

**639. K. A. Hofmann, Graf Armin Zedtwitz und H. Wagner:
Ester der Überchlorsäure.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Wie Hofmann und Zedtwitz¹⁾ vor kurzem mitgeteilt haben, entsteht aus konzentrierter wäßriger Überchlorsäure durch Einleiten von Nitritgasen das charakteristische Nitrosylperchlorat, $\text{ClO}_4 \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, als weißes, im trocknen Zustande sehr beständiges Krystallpulver, das in Berührung mit aromatischen Aminen sofort explosiv entzündet und überhaupt fast alle Kohlenstoffverbindungen energisch angreift.

Wir haben die Absicht geäußert²⁾, aus dem Nitrosylperchlorat durch Einwirkung von Alkoholen die bisher fast unbekanntenen Ester der Überchlorsäure darzustellen und fanden auch, daß auf diesem Wege neben Alkylnitrit die Alkylperchlorate entstehen. Doch kann man nur mit größter Vorsicht durch Eintragen des Nitrosylperchlorates in überschüssigen Alkohol und nur durch Anwendung geringer Substanzmengen spontane Explosion vermeiden, und auch die fertigen Perchlorate der einfachen Alkohole sind so gefährlich, daß wir diese Versuche aufgaben. Schon Roscoe³⁾ fand, daß Äthylperchlorat, $\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, beim Übergießen aus einem Gefäß in ein anderes heftig explodiert.

Wir beschränkten uns schließlich auf die Untersuchung der einfach-überchlorsauren Ester von Glykol und Monochlorhydrin, die aus dem Äthylenoxyd bezw. aus dem Epichlorhydrin durch konzentrierte wäßrige Überchlorsäure von 60% Gehalt fast gefahrlos dargestellt werden können.

Diese beiden Ester, $\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ und $\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, explodieren zwar beim Überhitzen äußerst heftig, sind aber gegen Stoß und Schlag wenig empfindlich. Der dem Chlormonoperchloratohydrin analoge Salpetersäureester, $\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, ist zum Unterschied von dem Perchlorat nicht detonierbar.

Auffallend ist die Unbeständigkeit unserer Überchlorsäureester gegen Wasser. Die Verseifung erfolgt nämlich bei dem Chlorhydrinperchlorat schon bei $+17^\circ$ binnen weniger Stunden bis über die Hälfte, während der Salpetersäureester unter gleichen Bedingungen nur Spuren von Säure abgibt. Bekanntlich ist auch das Glycerintrinitrat unter Wasser lange Zeit beständig. Ein entsprechendes Triper-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2031 [1909]. ²⁾ loc. cit. 2034.

³⁾ Ann. d. Chem. **124**, 124.

chlorat oder ein der Schießbaumwolle entsprechendes Celluloseperchlorat konnten wir unter den verschiedensten Bedingungen nicht darstellen, weil die Hydrolyse den Bildungsvorgang stets überwiegt. Und doch kommt die Überchlorsäure an Stärke der Salpetersäure nahe, wie aus dem molekularen Leitungsvermögen folgt. Auch macht konzentrierte wäßrige Überchlorsäure aus Chlornatrium sofort Chlorwasserstoff frei, gehört also zu den stärksten Säuren. Aber sie verhält sich in vieler Hinsicht¹⁾ wie die Schwefelsäure, nicht wie die Salpetersäure und besitzt eine ganz außerordentliche Affinität zum Wasser, die sich ja auch in der Bildung von sehr beständigen Hydraten kundgibt.

Die zu unseren Versuchen verwendete Überchlorsäure wurde aus der von Neustaßfurt in den Handel gebrachten Säure vom spez. Gewicht 1.125 dargestellt durch Eindampfen in einer Porzellanschale, bis das eingetauchte Thermometer 128° zeigte. Diese konzentrierte Säure hat ein spez. Gewicht von ca. 1.72 und enthält 62—63.2 Gewichtsprocente ClO_4H .

Zur Darstellung von Monochlor-monoperchloratohydrin, $\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, werden 10 ccm Epichlorhydrin in 40 ccm reinem Äther gelöst und bei 0° bis + 5° allmählich mit 16 g konzentrierter Überchlorsäure vermischt, so daß kein stärkeres Aufsieden eintritt. Nach 1—2 Stunden wird mit 50 ccm Wasser durchgeschüttelt und die Ätherschicht über wasserfreier Soda getrocknet. Die Ätherlösung hinterläßt beim Abdampfen im Vakuum das Chlormonoperchloratohydrin als farbloses, schweres Öl von schwachem Geruch in einer Ausbeute von 11 g.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch waren 16 g Überchlorsäure (entsprechend 10.096 g ClO_4H) verwendet worden, die wäßrige Schicht enthielt 4.676 g ClO_4H ; also war die Differenz, nämlich 5.420 g ClO_4H , gebunden worden, und zwar zu 10.9872 g Öl. Dieses enthielt demnach 49.3% ClO_4H , während für $\text{ClO}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ folgen 51.7% ClO_4H .

