.

Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff lösen nicht, Acetylentetrachlorid und Eisessig lösen mit brauner Farbe, Nitrobenzol mit blauer Farbe, die später in braun übergeht. Durch Wasser erfolgt vollkommene Hydrolyse.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 338 [1910].

Gallein-perchlorat.

Eine heiß gesättigte Lösung von Gallein in Eisessig wird nach dem Erkalten mit konzentrierter Überchlorsäure (3.5 ccm auf 2 g Gallein) vermischt und über gebranntem Kalk langsam eingeeengt. Metallisch grün glänzende, tiefrot durchsichtige, lanzettartige Blätter, doppeltbrechend, parallel der langen Kante auslöschend.

0.1604 g Sbst.: 0.2846 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 0.0503 g AgCl.

C₂₀H₁₂O₇, 1 ClO₄H, 1½ H₂O. Ber. C 48.80, H 3.25, Cl 7.22.

Gef. » 48.39, » 3.29, » 7.82.

Während das Gallein selbst von trockenem Äther kaum gelöst wird, liefert das Perchlorat zunächst eine rote Lösung, aus der sich aber alsbald hellrote Flocken von Gallein abscheiden. Absoluter Alkohol löst mit bräunlichroter Farbe. Wasser spaltet sofort in die Komponenten.

Diese beiden Fälle zeigen, wie beständig selbst hochkomplizierte Phenole gegen Überchlorsäure sind.

Isatin-perchlorat.

Die gesättigte Lösung von 2 g Isatin in Eisessig wird, mit 3 ccm Überchlorsäure vermischt, im Vakuum über Kalk konzentriert. Blaß gelbliche, fast farblose, viereckige, schräg abgeschnittene Prismen. Unter dem Mikroskop bemerkt man den Einfluß der Luftfeuchtigkeit an dem baldigen Auftreten von roten Isatin-Krystallen.

0.2940 g Sbst.: 0.4786 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.4602 g Sbst. mit 100 ccm Wasser, Filtrat verbraucht 10.25 ccm 1/10-n. Kalilauge.

(C₈H₅NO₂)₂, 1 ClO₄H, 2 H₂O. Ber. C 44.65, H 3.48, Cl 8.24.

Gef. » 44.40, » 3.22, » 7.90.

Benzol und Acetylentetrachlorid lösen nur wenig mit gelber Farbe auf. Da bei der Hydrolyse durch Wasser oder Alkohol auch bei niedriger Temperatur sogleich das orangerote Isatin und nicht die farblose Isatinsäure auftritt, leitet sich dieses fast farblose Perchlorat vom Isatin selbst oder seiner tautomeren Form ab.

Indigo wird durch konzentrierte Überchlorsäure in ein blauschwarzes Pulver verwandelt, das viel Überchlorsäure enthält und mit Wasser reinen Indigo wieder abscheidet.

α-Methylindol-perchlorat.

Aus der Mischung von 2 g Methylindol, in wenig Eisessig gelöst, und 3 ccm Überchlorsäure scheiden sich beim Einengen im Vakuum über Kalk flache, farblose, glasglänzende Prismen ab, die parallel der langen Kante auslöschend.

0.2830 g Sbst.: 0.4820 g CO_2 , 0.1124 g H_2O . — 0.1293 g Sbst.: 0.0825 g AgCl. — 0.4656 g Sbst. gaben an 100 ccm H_2O soviel ClO_4H ab, als 19.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}, \text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 46.75, H 4.32, Cl 15.35, Cl hydrolysiert 15.35.
Gef. » 46.49, » 4.41, » 15.76, » » 15.02.

Beim Erhitzen über 170° erfolgt Zersetzung. Die Hydrolyse ist wie ersichtlich vollkommen, der Rückstand war unverändertes Methylindol, Schmp. 61° . Dasselbe Perchlorat fällt aus der Lösung von Methylindol in Tetrachlorkohlenstoff durch Überchlorsäure aus.

Acridin-perchlorat

fällt durch Überchlorsäure aus Eisessiglösung in dicken, vierseitigen Prismen aus, die von hellgrüngelb nach reingelb pleochroitisch sind, aus Tetrachlorkohlenstoff in grüngelben, sechsseitigen Platten von derselben Zusammensetzung.

0.2242 g Sbst.: 0.4582 g CO_2 , 0.0779 g H_2O . — 0.2779 g Sbst.: 0.1443 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}, \text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 55.81, H 3.57, Cl 12.67.
Gef. » 55.74, » 3.85, » 12.85.

Behandelt man 0.5 g Sbst. zweimal mit je 50 ccm Wasser, so tritt nur $\frac{1}{3}$ der vorhandenen Überchlorsäure aus. Die Hydrolyse des Acridinperchlorats ist also verhältnismäßig gering.

