

Dieser Versuch ist, wie gern bestätigt wird und auch nicht anders zu erwarten war, richtig. Allein Hr. Euler hat aus diesem richtigen speciellen Versuch — im Gegensatz zu den veröffentlichten Angaben von Dollfus und mir — generell gefolgert, dass Diazobenzolsäure ebenso rasch wie Benzoësäure als Ammoniumsalz gefällt werde. Dies ist unrichtig; folglich ist Hrn. Euler's Versuch »unrichtig angestellt«.

Wenn aber Hr. Euler deshalb, weil ich über die Reaction zwischen Diazobenzolsäure und Ammoniak keine absolut genaue Angaben gemacht habe, »diese Art, experimentelle Divergenzen zu behandeln, nicht für nützlich hält«, so ist es meines Erachtens nicht nur nützlich, sondern unbedingt erforderlich, dass experimentelle Divergenzen erst durch Aenderung der Versuchsbedingungen möglichst aufgeklärt werden sollten, ehe man sie in der Oeffentlichkeit zu Schlussfolgerungen benutzt, die sich nachher als unrichtig erweisen.

Uebrigens lasse ich die genauen Angaben auf Wunsch folgen: Setzt man nicht nach Euler eine 0.03-n. Lösung von Ammoniak in Benzol, sondern eine etwa zehnmal so verdünnte Lösung tropfenweise unter Schütteln zu einer nach Euler bereiteten Lösung von Phenyl-nitramin in Benzol, so wird das Ammoniumsalz aus der kurze Zeit klar bleibenden Flüssigkeit langsam gefällt, während unter gleichen Bedingungen das Ammoniumsalz der Benzoësäure sofort gefällt wird.

Zum Schluss will ich aber gern erklären, dass die Mitarbeiterschaft eines so tüchtigen Physikochemikers wie des Hrn. Euler an der Förderung des grossen und noch sehr entwickelungsbedürftigen Gebietes der intramolekularen Umlagerungen nur zu begrüßen ist, wenn sie sich künftig von ungerechtfertigten Verallgemeinerungen freihält.

439. Joh. Howitz und Paul Nöther: Ueber Halogenderivate des *o*-Toluchinolins und über Nitro-*o*-Chinolinaldehyd.

(Eingegangen am 30. Juli 1906.)

Der von dem Einen¹⁾ von uns aus dem ω -Jod-*o*-Toluchinolin durch Oxydation mit Salpetersäure zuerst dargestellte und in Gemeinschaft mit W. Schwenk²⁾ in seinen Eigenschaften eingehender studirte *o*-Chinolinaldehyd scheint sich nach den üblichen Methoden nicht nitriren zu lassen; wenigstens ist es uns trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, eine Nitrogruppe auf directem Wege einzuführen. Dagegen schien es uns wohl möglich, auf einem Umwege zu einem Nitro-*o*-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1273 [1902].

²⁾ Diese Berichte 38, 1280 [1905].

chinolinaldehyd zu gelangen, indem wir nämlich das ω -Brom-*o*-Toluchinolin, das Ausgangsproduct für die Gewinnung des *o*-Chinolinaldehyds, zuerst nitrirten und die so entstandene Nitroverbindung über den entsprechenden Alkohol oder über das Jodid in den Nitrochinolinaldehyd zu verwandeln suchten.

F. Volger¹⁾, der zuerst die Bromirung des *o*-Toluchinolins ausführte und das von ihm erhaltene Product als Brom-*o*-Toluchinolin beschrieb, hatte auch bereits die Nitrirung dieses Körpers versucht und ein bei 97° schmelzendes, aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirendes Nitroderivat erhalten, von dem er aber als analytischen Beleg nur eine Brombestimmung angiebt.

Wir stellten uns diese Verbindung ebenfalls und zwar in grösserer Menge her und konnten, was die äusseren Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Körpers betrifft, die Angaben Volgers nur bestätigen.

