

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].

einen voluminösen, aus feinen, gelben Nadeln bestehenden Niederschlag von Phenylacridinperchlorat. In verdünnterer Lösung (1:1000) entsteht erst eine Trübung und dann allmählich eine Krystallisation von langen, gelblichen Nadeln. Empfindlicher wird das Reagens bei Auflösung des Phenylacridins in mit Wasser verdünntem Alkohol. Doch wird die Reaction durch Anwesenheit einiger anderer Säuren, namentlich Salpetersäure beeinträchtigt, welche mit Phenylacridin gleichfalls eine ziemlich schwer lösliche Verbindung bildet. Man kann daher Perchlorsäure nicht aus Chilisalpeterlösung mit Phenylacridin ausfällen. Unterchlorige Säure und Chlorsäure geben, falls ihre Lösungen nicht allzu concentrirt sind, mit schwefelsaurem Phenylacridin keinen Niederschlag.

Unter Berücksichtigung der Aehnlichkeit von Benzoldiazoniumsalzen mit Alkalisalzen habe ich ferner mit Hrn. Hans Sachse das noch unbekannte Benzoldiazoniumperchlorat dargestellt. 9.0 g Anilin wurden in 125 ccm 20-procentiger Perchlorsäurelösung mit 7.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser bei 0–5° diazotirt. Während der Diazotirung löst sich das zuweilen in grossen Tafeln auskrystallisierende Anilinperchlorat auf, und bald scheidet sich Benzoldiazoniumperchlorat in weissen, prismatischen Nadeln aus. Der Niederschlag von Benzoldiazoniumperchlorat ist sehr voluminös. Man verdünnt mit etwa 80 ccm Eiswasser und entnimmt Theile der Flüssigkeit mit dem Niederschlag zu den folgenden Versuchen.

Der Niederschlag wird filtrirt, mit wenig Eiswasser oder mit Methylalkohol ausgewaschen. Beim Erhitzen des festen Perchlorats mit der Mutterlauge oder mit verdünnter Schwefelsäure trat keine Explosion ein, sodass die Bestimmung des Diazostickstoffs und der Perchlorsäure in der üblichen Weise vorgenommen werden konnte.

Die Gasentwicklung aus der schwefelsauren Lösung beginnt bei etwa 40° und ist in der Siedehitze rasch beendet. Bei einem Versuch lieferte das Diazobenzolperchlorat 46.0 ccm Stickstoff (bei 16.5° und 759 mm Druck = 0.0534 g Stickstoff) und die Lösung, welche noch kein mit Silbernitrat fällbares Chlor enthielt, verbrauchte nach dem Eindampfen und Glühen mit Kaliumcarbonat bezw. mit reinem Natriumhydroxyd 18.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, entsprechend 0.1861 g ClO_4 . Als Atomverhältniss zwischen Stickstoff und Perchlorsäure ergibt sich 3.81:1.87 und bei einer zweiten Analyse 3.55:1.87, d. i. nahezu 2:1.

Es liegt demnach das normale Benzoldiazoniumperchlorat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{ClO}_4$ vor.

Auch durch Vermischen einer 10-procentigen Benzoldiazoniumchloridlösung mit verdünnter Perchlorsäurelösung (4:100) kann man das Diazoniumperchlorat als weissen, krystallinischen Niederschlag ausfällen. Der Niederschlag, der in Perchloratlösung ziemlich schwer löslich ist,

wird von Wasser so leicht gelöst, dass er zum Nachweis von Perchlorsäure nicht geeignet ist. Vergleicht man die Löslichkeit des Diazoniumperchlorats mit der des Kaliumperchlorats, so lässt sich durch den Versuch (Zusatz von Wasser zu beiden Niederschlägen) zeigen, wie das Diazonium mehr dem Ammonium als dem Kalium ähnlich ist. Eine wässrige Lösung von Ueberjodsäure gab mit Diazoniumchloridlösung keine Fällung.

Das Benzoldiazoniumperchlorat hat eine von anderen Diazoniumsalzen, besonders dem Diazoniumnitrat, abweichende, bemerkenswerthe Eigenschaft: es explodirt auch im nassen Zustande beim Reiben und Stossen auf Stein oder Eisen. Nach dem Trocknen wird es natürlich noch explosiver. Im übrigen übertrifft es sowohl im trocknen als im feuchten Zustande an Haltbarkeit das Benzoldiazoniumnitrat. Es bleibt während eines Tages im kühlen Zimmer fast rein weiss, während sich das Nitrat auch nach völligem Auswaschen stark gelbbraun färbt. Durch Einwirkung von Cuproperchlorat hoffen wir unter Zuhülfenahme von Kautschuk-Bechern, -Kolben und Kautschuktrichtern im Laufe des nächsten Winters das Phenylperchlorat isoliren zu können.

Etwas schwerer löslich als das Diazoniumperchlorat aus Anilin sind die entsprechenden Verbindungen aus *p*-Tolnidin, *p*-Nitroanilin, *p*-Aminobenzoësäure, *p*-Chlor- und *p*-Brom-Anilin. Die Explosivität erscheint in diesen Diazoniumperchloraten mit besetzter Parastellung vermindert, und die Haltbarkeit ist gross. Das in kleinen, weissen Nadeln krystallisirende *p*-Chlorbenzoldiazoniumperchlorat wurde analysirt nach 2-tägigem Stehen mit der sauren Mutterlauge. Atomverhältniss gefunden: 0.0013 ClO₄:0.0025 N, d. i. 1:2¹⁾. Die Diazoniumverbindungen aus *m*- und *o*-Chloranilin, ferner aus *m*- und *o*-Aminobenzoësäure sind dagegen weniger haltbar als die *p*-Verbindungen und färben sich bald bräunlich.

In ähnlicher Weise, doch weniger deutlich unterscheiden sich die Diazoniumperchlorate aus *o*- und *p*-Anisidin. Zersetzlich und in Wasser verhältnissmässig leicht löslich ist das Bisdiazoniumperchlorat aus Benzidin.

Die Aufgabe, ein in Wasser schwer lösliches, zur Fällung von Perchlorsäure geeignetes, organisches Perchlorat als Ersatz für Kaliumperchlorat zu finden, ist noch nicht gelöst.

¹⁾ Das organisch gebundene Chlor wurde in Alkohol und Aether nach der Stickstoffentwicklung gelöst und vom Kaliumperchlorat getrennt.