

Erhitzt man z. B. das aus 24 g Benzoesäure nach dem D. R. P. 117267 dargestellte Benzoesäure-Äthylkohlenensäureanhydrid, $C_6H_5.CO.O.COOC_2H_5$, $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden, wobei eine lebhaftere Kohlenensäureentwicklung stattfindet, und destilliert dann, so erhält man neben einem Vorlauf, der Kohlenäure-diäthylester enthalten dürfte, ca. 10 g reinen Benzoesäureäthylester, und es bleiben 7 g Benzoesäureanhydrid im Destillationsgefäß zurück.

Werden 3 g Benzoesäure mit 5.4 g Chlorkohlenensäureäthylester 18 Stunden unter Rückfluß gekocht, und fügt man nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chlorkohlenäureesters zum Rückstand verdünnte Natronlauge und äthert aus, so erhält man 2.1 g Benzoesäureäthylester und aus der alkalischen Flüssigkeit kann man mit Mineralsäure 0.8 g Benzoesäure ausfällen.

Läßt man 1 g *p*-nitrobenzoesaures Natrium und die gleiche Menge Chlorkohlenäureäthylester ca. 30—40 Minuten unter Rückfluß sieden, destilliert den Überschuß von Chlorkohlenäureäthylester ab und fügt Wasser und Alkali zum Rückstand, so resultiert eine feste Reaktionsmasse, welcher Äther 0.7 g *p*-Nitrobenzoesäureäthylester, Schmp. 48°, entzieht, während 0.15 g *p*-Nitrobenzoesäureanhydrid, Schmp. 187°, zurückbleibt.

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten beabsichtige ich an anderer Stelle demnächst ausführlich über die Erfahrungen zu berichten, welche ich bei der Einwirkung von Chlorkohlenäureestern auf organische Säuren und Oxysäuren gewonnen habe.

414. K. A. Hofmann und K. Buchner: Guanidinperchromat.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

Wie K. A. Hofmann¹⁾ früher mitgeteilt hat, entsteht aus ammoniakalischer Ammonchromatlösung und Hydroperoxyd bei längerem Verweilen in der Kälte das zuerst von Wiede²⁾ aus der blauen, ätherischen Überchromsäure bereitete Chromtetroxydtriammin, $CrO_4(NH_3)_3$,

für welches die Formel $(NH_3)_3Cr \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \\ O_2 \end{matrix}$ aufgestellt wurde, die A. Werner³⁾ durch Überführung in Triamminchromsalz bestätigte und Riesenfeld⁴⁾ näher begründete.

Mit Äthylendiamin und mit Hexamethylentetramin ließen sich in ähnlicher Weise⁵⁾ die sehr charakteristisch krystallisierten Analogen

1) Diese Berichte **38**, 3062 [1905]. 2) loc. cit. **30**, 2182 [1897].

3) loc. cit. **39**, 2656 [1906]. 4) loc. cit. **41**, 3536 [1908].

5) K. A. Hofmann, loc. cit. **39**, 3182 [1906].

erhalten, nämlich $\text{CrO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CrO}_4 \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$, die gleichfalls dieser Chromtetroxydreihe zugehören.

Wir haben nun versucht, ein Guanidinchromtetroxyd darzustellen, um von diesem aus zur Guanidinchromreihe zu gelangen, fanden aber, daß statt dessen das salzartige Perchromat, $\text{CrO}_8 \cdot (\text{CN}_3\text{H}_6)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man die folgenden Bedingungen einhält.

7 g Guanidincarbonat werden mit 50 ccm Wasser und 2 g Chromsäureanhydrid 10 Minuten lang auf 30—35° erwärmt, um die freie Kohlensäure zu vertreiben, filtriert und dann mit Eis abgekühlt. Auf Zusatz von 5—6 ccm Hydroperoxyd, 33-prozentig, fällt dann binnen 3—4 Stunden ein gelbbraunes Krystallpulver nieder, das man auf dem Platinfiltriertiegel absaugt, einmal mit etwas Eiswasser nachwäscht und dann auf porösem Ton im Vakuum über Phosphorperoxyd trocknet.

0.1420 g Sbst.: 0.0283 g Cr_2O_3 . — 0.2984 g Sbst.: 0.0601 g Cr_2O_3 . — 0.1670 g Sbst.: 0.0335 g Cr_2O_3 . — 0.0428 g Sbst. nach Dumas: 13 ccm N, 16°, 711 mm. — 0.0886 g Sbst. lieferten mit CuO gegläht 0.0306 g CO_2 und 0.0413 g H_2O . — 0.2984 g Sbst. nahmen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid binnen 4 Tagen um 0.003 g ab.



Ber. Cr 13.78,

N 33.33, C 9.52, H 5.29.

Gef. » 13.62, 13.79, 13.73, » 33.64, » 9.42, » 5.22.