Als wir aber die Analysen ausführten, fanden wir zu unserer Ueberraschung, dass, während der Halogengehalt annähernd stimmte, die gefundenen Werthe für Stickstoff um etwa zwei, für Kohlenstoff sogar um mehr als acht pCt. zu hoch ausfielen. Da wir Material, welches von verschiedenen Darstellungen herrührte, zu unseren Analysen benützten und trotzdem immer die gleichen Resultate erhielten, konnten wir an der Richtigkeit unserer Analysen nicht mehr zweifeln, mussten vielmehr annehmen, dass der vorliegende Körper kein Nitro-Brom-*o*-Toluchinolin sein könne. Bei Gelegenheit einer Halogenbestimmung war uns die fast weisse, an Chlorsilber erinnernde Färbung des gebildeten Halogensilbers aufgefallen, und so lag der Gedanke nahe, dass wir es hier garnicht mit einer Brom-, sondern eventl. mit einer Chlor-Verbindung zu thun hatten, und eine genaue Prüfung des erhaltenen Halogensilbers bestätigte unsere Vermuthung vollkommen.

Mit den für Nitro- ω -Chlor-*o*-Toluchinolin geforderten Werthen konnten unsere Analysenzahlen, die wir hier wiedergeben, ziemlich gut in Einklang gebracht werden.

0.1928 g Sbst.: 0.3772 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1800 g Sbst.: 19.6 ccm N (14°, 738 mm). — 0.1501 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 751 mm). — 0.1955 g Sbst.: 0.1308 g Halogensilber. — 0.1360 g Sbst.: 0.0916 g Halogensilber.

C₁₀H₇ClN₂O₂. (Mol.-Gew. 222.5.)

Ber. C 53.93, H 3.14, N 12.59, Cl 15.96.

Gef. » 53.35, » 3.53, » 12.36, 12.44, 16.54, 16.66.

Dass die Kohlenstoffbestimmung etwas zu niedrig, die Chlorbestimmung dagegen zu hoch ausgefallen, deutete darauf hin, dass das Product nicht ganz einheitlich und noch durch geringe Mengen der Bromverbindung verunreinigt war.

¹⁾ F. Volger, Inaug.-Dissert., Freiburg 1896.

Nimmt man das gefundene Halogensilber als Bromsilber an und rechnet den Bromgehalt aus, wie es seinerzeit Volger gethan, so findet man in unserem Falle 28.47 pCt. resp. 28.66 pCt. Brom, während die Formel für das Nitro- ω -Brom-*o*-Toluchinolin etwa 29.9 pCt. verlangt. Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, kann aus einer Halogenbestimmung allein nicht immer ein sicherer Schluss gezogen werden, ob man es mit einer Brom- oder mit einer Chlor-Verbindung zu thun hat, und es ist stets noch eine Kohlenstoffbestimmung nöthig, die ja dann, je nachdem Brom oder Chlor in dem Körper enthalten ist, erhebliche Differenzen ergibt.

Aus den obigen, von uns festgestellten Thatsachen folgt nun mit Sicherheit, dass das von F. Volger¹⁾ zuerst dargestellte und später von W. Müller²⁾ und W. Lang³⁾ in seinen Reactionen und Umsetzungen näher untersuchte monohalogenirte *o*-Toluchinolin nicht das Brom-, sondern der Hauptsache nach das entsprechende Chlor-Derivat ist, dessen Entstehung aus dem primär gebildeten Bromproduct auf einfache Weise erklärt werden kann. Nach den von Volger, Müller und Lang angegebenen Gewinnungsmethoden wird die durch Erhitzen des *o*-Toluchinolin-Hydrobromat-Bibromids im Oelbade auf 180° erhaltene feste Reaktionsmasse mit starker Salzsäure bei 60—70° aufgenommen, wobei das in der Seitenkette sitzende, leicht bewegliche Bromatom fast vollständig gegen Chlor ausgetauscht wird.

Wir haben von dem nach der genauen Vorschrift von W. Lang⁴⁾ hergestellten Product eine Analyse angeführt, welche ergibt, dass dieser Körper thatsächlich fast aus reinem ω -Chlor-*o*-Toluchinolin besteht, dem nur sehr wenig der Bromverbindung beigemischt ist. Wir theilen die Analyse hier mit.

0.1790 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 0.1308 g Halogensilber.

C₁₀H₈NCl. (Mol.-Gew. 177.5.) Ber. C 67.60, H 4.51, Cl 20.00.

Gef. » 67.04, » 5.20, » 21.20.