Phenazin-perchlorat

fällt aus Tetrachlorkohlenstoff oder aus Eisessiglösung durch Überchlorsäure als tiefrotes Krystallpulver von bläulichem Glanz aus: dünne, langgestreckte Platten von gelb nach violettbraun pleochroitisch.

0.1473 g Sbst.: 0.1118 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, 2\text{ClO}_4\text{H}$. Ber. Cl 18.63. Gef. Cl 18.78.

Im auffallenden Gegensatz zu den einfach sauren Salzen des Phenazins ist also dieses Diperchlorat intensiv gefärbt. An der Luft tritt sehr schnell Gelbfärbung ein. Durch zweimal je 50 ccm Wasser wurden 0.2819 g Sbst. vollkommen hydrolysiert, der Rückstand war reines Phenazin, Schmp. 172° gefunden.

Azobenzol-perchlorat,

aus Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig durch Überchlorsäure gefällt, bildet ein gelbes Pulver: weingelbe, bläulich reflektierende, doppeltbrechende Tafeln von sechsseitigem Umriß.

0.1768 g Sbst.: 0.3233 g CO_2 , 0.0679 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 0.0587 g AgCl.

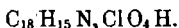
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2, \text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 51.06, H 3.92, Cl 12.57.
Gef. » 49.86, » 4.27, » 12.90.

Durch 50 ccm Wasser werden 0.3425 g Sbst. sofort vollkommen hydrolysiert. Titration entspricht 12.6 % Chlor, der Rückstand ist reines Azobenzol vom Schmp. 67° gefunden. Bei 208° verpufft dieses Perchlorat.

Triphenylamin-monoperchlorat

fällt aus einer stark gekühlten Lösung von reinstem Triphenylamin, Schmp. 126°, in Tetrachlorkohlenstoff durch tropfenweisen Zusatz von Überchlorsäure in farblosen, körnigen Krystallen aus, die bei 180° verpuffen.

0.1384 g Sbst.: 0.3156 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1924 g Sbst.: 0.0831 g AgCl. — 0.4222 g Sbst. gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 12.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht.



Ber. C 62.61, H 4.64, Cl 10.28.

Gef. » 62.29, » 4.97, » 10.68, hydrolytisch abgespalten 10.71.

Der Rückstand der Hydrolyse war reines, unverändertes Triphenylamin vom Schmp. 126°. Auch durch die Feuchtigkeit der Luft wird dieses Perchlorat rasch gespalten. Trocken erhitzt, verpuffen die Krystalle bei 180°. Am Licht und bei längerem Verweilen im warmen Zimmer tritt eine grüne Färbung auf. Die in alle Lehrbücher¹⁾ übergegangene Behauptung, daß Triphenylamin keine basischen Eigenschaften mehr besitze und keine Salze bilden könne, ist also zu berichtigen. Auch die Angabe, daß Triphenylamin sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe löse, ist in Übereinstimmung mit Wieland²⁾ dahin zu berichtigen, daß reines Triphenylamin mit reiner Schwefelsäure farblos bleibt.

Triphenylamin-hemiperchlorat.

Beim Eindunsten einer Eisessiglösung von 1 g Triphenylamin mit 3 ccm Überchlorsäure im Vakuum über Kalk scheiden sich grünglänzende, würfel- bis oktaederähnliche Krystalle ab vom Zersetzungspunkt 220°.

0.1570 g Sbst.: 0.4182 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1177 g Sbst.: 0.0298 g AgCl. — 0.1258 g Sbst. gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 2.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht.



Ber. C 73.22, H 5.25, Cl 6.01.

Gef. » 72.52, » 5.47, » 6.26, hydrolytisch abgespalten 6.20.

¹⁾ cf. Bernthsen, 10. Auflage, S. 373; Richter, 10. Auflage, II, S. 86.

²⁾ Diese Berichte 40, 4268 [1907].

Der Rückstand dieser Hydrolyse ist hellbräunlichgelbes, unreines Triphenylamin, woraus wir schließen, daß die grüne Farbe nicht dem Hemiperchlorat eigen ist, sondern von einer aus Triphenylamin entstehenden Beimengung herrührt. Erhitzt man Triphenylamin in Eisessig-Überchlorsäure-Lösung, so färbt sich diese bald grün.

p-Tritolylamin-monoperchlorat.

Aus einer stets kühl gehaltenen Mischung von 1 g Tritolylamin in wenig Eisessig und 1.5 ccm Überchlorsäure scheiden sich im Vakuum über Kalk ganz blaßgrünliche, fast farblose, körnige Krystalle ab, die sich aber an Lichte rasch grün färben. Verpuffung gegen 180°.

0.1800 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1346 g Sbst.: 0.0523 g AgCl. — 0.3346 g Sbst. gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 9.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge entspricht.



Ber. C 65.11, H 5.68, Cl 9.16.

Gef. » 64.77, » 5.94, » 9.61, hydrolytisch abgespalten 9.54.

Die Spaltung durch Wasser liefert reines *p*-Tritolylamin, Schmp. 116°.

