

Natriummethazonat-Lösung durch verdünnte Schwefelsäure entstehende Natriumsulfat zu seiner Lösung größere Wassermengen benötigt, aus denen die freie Säure nur durch öfteres Ausäthern gewonnen werden kann. Das Verdunsten des Äthers bedingt weiter ziemliche Zeitverluste. Dadurch, daß wir zum Neutralisieren konzentrierte Salzsäure anwenden, erhalten wir statt des Natriumsulfats Kochsalz, das eine wesentlich größere Löslichkeit zeigt. Aus der so entstehenden gesättigten Kochsalzlösung fällt nun die Methazonsäure direkt in fast reinem Zustande aus; sie braucht nur filtriert und rasch auf Ton im Exsiccator getrocknet zu werden und ist in diesem Grade der Reinheit zu den meisten chemischen Umsetzungen ohne weiteres zu gebrauchen.

Zu einer auf 45–50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan im Laufe von etwa 15 Minuten zutropfen und sorgt durch Kühlung mit Eiswasser dafür, daß die Lösung die Temperatur von 50° nicht übersteigt. Nur gegen Schluß erhöht man die Temperatur für einige Minuten auf 55°. Nach Zugabe des Nitromethans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion solange stehen, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt, kühlt dann in einer Kältemischung auf etwa 10° ab (es schadet nichts, wenn sich dabei Natriummethazonat abscheidet) und neutralisiert nun mit 45 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,170, indem man die Temperatur durch weitere Kühlung mit Kältemischung stets unter 10° hält. Die abgechiedene Methazonsäure wird scharf abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet; sie besteht aus fast reinweißen Krystallnadelchen. Ausbeute 13–15 g. Von kleinen Mengen mitgerissenen Kochsalzes kann man sie leicht durch Lösen in wenig absolutem Äther, eventuell Trocknen mit Chlorecalcium und Eindunsten befreien.

300. K. A. Hofmann und Graf Armin Zedtwitz:

Nitrosyl-perchlorat: das Anhydrid der salpetrigen Säure mit der Überchlorsäure.

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

(Eingegangen am 25. Mai 1909.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche, welche die Darstellung von Estern der Überchlorsäure bezweckten, fügten wir zu dem Hydrat, $\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, wasserfreie Salpetersäure, um dadurch den Wasseraustritt zu bewirken, nachdem sich Gemische von Überchlorsäure mit konzentrierter Schwefelsäure als ungeeignet erwiesen hatten. Wir fanden nun, daß die durch Belichtung rotgelb gefärbte Salpetersäure mit der Überchlorsäure farblose, schwer lösliche Kryställchen

liefert, deren qualitative Untersuchung auf ein Anhydrid von salpetriger Säure mit Überchlorsäure schließen ließ.

Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, leiteten wir dann das Salpetrigsäuregas in die Überchlorsäure und verfahren folgenderweise:

Die reine, ungefähr 30-prozentige Überchlorsäure des Handels wird eingedampft, bis das eingetauchte Thermometer 140° zeigt, und dicke, weiße Dämpfe auftreten. In das zurückgebliebene Gemisch von Mono- und Dihydrat leitet man bei Zimmertemperatur oder bei 0° das aus Natriumnitrit und 68-prozentiger Salpetersäure entwickelte Gasgemenge von Stickoxyd und Stickdioxyd, wobei farblose, doppeltbrechende, dünne Blätter in solcher Masse niederfallen, daß die Flüssigkeit fast erstarrt. Nach dem Absaugen im Platinfiltertiegel wird das Krystallpulver auf porösem Ton über Phosphorperoxyd in einer Atmosphäre von Stickoxyden ($\text{NO} + \text{NO}_2$) einige Stunden lang aufbewahrt und schließlich im Vakuum völlig getrocknet.