Nimmt man das Halogensilber als Bromsilber an, so findet man 36.56 pCt. Brom, während sich für das Brom-*o*-Toluchinolin 36.04 pCt. berechnen. Man sieht also auch in diesem Falle, dass die Halogenbestimmung keinen sicheren Anhaltspunkt giebt. Der Chlorgehalt ist etwas zu hoch, der Kohlenstoff etwas zu niedrig ausgefallen, was von dem geringen Bromgehalt der Verbindung herrührt. Dementsprechend zeigte das Halogensilber beim Erhitzen im Chlorstrom auch eine geringe Abnahme.

¹⁾ F. Volger, Inaug.-Dissert., Freiburg 1896.

²⁾ W. Müller, Inaug.-Dissert., Freiburg 1897.

³⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert., Freiburg 1898.

⁴⁾ W. Lang, Inaug.-Dissert., Freiburg 1898.

Um das ganz reine ω -Chlor-*o*-Toluchinolin zu erhalten, erhitzten wir das nach den Angaben von Lang gewonnene Product mit concentrirter Salzsäure 1—2 Stdn. lang auf 150°, damit auch die letzten Antheile von Brom noch vollständig durch Chlor ersetzt würden. Nachdem die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge unter Eiskühlung alkalisch gemacht worden war, wurde das nach einigem Stehen zu fast weissen Flocken erstarrte Chlorproduct filtrirt und nach dem Trocknen auf dem Thonteller zur Entfernung von anhaftenden anorganischen Verunreinigungen mit Aether aufgenommen. Es scheidet sich beim Verdunsten des genannten Lösungsmittels in dicken, etwas gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln ab.



löst sich sehr leicht in warmem Petroläther und wird daraus beim Verdunsten entweder in farblosen Nadeln, meist aber in schönen, grossen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 56° liegt. Die mit dem Körper ausgeführte Analyse lieferte gut stimmende Zahlen, und das gebildete Halogensilber zeigte nach dem Erhitzen im Chlorstrom keine Abnahme mehr.

0.1514 g Sbst.: 0.3749 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1490 g Sbst.: 0.1186 g AgCl.

C₁₀H₈NCl. (Mol.-Gew. 177.5.) Ber. C 67.60, H 4.51, Cl 20.00.

Gef. » 67.53, » 5.06, » 19.70.

Nachdem wir durch unsere Untersuchungen einwandfrei festgestellt hatten, dass durch die Behandlung der Bromderivate des *o*-Toluchinolins mit starker Salzsäure in der Wärme Brom gegen Chlor ausgetauscht wird, konnte es auch keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das als Nebenproduct gewonnene, von dem Einen¹⁾ von uns in Gemeinschaft mit W. Schwenk untersuchte und als ω, β -Dibrom-*o*-Toluchinolin bezeichnete Derivat im wesentlichen die Chlor-Bromverbindung ist. Wir konnten diese Vermuthung auch durch die von dem betreffenden Körper ausgeführten Analysen bestätigen.

0.1910 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 0.2430 g Halogensilber; 0.0358 g Gewichtsverlust im Chlorstrom.

C₁₀H₇NClBr. (Mol.-Gew. 256.5.) Ber. C 46.78, H 2.73, Cl 13.84, Br 31.19.

Gef. » 45.96, » 3.15, » 11.57, » 32.84.

Die Dibromverbindung würde nur 39.87 pCt. Kohlenstoff, dagegen 53.12 pCt. Brom verlangen

¹⁾ Diese Berichte 38, 1280 [1905].

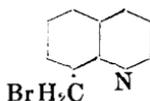
Wir machen demnach darauf aufmerksam, dass es in den früheren Publicationen über *o*-Chininaldehyd¹⁾ statt ω -Brom stets ω -Chlor-*o*-Toluchinolin und statt ω, β -Dibrom- stets ω -Chlor- β -Brom-*o*-Toluchinolin heissen muss. Die aus den genannten Körpern durch Umsetzung erhaltenen Verbindungen behalten natürlich ihre volle Gültigkeit, da es für das Endproduct ja gleichgültig ist, ob Chlor oder Brom durch einen anderen Rest vertreten worden ist.