Durch Umlösen mit trockenem Chloroform wurde das Öl weiter gereinigt und nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd analysiert.

Da das trockne Öl beim Verbrennen im Rohr auch unter Anwendung von Verdünnungsmitteln explodiert, wurde die abgewogene Substanz mit reiner Natronlauge verseift, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und hiervon ein abgemessener Teil mit Chromsäure-Schwefelsäure erhitzt. Die entweichenden Gase wurden durch Silbersulfat und dann durch eine heiße Silberspirale von Chlor befreit, in der Platincapillare mit Luft gemischt, völlig verbrannt und nach dem Trocknen mittels Pentoxyd in den Kaliapparat geleitet.

¹⁾ loc. cit. 2034, Hofmann und Zedtwitz.

Das dem Epichlorhydrin entstammende Salzsäure-Chlor bestimmten wir in der verseiften Lösung einfach durch Fällen mit Silbernitrat und Reinigen des Chlorsilbers mittels verdünnter Salpetersäure.

Die Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes, also Perchlorat- und Salzsäure-Chlor, gelingt nach dem Abdampfen der verseiften Lösung mit reiner Soda (ca. 20-fache Menge des ursprünglichen Öles) in einem Platingefäß und Erhitzen auf 550—600° ebenfalls durch Fällen mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung.



Ber. C 18.65. Gesamtchlor 36.78. Salzsäure-Chlor 18.39.

Gef. » 18.69, 18.46. » 36.23. » 17.94.

Dadurch wird also die aus dem Verbrauch an Überchlorsäure vorhin abgeleitete Zusammensetzung bestätigt. Die hier angenommene spezielle Formel entspricht dem Verhalten des Epichlorhydrins gegen Salzsäure und Schwefelsäure, wodurch bekanntlich ¹⁾ die in 3-Stellung esterifizierten Chlorhydrine entstehen.

Obwohl nur ein Überchlorsäurerest in dem Molekül enthalten ist, verbrennt dieser Ester, in Papier oder Asbest aufgesaugt, bei Berührung mit einer Flamme sehr schnell, ähnlich wie Schießbaumwolle. Durch den Schlag mit dem Hammer explodiert das Öl leichter als Nitroglycerin.

Bringt man einige Milligramm in einem Capillarröhrchen derart in die Bunsen-Flamme, daß das Öl gleichmäßig vorgewärmt und dann jäh erhitzt wird, so erfolgt eine Explosion, die fast noch betäubender wirkt als die von Sprengöl. Läßt man 0.3 g in einem kupfernen Röhrchen durch etwas Knallquecksilber auf einer Bleiplatte von 3 mm Dicke explodieren, so erfolgt eine starke Ausbauchung dieser Unterlage, obwohl sich ein Teil des Öls der Verbrennung entzieht. Die aus unserem Öl und Schießbaumwolle mittels Essigäther oder Aceton bereiteten Gelatinen brennen bei Berührung mit einer Flamme sehr heftig ab, während bekanntlich die aus Nitroglycerin erhältlichen Sprenggelatinen, offen entzündet, ziemlich langsam abzischen. Das unserem Chlormonoperchloratohydrin entsprechende Nitrat konnten wir nicht zur Detonation bringen, woraus die große Überlegenheit der Überchlorsäure gegenüber der Salpetersäure hinsichtlich des Verbrennungseffektes hervorgeht.

Aber diesem auffallenden Vorzug, den die Überchlorsäure an Wirksamkeit bietet und dem weiteren Vorzug der beinahe gefahrlosen Darstellungsweise des hier beschriebenen Esters steht ein Nachteil entgegen, der die praktische Verwendung unseres Öls ausschließen wird, nämlich die große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit. Selbst die ge-

¹⁾ Beilstein I, 244.

latiniierten Präparate ziehen an der Luft Wasser an und lassen Überchlorsäure austreten. Gießt man das freie Öl in Wasser, so sinkt es zunächst unter, wird aber auch bei $+5^{\circ}$ sehr schnell verseift. Um den Grad dieses hydrolytischen Zerfalls näher zu bestimmen, haben wir 10.9872 g des reinen Öls mit 100 ccm Wasser bei $+17^{\circ}$ 40 Stunden lang unter öfterem Umschütteln behandelt. Die darauf folgende Titration sowohl als auch die Wägung in Form von Kaliumperchlorat ergab, daß 2.51 g Überchlorsäure ausgetreten waren, also fast die Hälfte. Ungelöst bleibt ein nicht mehr explodierbares Öl, das wahrscheinlich ein durch Polymerisation infolge des Verseifungsprozesses entstandenes Polychlorhydrin enthält.