So erhält man das Nitrosyl-perchlorat, $\text{ClO}_4 \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, in einer Ausbeute von 20—30% der Überchlorsäure. Da der Bildungsprozeß nur durch den Wasseraustritt beschränkt wird, kann man durch Eindampfen des Filtrats bis 140° und neuerliches Einleiten von salpetrigen Dämpfen abermals das Nitrosylperchlorat in Menge gewinnen und so schließlich fast die gesamte Überchlorsäure aufarbeiten.

Zur Analyse wurde die Substanz im verschlossenen Gläschen abgewogen und dann mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Dabei findet keine Gasentwicklung oder äußerlich erkennbare Zersetzung statt, sondern allmählich löst sich das weiße Pulver vollkommen auf. In der auf 100 ccm gebrachten konzentrierten schwefelsauren Lösung konnte der Nitritgehalt mit Hilfe des Lungeschen Nitrometers gasanalytisch als Stickoxyd ermittelt werden.

Um die Überchlorsäure zu bestimmen, haben wir die gewogene Substanz in Wasser gelöst, wobei viel Stickoxyd austritt, dann mit der zehnfachen Gewichtsmenge reiner Soda übersättigt und durch schwaches Glühen in Chlorid übergeführt. Da die ursprüngliche wäßrige Lösung mit Silbernitrat keine Trübung gab, durfte die schließlich erhaltene Chlorsilbermenge als Überchlorsäure in Rechnung gebracht werden.

Die Wasserstoffbestimmung gelang durch Verflüchtigen der Substanz aus einem Röhrchen mit capillarer Öffnung und Treiben der Gase über eine 20 cm lange erwärmte Schicht von Bleidioxyd und über eine 15 cm lange Kupferspirale.

0.0827 g Sbst.: 14.7 ccm NO (18° , 693 mm). — 0.0827 g Sbst.: 14.55 ccm NO (18° , 693 mm). — 0.2620 g Sbst.: 0.2592 g AgCl. — 0.2392 g Sbst.: 0.2320 g AgCl. — 0.3173 g Sbst.: 0.0512 g H_2O .

$\text{ClO}_4 \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. NO 20.34, Cl 24.07, H 1.36.
Gef. » 20.42, 20.21, » 24.47, 24.00, » 1.79.

Da aus der Nitrometerbestimmung nicht hervorgeht, in welcher Oxydationsstufe der Stickstoff vorliegt, titrierten wir nach dem Eintragen der Substanz in überschüssige (schwefelsaure) Permanganatlösung mit Oxalsäure zurück und fanden pro 100 Tle. Substanz einen Sauerstoffverbrauch = 10.11% und 9.86%, während der Übergang von dreiwertigem zu fünfwertigem Stickstoff aus dem Molekül $\text{ClO}_4\text{NO} + \text{H}_2\text{O} = 10.84\%$ Sauerstoff erfordert. Das Defizit von ca. 0.7% erklärt sich aus der schnellen Zersetzung der Substanz durch Wasser, so daß etwas Stickoxyd unoxydiert entweicht.

Der Stickstoff hat also die Oxydationsstufe der salpetrigen Säure, und unsere Verbindung ist das Anhydrid von salpetriger Säure mit Überchlorsäure im Sinne der Formel $\text{O}_3\text{Cl.O.NO} + \text{H}_2\text{O}$, wobei die Frage, ob das Wasser zur Konstitution gerechnet werden muß, noch unentschieden bleibt. Im Hinblick auf die von Baeyer und Villiger angenommene Struktur der salpetrigen Säure, $\text{ON}(\text{OH})_2\text{H}$, ist auch eine Hydratisierung der Nitrosylgruppe denkbar, doch kann das Wasser durch mehrtägiges Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd gänzlich entfernt werden, ohne daß die Eigenschaften der Substanz sich merklich ändern.

0.3810 g Sbst.: 0.0106 g H_2O . — 0.3285 g Sbst.: 0.009 g H_2O . — 0.1212 g Sbst.: 0.1326 g AgCl .

ClO_4NO . Ber. H 0.00, Cl 27.33.

Gef. » 0.31, 0.30, » 27.07.