Es war nun unsere Aufgabe, das bis jetzt noch nicht bekannte ω -Brom-*o*-Toluchinolin sowie das als Nebenproduct auftretende β, ω -Dibrom-*o*-Toluchinolin zu isoliren. Dabei konnten wir zunächst ganz nach der von W. Müller²⁾ und besonders von W. Lang³⁾ gegebenen Vorschrift verfahren, nur dass zum Lösen der durch Erhitzen des bromwasserstoffsäuren *o*-Toluchinolin-Bibromids erhaltenen Reaktionsmasse keine Salzsäure verwendet werden durfte. Wir glaubten zuerst, durch Aufnehmen mit wässriger, nicht zu verdünnter Bromwasserstoffsäure unseren Zweck zu erreichen; doch zeigte sich bei diesem Verfahren der Uebelstand, dass sich die Bromproducte nur schwierig darin lösen und beim Eingiessen der Lösung in viel Wasser nicht nur das Dibromproduct, sondern auch das in Wasser schwer lösliche Hydrobromat des Monobromderivats ausgefällt wird. Es lässt sich demnach auf diese Weise keine Trennung der beiden Verbindungen erzielen. Mit sehr gutem Erfolg lässt sich die Trennung durch Schwefelsäure von bestimmter Concentration bewirken. In einer Mischung gleicher Volumina concentrirter Schwefelsäure und Wasser löst sich die durch Erhitzen des Bibromids erhaltene feste Masse sehr leicht; meist ist zur Lösung schon die durch Mischen der Schwefelsäure mit Wasser erzeugte Wärme vollkommen hinreichend. Wird die so erhaltene, schwach gelblich bis bräunlich gefärbte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, so scheidet sich die Dibromverbindung in gelblichweissen Flocken aus, die nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt werden. Aus dem Filtrat wird durch Fällen mit Natronlauge unter guter Eiskühlung das Monobrom-*o*-Toluchinolin abgeschieden. Dasselbe erstarrt sehr rasch und bildet bei gut geleitetem Verlauf der Reaction eine fast weisse, oder höchstens schwach grau gefärbte, krystallinische Masse. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen kann dieselbe zur weiteren Reinigung noch mit Aether aufgenommen werden, aus dem sie sich beim Verdunsten in derben Krystallen abscheidet.

1) Diese Berichte 35, 1273 [1902]; 38, 1280 [1905].

2) W. Müller, Inaug.-Dissert., Freiburg 1897.

3) W. Lang, Inaug.-Dissert., Freiburg 1898.

ω -Brom-*o*-Toluchinolin,

lässt sich am besten aus Petroläther umkrystallisiren und bildet aus diesem Lösungsmittel oft centimeterlange, glänzende, farblose Nadeln oder Prismen, die bei 84° schmelzen.

0.1909 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1739 g Sbst.: 0.1481 g AgBr.

C₁₀H₉NBr. (Mol.-Gew. 222.) Ber. C 54.04, H 3.61, Br 36.04.

Gef. » 54.01, » 4.10, » 36.24.

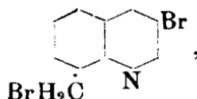
Das Bromsilber wurde im Asbestrohre gewogen und der Gewichtsverlust im Chlorstrom festgestellt, der den erforderlichen Werth von 0.0348 g zeigte.

Wird das ω -Brom-*o*-Toluchinolin in verdünnter Bromwasserstoffsäure in der Wärme gelöst und die Lösung stehen gelassen, so scheidet sich das bromwasserstoffsaurer Salz bei schnellem Abkühlen in glänzenden Blättchen, bei langsamem Erkalten aber in langen, feinen, farblosen Nadeln aus, die sich gegen 250° schwärzen, aber bei 320° noch nicht geschmolzen sind. Beim Trocknen und Liegen an der Luft scheint das Salz leicht Bromwasserstoff abzugeben, weshalb unsere Brombestimmung etwas zu niedrig ausgefallen ist.

0.1799 g Sbst.: 0.2171 g AgBr.

C₁₀H₉NBr₂. (Mol.-Gew. 403.) Ber. Br 52.80. Gef. Br 51.35.

Die Ausbeuten an ω -Brom-*o*-Toluchinolin betragen bei obigem Verfahren etwa 60—65 pCt. des angewendeten Toluchinolins, entsprechend 40 pCt. der Theorie.

 α, β -Dibrom-*o*-Toluchinolin,

wird als Rohproduct beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung der Bromderivate, wie oben beschrieben, erhalten und kann am besten durch Lösen in heissem Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt werden. Es scheidet sich aus der alkoholischen Flüssigkeit beim Erkalten in glänzenden, farblosen Blättchen ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0.1712 g Sbst.: 0.2515 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1487 g Sbst.: 0.1865 g AgBr.