Entsprechend dieser Empfindlichkeit gegen Wasser erhält man nur ca. 4 g eines nicht explodierbaren, sondern höchstens schwach verpuffenden Öls, wenn man bei der vorhin beschriebenen Darstellung von vornherein zu den 16 g Überchlorsäure 5 ccm Wasser fügt.

Zum Vergleich mit dem hier untersuchten Chlormonoperchloratohydrin stellten wir den entsprechenden Salpetersäureester dar, indem wir auf 10 ccm Epichlorhydrin in 40 ccm reinem Äther eine Mischung von 7.5 g NO_3H mit 1.5 ccm Wasser einwirken ließen und im übrigen genau dieselben Bedingungen einhielten wie vorhin.

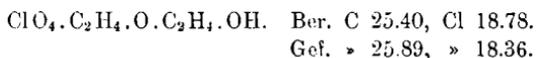
Auf das in einer Ausbeute von 12.4 g entstandene, nicht explodierbare Öl waren gebunden worden 5.7 g NO_3H , also 45.9%, während Chlormononitratohydrin 40.7% NO_3H enthält. Neben diesem war also auch Chlordinitratohydrin¹⁾ gebildet worden. Fast zum gleichen Resultat führte der Versuch mit einer Mischung von 7.5 g NO_3H und 5 ccm Wasser, während die Überchlorsäure, wie vorhin erwähnt wurde, bei so großem Wasserzusatz nicht einmal mehr das Chlormonoperchloratohydrin liefert. Der Einfluß von Wasser auf die Säurebindung an Epichlorhydrin ist also bei der Überchlorsäure unverhältnismäßig viel größer als bei der Salpetersäure. Dementsprechend sind auch die Chlornitratohydrine gegen Wasser viel beständiger, so daß z. B. aus 12.4 g des eben genannten Gemisches von Chlormono- und -dinitratohydrin in 100 ccm bei $+17^{\circ}$ (wobei fast vollkommene Lösung eintritt) während 40 Stunden nur so viel Salpetersäure austritt, als 0.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge entspricht, also fast keine Verseifung erfolgt, während die Überchlorsäureverbindung unter denselben Bedingungen zur Hälfte hydrolysiert wird.

Durch fünfständiges Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge wird auch das Nitrat gespalten und liefert dann neben Glycerin Chlorkalium und Kaliumnitrat in der erwarteten Menge.

¹⁾ Henry, Ann. d. Chem. **155**, 165.

Zur Darstellung des Glykol-monoperchlorats aus Äthylenoxyd und Überchlorsäure mußte wegen der Flüchtigkeit des Äthylenoxyds jede Erwärmung vermieden werden, weshalb wir die Überchlorsäure (3 g) vorher in 50 ccm reinem Äther lösten und diese Lösung zu der des Äthylenoxyds (2.5 g) in 50 ccm Äther bei 0° fügten. Weiterhin verfahren wir in der früher angegebenen Weise und erhielten 1.3554 g eines farblosen Öls neben 1.23 g unverbrauchter bzw. durch das Waschwasser wieder abgespaltener Überchlorsäure.

Die Analyse des Öls wurde ebenso ausgeführt, wie weiter oben geschildert worden ist.



Dieses Perchlorat ist also ein halbseitiger Ester aus der Gruppe der Polyäthylenglykole, wie ja auch Essigsäure¹⁾ mit überschüssigem Äthylenoxyd unter anderem Essigester der Polyäthylenglykole liefert.

Erhitzt man das Öl in einer Capillare in der Bunsenflamme, so erfolgt äußerst heftige Explosion. In Papier aufgesaugt brennt das Öl beim Entzünden ähnlich schnell ab wie Schießbaumwolle. Bei längerem Aufbewahren im offenen Schälchen zieht auch dieses Perchlorat Wasser an, färbt sich dunkel und wird langsam verseift, doch ist die Beständigkeit gegen Wasser größer als die des Chlorperchlorathydrins.

640. S. M. Losanitsch: Über die Elektrosynthesen. IV²⁾.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Versuche mit Isopentan. — Kahlbaumsches Isopentan (Sdp. 30—31°) wurde in einem Elektrisor der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt; dabei kondensiert sich dieser Körper unter Gasausscheidung (3—4 Gasblasen pro Minute) zu höheren Produkten. Das abgeschiedene Gas besteht aus Wasserstoff und Methan und enthält ca. 5 Vol.-Proz. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Das kondensierte Produkt bleibt nach dem Abdestillieren des unveränderten

¹⁾ Beilstein 1, 305.

²⁾ Auszug aus einer Mitteilung der Serbischen Akademie der Wissenschaften. — Fortsetzung der III. Mitteilung, diese Berichte 41, 2683 [1908].