Läßt man statt zu kühlen, die Lösung von Tritolylamin in Eisessig mit Überchlorsäure bei Zimmertemperatur im Vakuum über Kalk fast zur Trockne eindunsten, so erhält man hellgrün glänzende, epidotähnliche, gestreifte Prismen, die fast genau die Zusammensetzung eines Hemiperchlorats 2(C₂₁H₂₁N), ClO₄H zeigen, durch Wasser vollkommen hydrolysiert werden und dabei das fast unveränderte Tritolylamin, gefunden Schmp. 114°, wiedergeben.

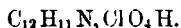
Nimmt man Überchlorsäure in großem Überschuß, nämlich 6 ccm auf 1 g Tritolylamin, so erhält man nach dem Abdunsten des Eisessigs langgestreckte, flache Prismen, von stahlblau nach blaugrün pleochroitisch, aber ziemlich schwach gefärbt. Zersetzungspunkt gegen 200°. Die analytischen Werte kommen nahe an die Zusammensetzung eines Bis-perchlorats C₂₁H₂₁N, 2 ClO₄H heran; die sofort vollständige Spaltung mit Wasser liefert das Ausgangsmaterial mit gefundenem Schmp. 118° zurück.

Obwohl nun durch Wasser das Tritolylamin wieder abgespalten wird ohne erhebliche Verschiebung des Schmelzpunktes, möchten wir doch den Färbungen dieser anormalen Salze keine weitere Bedeutung beimessen und annehmen, daß es sich hier um spurenweise Beimengung farbiger Oxydationsprodukte handelt. Uns genügt hier der Nachweis, daß entgegen der bisher allgemein gültigen Ansicht das Triphenylamin und das Tritolylamin wie andere Amine normale und anormale Ammoniumsalze bilden, von denen die normalen farblos sind. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff spalten diese Verbindungen nicht, lösen auch nicht, woraus die Salznatur dieser Körper folgt.

Diphenylamin-perchlorat

krystallisiert beim Eindunsten der Eisessigmischung über Kalk in wasserhellen, farblosen, würfelähnlichen Krystallen, die schräg zu den Kanten auslöschten.

0.1506 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.2782 g Sbst.: 0.1510 g AgCl. — 0.4102 g Sbst. gaben an 100 ccm Wasser so viel Säure ab, als 15.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht.



Ber. C 53.53, H 4.45, Cl 13.18.

Gef. » 53.39, » 4.59, » 13.43, hydrolytisch abgespalten 13.62.

Die Hydrolyse ist also auch hier vollständig, der Rückstand ist reines Diphenylamin vom Schmp. 54°. Vor Feuchtigkeit geschützt, wird dieses Perchlorat auch am Lichte nur sehr langsam schwach bläulich gefärbt, woraus folgt, daß selbst das leicht oxydierbare Diphenylamin von Überchlorsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert wird.

Wie auffallend stabil die konzentrierte, 70-prozentige Überchlorsäure ist und wie wenig sie bei gewöhnlicher Temperatur oxydierend wirkt, geht auch daraus hervor, daß Pyrogallol und Hydrochinon aus der Eisessig-Überchlorsäure-Mischung beim Eindunsten über Kalk farblos auskristallisieren, ohne Überchlorsäure zu binden. Auch Trichlorchinon und Chloranil werden nicht verändert, ebensowenig Accnaphthenchinon, während *p*-Benzochinon, Thymochinon, Xylochinon, α - und β -Naphthochinon unter verschiedenen Bedingungen aus den Überchlorsäure-Mischungen als dunkle Zersetzungsprodukte hervorgehen.

Der naheliegende Gedanke, die Überchlorsäure an ausgeprägt ungesättigte Äthylendoppelbindungen anzulagern, brachte bisher nur geringe Erfolge. Mono- und Dicyclopentadien lieferten bisher nur schwarze Harze und Pulver. Für Chrysen erwies sich die Überchlorsäure als vorzügliches Reinigungsmittel, indem aus Eisessig-Überchlorsäure beim Eindunsten über Kalk das stark gelb gefärbte Ausgangsmaterial in völlig farblosen¹⁾, silberglänzenden, irisierenden Blättchen von schwach violetter Fluoreszenz sich ausschied. Der Schmp. 250° und die Analyse zeigten, daß reines Chrysen vorlag.

Das rote Diphenyl-fulven von Thiele, Schmp. 82°, gab in Eisessiglösung bei langsamem Zusatz von Überchlorsäure einen hellgrünen, pulvrigen Niederschlag, der sich beim Trocknen auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd tiefgrün färbte. Die Elementaranalyse stimmte zwar auf die Formel C₁₈H₁₄,ClO₄H, aber auch durch sehr verdünnte Lauge war nicht mehr das Ausgangsmaterial, sondern ein dunkelbraunrotes Pulver zu erhalten, das erst bei 282° erweichte.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1544, 1745 [1893].