C₁₀H₇NBr₂ (Mol.-Gew. 301.) Ber. C 39.87, H 2.33, Br 53.12.

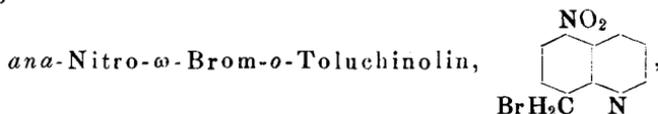
Gef. » 40.06, » 2.91, » 53.37.

Das ω -Brom-*o*-Toluchinolin lässt sich ebenso, wie die entsprechende Chlorverbindung, sehr leicht nitriren. Man trägt das Bromproduct (1 Theil) in eine mit Eis gekühlte Mischung von 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen rauchender Salpetersäure (1.52) allmählich ein, lässt noch einige Minuten stehen

und giesst dann die flüssige Reaktionsmasse unter Umrühren in das 10—12-fache Volumen Wasser. Die gebildete Nitroverbindung scheidet sich nach kurzer Zeit als dichter, gelber Niederschlag ab, der nach längerem Stehen abfiltrirt und gut ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat kann durch Neutralisiren mit Natronlauge oder Ammoniak noch eine weitere Menge des Products gewonnen werden, die aber einen geringeren Grad von Reinheit besitzt. Die Nitrirung des Chlor-*o*-Toluchinolin's gelingt genau unter denselben Bedingungen.

Das Nitro- ω -Brom-*o*-Toluchinolin löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln oder Prismen, deren Schmelzpunkt bei 116° liegt.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Nitrogruppe in die *p*-Stellung zum halogenisirten Methylrest, also in die *ana*-Stellung des Chinolin's eingetreten ist, und wir können den Körper als



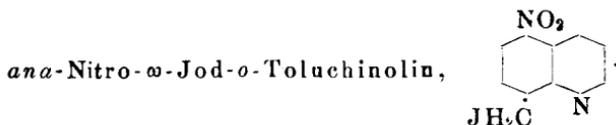
bezeichnen. Einen directen Stellungsnachweis werden wir später noch zu liefern versuchen.

0.1857 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.138 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1845 g Sbst.: 0.1307 g AgBr. — 0.1514 g Sbst.: 0.1079 g AgBr.

C₁₀H₇N₂O₂Br (Mol.-Gew. 267).

Ber. C 44.95, H 2.62, N 10.49, Br 29.96.

Gef. » 44.73, » 2.48, » 10.34, » 30.16, 30.33.



Um aus dem *ana*-Nitro- ω -Chlor-*o*-Toluchinolin die entsprechende Jodverbindung darzustellen, versuchten wir, zunächst das Chlorproduct 2 Stunden mit der molekularen Menge Jodmethyl im Bombenrohr bei 80—100° zu erhitzen. Diese für die Umwandlung des ω -Chlor-*o*-Toluchinolin's in das Jodid von dem Einen¹⁾ von uns mit Erfolg angewendete Methode führte hier nicht zum Ziel; wir erhielten zum grössten Theil unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

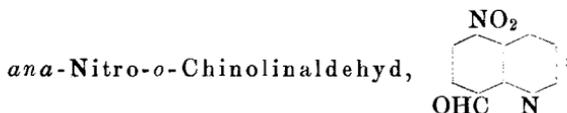
Verhältnissmässig leicht gelingt aber der Ersatz von Chlor durch Jod im Nitro ω -Chlor-*o*-Toluchinolin durch Kochen mit Jodkalium in alkoholischer Lösung.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1273 [1902].

Man löst das Chlorproduct in heissem Alkohol und setzt die $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretisch erforderlichen Menge Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Sollte sich dabei ein Theil der Chlorverbindung wieder ausscheiden, so muss diese durch weiteren Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gebracht werden. Man kocht das Gemisch etwa zwei Stunden am Rückflusskühler, filtrirt dann noch heiss vom gebildeten Chlorkalium ab und lässt mehrere Stunden stehen. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Jodproduct in schönen, dunkelgelb bis bräunlich gefärbten Nadeln aus, die abgesaugt und etwas mit kaltem Alkohol nachgewaschen werden. Der so erhaltene Körper ist schon nahezu rein; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol kann er in hellgelben Nadeln erhalten werden, die sich am Licht dunkel färben. Schmp. 142° .

0.2048 g Sbst.: 0.1512 g Ag J.