Dieses Salz bildet kleine, braungelbe, doppeltbrechende Prismen, die sich im trocknen Zustande wochenlang unverändert aufbewahren lassen und trotz der zu ausgiebiger Verbrennung günstigen Zusammensetzung keinen explosiven Charakter haben. Im Reagensglas erhitzt, zischt die Substanz ab unter Ausstoßen von weißen Nebeln. Beim Reiben in einer Porzellanschale erfolgt keine Verbrennung. Diese Beständigkeit hängt zusammen mit der Widerstandsfähigkeit, die Guanidin auch sonst gegen Oxydationsmittel zeigt.

Kaltes Wasser löst das Perchromat wenig auf mit gelber Farbe, beim Kochen entweicht Sauerstoff unter starkem Aufschäumen, und es hinterbleibt eine gelbe Lösung von Guanidinchromat. Dieses krystallisiert nach dem Erkalten in dünnen, linearförmigen, gelben, monoklinen Krystallen mit paralleler Auslöschung und sehr schwachem Dichroismus. Die Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene und ist ca. 20° gegen die Normale der einzig ausgebildeten Fläche geneigt. Bei trockenem Erhitzen erfolgt langsame Zersetzung unter starkem Aufschwellen und Blausäureentwicklung ohne Feuererscheinung.

0.1130 g Sbst.: 0.0343 g Cr_2O_3 . — 0.1200 g Sbst.: 0.0422 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1420 g Sbst.: 0.0470 g N_2 .

$\text{CrO}_4\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{N}_6\text{H}_{10} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 20.51, C 9.44, H 5.51, N 33.07.

Gef. » 20.78, » 9.60, » 5.55, » 33.15

Da dieses Salz mit dem aus Guanidincarbonat und Chromsäurelösung erhaltenen Chromat vollkommen übereinstimmt, ist anzunehmen, daß in unserem Perchromat das Guanidin unverändert vorliegt.

Erwärmt man das Perchromat mit Natronlauge (2-proz.), so entweichen 15.6 % Sauerstoff, was annähernd 7 Äquivalenten Sauerstoff auf das Molekül CrO_8H_3 entspricht; berechnet 14.81 % Sauerstoff. Soviel Sauerstoff muß das Perchromat nach der Rechnung $8 \times 2 - 6 - 3 = 7$ Äquivalente abgeben, damit Chromat hinterbleibt. In der Tat besteht der Rückstand aus Chromat.

Mit überschüssigem Permanganat + Lauge werden bei Zimmertemperatur 27.45, 27.70 und 27.01 % Sauerstoff entwickelt, also 13 Äquivalente für CrO_8H_3 ; berechnet 27.51 % Sauerstoff. Durch das alkalische Permanganat werden demnach 6 Äquivalente Sauerstoff mehr entwickelt, als durch die Lauge allein. Dies läßt auf das Vorhandensein von drei Wasserstoffsuperoxydgruppen schließen, deren katalytischer Zerfall um 6 Äquivalente Sauerstoff weniger liefert, als die durch Permanganat bewirkte Oxydation.

Überschichtet man das Guanidinperchromat mit Äther und säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an, so beobachtet man die intensiv blaue, ätherische Überchromsäure, deren ausführliches Studium O. F. Wiede zur Charakterisierung der Säure CrO_5H führte.

Ist kein Äther zugegen, so spaltet 15-prozentige Schwefelsäure bei 15° 20.25, 20.33, 20.45 % Sauerstoff ab, was ungefähr 9 Äquivalenten Sauerstoff entspricht; für CrO_8H_3 berechnet = 19.04 % Sauerstoff. Die zurückbleibende grüne Lösung gibt mit Ammoniak Chromhydroxyd und etwas Chromat. Durch schwefelsaure Permanganatlösung werden 24.31 % Sauerstoff = 12 Äquivalenten entwickelt; berechnet 25.4 %, was der vollständigen Oxydation von drei Wasserstoffsuperoxydgruppen entspricht.

Nach alledem gehört das Guanidinperchromat zu den von Riesenfeld¹⁾ aufgefundenen roten Perchromaten, für deren Säure er die Konstitutionsformel $\text{O}_2 : \text{Cr} : (\text{O}_2\text{H})_3$ mit siebenwertigem Chrom vertritt.

Durch mehrtägige Behandlung mit 15-prozentiger Chlorkaliumlösung bei niedriger Temperatur geht das Guanidinperchromat in das Kaliumsalz CrO_8K_3 über, das mit verdünnter Schwefelsäure 24.7 % Sauerstoff entwickelte.

Es wird also das Guanidinperchromat durch Chlorkalium einfach umgesetzt und enthält demnach das Guanidin nicht koordinativ, sondern salzartig gebunden. Daß Guanidin unter den oben gewählten Bedingungen nicht ein Chromtetroxydamin, sondern ein Salz liefert,

¹⁾ Diese Berichte 38, 1895 [1905]; 41, 3947 [1908].