Bei Zimmertemperatur tritt in völlig trockener Umgebung, z. B. über gebranntem Kalk und Phosphor-pentoxyd auch nach mehrtägigem Aufbewahren kein Stickoxyd aus; in einer Capillare im Schwefelsäurebad zeigen sich bei 108° braungelbe Stickoxyde, während der weiße Rückstand erst bei wesentlich höherer Temperatur langsam verdampft, ohne klar zu schmelzen.

Das Nitrosylperchlorat ist auffallend wenig hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft nur sehr allmählich, so daß man die vorher getrockneten Präparate unter losem Korkverschluß wochenlang aufbewahren kann, ohne daß sie ihre im Folgenden zu besprechende Wirksamkeit verlieren. Tropft man etwas Wasser auf das weiße Kristallpulver, so tritt die grünblaue Farbe von Salpetersäureanhydrid auf, und es entweicht das braune Gemisch von Stickoxyd und Stickdioxid. Nach kurzem Erwärmen der wäßrigen Lösung zeigt diese neben Salpetersäure- nur die Überchlorsäure-Reaktionen. Methylalkohol liefert sofort Methylnitrit, Äthylalkohol und Aceton entflammen unter Verpuffung. Trockner Äther gibt Gasentwicklung, und nach einigen Sekunden erfolgt Explosion. Eisessig greift zunächst nicht an, aber beim Erhitzen treten braune Stickoxyde auf. Äußerst heftig reagiert das Nitrosylperchlorat mit Anilin, Toluidin (*o*- und *p*-) sowie mit Mesidin oder Xylidin, kurz mit den primären Aminen der

Benzolreihe. Bringt man z. B. an einem Glasstab etwas Anilin zu dem Perchlorat, so schießt eine starke Flamme hervor, und bei größeren Mengen an beiden Substanzen erfolgt eine gefährliche Explosion. Wahrscheinlich bilden die primären aromatischen Amine zunächst die Diazoniumperchlorate, die Hofmann und Arnoldi¹⁾, sowie Vorländer schon beschrieben haben.

Harnstoff entzündet ebenfalls in Berührung mit dem Perchlorat. Reines Pinen verpufft augenblicklich. Die ein- und mehrwertigen Phenole liefern die charakteristisch gefärbten Produkte der Liebermannschen Reaktion. Trocknes Pyridin bewirkt Aufkochen von nitrosen Dämpfen ohne Entzündung, aber unter teilweiseem Angriff des Pyridins, denn nach dem Übergießen mit Lauge färbt sich diese intensiv braunrot.

Benzol, Nitrobenzol, Di- und Trichloräthylen greifen zunächst nicht an, Chloroform aber entwickelt salpetrige Dämpfe. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, empfiehlt sich das leicht darstellbare und für sich allein völlig gefahrlose Nitrosylperchlorat zu interessanten Vorlesungsversuchen und wird wahrscheinlich als Reagens auf Amine oder Phenole Verwendung finden. Wir hoffen auch, mit Hilfe von Nitrosylperchlorat Ester der Überchlorsäure darstellen zu können, ohne hierzu die gefährliche, wasserreiche Säure zu benötigen.

Aber auch in anderer Hinsicht ist für uns das Nitrosylperchlorat von Interesse, denn seine Bildung und seine Beständigkeit führen zu einem Vergleich der Überchlorsäure mit der Schwefelsäure, die ja bekanntlich ebenfalls mit salpetriger Säure eine Nitrosylverbindung, nämlich die Nitrosylschwefelsäure, liefert.

Unsere orientierenden Versuche, wie weit die Parallele zwischen Überchlorsäure und Schwefelsäure sich fortsetzen läßt, führten bei den Systemen Überchlorsäure-Chromsäureanhydrid, Überchlorsäure-Arsenik, Überchlorsäure-Hydroperoxyd, Überchlorsäure-Bortrioxyd zu beachtenswerten Resultaten, über die wir später ausführlich berichten wollen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3146 [1906].