$C_{10}H_7N_3O_2J$. Ber. J 44.40. Gef. J 39.91.



bildet sich sehr leicht und in fast quantitativer Ausbeute durch Oxydation der Jodverbindung mit Salpetersäure. Man kocht das Nitro-Jod-*o*-Toluchinolin mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Salpetersäure (1.4) und Wasser so lange, bis alles Jod vertrieben und die Flüssigkeit wieder ziemlich hell geworden ist. Nach dem Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit viel Wasser scheidet sich meist eine geringfügige, gelbliche Verunreinigung aus, die abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat fällt beim Neutralisiren mit Alkali unter guter Kühlung der rohe Nitro-*o*-Chinolinaldehyd als voluminöser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich bei längerem Stehen zusammensetzt und dann gut abgesaugt und ausgewaschen werden kann.

Der Nitro-*o*-Chinolinaldehyd ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber verhältnissmässig leicht in kochendem, aus dem er sich beim Abkühlen in feinen, weissen Nadelchen abscheidet, die sich beim Trocknen an der Luft zu einem Filz zusammendrücken. Der Schmelzpunkt liegt bei $146-147^{\circ}$.

0.1504 g Sbst.: 0.3242 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.2024 g Sbst.: 26 ccm N (27° , 742 mm).

$C_{10}H_6N_2O_3$. Ber. C 59.40, H 2.97, N 13.86.

Gef. » 58.80, » 3.56, » 13.84.

Nitro-*o*-Chinolinaldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung zum Silberspiegel unter Bildung der betreffenden Carbonsäure. Am besten gelingt die Oxydation des Aldehyds zur Säure in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure in der Wärme. Die auf diese Weise erhaltene, bis jetzt noch nicht bekannte

ana-Nitro-*o*-Chinolincarbonsäure

bildet schwach gelblich gefärbte, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 212° liegt.

Wir sind mit dem Studium der Derivate des *ana*-Nitro-*o*-Chinolinaldehyds gegenwärtig noch beschäftigt und wollen auch versuchen, durch Reduction der Nitrogruppe zu dem *ana*-Amido-*o*-Chinolinaldehyd zu gelangen.

Philos. Abtheil. des chem. Univers.-Laborat. zu Freiburg i. Br.

440. D. Vorländer:

Benzoldiazonium-perchlorat und Phenylacridin-perchlorat.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 30. Juli 1906.)

Freies Chlor, unterchlorige Säure und Chlorsäure lassen sich leicht in wässriger Lösung von Ueberchlorsäure mit Hülfe von Indigolösung und schwefliger Säure nachweisen. Auch mit Aminen, welche durch Oxydationsmittel gefärbt werden, ist nach Angaben von Haeussermann und Sigel¹⁾ der Nachweis zu erbringen. Wir fanden²⁾, dass Chlor-*p*-toluylendiamin in wässriger Lösung durch Chlor und sauerstoffärmere Chlorsauerstoffsäuren schon bei Zimmertemperatur dunkelgrün gefärbt wird, während reine Ueberchlorsäurelösung nicht auf das *p*-Diamin einwirkt.

Schwieriger ist dagegen der Nachweis von kleinen Mengen Perchlorsäure neben unterchloriger Säure und Chlorsäure. Abgesehen von der indirecten quantitativen Analyse giebt es hier nur das Kaliumperchlorat, welches aber nicht hinreichend schwer löslich ist, um kleine Mengen von Perchlorsäure aus verdünnter Lösung abzuscheiden. Im Anschluss an frühere Versuche³⁾ habe ich nach anderen schwer löslichen Verbindungen der Perchlorsäure gesucht und das Acridinperchlorat, oder besser das *N*-Phenylacridinperchlorat zur Fällung der Perchlorsäure angewendet. Man sättigt verdünnte (2—3-procentige) Schwefelsäure in der Wärme mit *N*-Phenylacridin⁴⁾ und filtrirt nach dem Erkalten vom ungelösten Theil ab. Ueberschüssige Phenylacridinsulfatlösung giebt mit Perchlorsäurelösung (1:100) sofort

¹⁾ Diese Berichte 33, 3599 [1900].

²⁾ Vorländer und Schrödter, diese Berichte 34, 1651 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 310, 369 [1900].

⁴⁾ Bernthsen, Ann. d. Chem. 224, 13 [1884].