

**423. K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold und A. Metzler:
Beziehung zwischen Konstitution und Verhalten gegen Wasser
bei den Ammonium- und Oxonium-perchloraten.**

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Schon früher¹⁾ hat K. A. Hofmann gezeigt, daß die Überchlorsäure als wertvolles Reagens in der organischen Chemie dienen kann, weil sie wie keine andere Säure noch die geringsten Affinitätsbeträge zur Bildung von Ammonium-, Carbonium- und Oxoniumsalzen verwerten läßt, die besonders aus konzentrierter Säure ausgezeichnet gut kristallisieren, während harzige Beimengungen gelöst bleiben.

Im Verhalten gegen Wasser zeigen die Perchlorate auffallend scharf ausgeprägte Unterschiede, wie ja bekanntlich Lithium- und Natriumperchlorat an feuchter Luft zerfließen, während Kalium-, Rubidium- und Caesiumperchlorat so schwer löslich sind, daß sie zum Nachweis und selbst zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente verwendet werden.

Wie die Hydrolyse, so beruht nach neueren Anschauungen auch die Löslichkeit von Salzen in Wasser auf der Bildung von Hydraten, die sekundär elektrolytisch oder hydrolytisch zerfallen können, und man darf in diesem Sinne als Ursache von Löslichkeit und Hydrolyse eine Affinität der Stoffe zum Wasser annehmen.

Unsere Versuche bezweckten, die Abhängigkeit dieser Affinität von der chemischen Konstitution bei den Stickstoff- und Sauerstoff-perchloraten zu ermitteln.

Wir fanden, daß die quaternären Ammoniumperchlorate, R_4NO_4Cl , bedeutend schwerer löslich sind, als die am Stickstoff noch Wasserstoff enthaltenden Perchlorate der primären, sekundären und tertiären Amine.

Zu den quaternären, den Säurewasserstoff nicht mehr enthaltenden Ammoniumverbindungen gehören auch die Diazoniumsalze, sowie die Salze der Fuchsin- und Methylenblau-Reihe. Die entsprechenden Perchlorate sind sehr schwer löslich, zum Teil sogar fast unlöslich in Wasser. Der Ähnlichkeit mit den quaternären Ammoniumbasen entsprechend, bildet auch das Diphenyljodoniumhydroxyd ein sehr schwer lösliches Perchlorat.

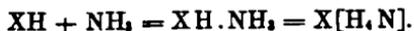
Unter den Oxoniumperchloraten sind die sekundären vom Typus R_2O , HO_4Cl in Wasser leicht löslich bzw. weitgehend hydrolysierbar, während die tertiären vom Typus R_3O , O_4Cl , wie z. B. Dimethyl-*p*-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3146 [1907]; **42**, 4856 [1909]; **48**, 178, 183, 1080 [1910].

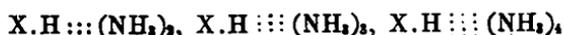
methoxy-pyroxoniumperchlorat im Vergleich mit dem Dimethylpyron- und dem Xanthonperchlorat schwer löslich bezw. wenig hydrolysierbar sind.

Die Affinität von Stickstoff- und Sauerstoffperchloraten zum Wasser nimmt demnach auffallend ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasseraustritt das Salzmolekül verläßt. Auch bei den Metallperchloraten findet man, daß die wasserfrei kristallisierenden, z. B. Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Thalliumperchlorat, schwer löslich sind, während die wasserhaltigen Aqosalze der anderen Metalle, wie Lithium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Blei-, Chrom-, Eisen-, Kupferperchlorat leicht löslich sind.

Nach Werner¹⁾ entstehen diese Aqosalze aus Metallhydroxyd und Säure nach dem Schema $XH + O \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ Me \end{smallmatrix} = XH \cdot O \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ Me \end{smallmatrix} \rightleftharpoons X[HOHMe]$ und enthalten also noch den Säurewasserstoff ebenso wie die Salze der Ammoniakbasen, deren Bildungsvorgang ganz analog verläuft:



Wenn auch vielleicht ein Affinitätsausgleich zustande kommt, bei dem alle Wasserstoffatome durch gleiche Affinitätsbeträge an den Stickstoff der Ammoniumsalze oder an den Sauerstoff der Aqosalze gebunden sind, so bleiben doch an den Wasserstoffatomen oder an einem derselben Affinitätsbeträge (Nebenvalenzen) übrig, die nach außen wirkend z. B. Ammoniak- oder Wassermoleküle binden können. So entstehen die »anormalen« Ammoniaksalze



und die allbekanntes überaus zahlreichen Hydrate.

Zur Bildung sehr beständiger Hydrate ist nun die Ueberchlorsäure besonders befähigt, z. B.



d. h. von ihrem Säurewasserstoff gehen sehr erhebliche²⁾ Affinitätsbeträge aus, die zur Vereinigung mit dem Wasser, d. h. zur Lösung und event. zur Hydrolyse führen.

Danach ist zu erwarten, daß bei sonst ähnlicher Konstitution die den Säurewasserstoff noch enthaltenden Perchlorate löslicher bezw. leichter hydrolysierbar sind als die übrigen, was mit den Tatsachen übereinstimmt.

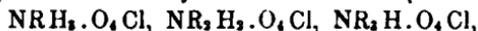
¹⁾ Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1909. S. 229.

²⁾ Die Wärmetönung bei der Vereinigung von ClO_4H mit $1H_2O$ beträgt 7720 Cal., mit 2 Mol. H_2O 11700 Cal. u. s. f.

Experimenteller Teil.

I. Ammoniumperchlorate.

Die methylierten und äthylierten Ammoniumperchlorate,



sind gleich dem Ammoniumperchlorat selbst in Wasser leicht löslich.

Das Trimethyl-ammoniumperchlorat, $(\text{CH}_3)_3\text{NH} \cdot \text{O}_4\text{Cl}$ (ber. Cl 22.23, gef. Cl 22.41) bildet doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von paralleler Auslöschungsrichtung. Bei 17° lösen sich in 100 ccm Wasser mehr als 20 g des Salzes.

Sehr leicht löslich mit saurer Reaktion ist das Perchlorat vom Trimethylaminoxid, $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot \text{HO}_4\text{Cl}$, das in leicht zerfließenden, doppeltbrechenden, würfelähnlichen Kryställchen beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure entsteht und, im Vakuum über Phosphor-pentoxid getrocknet, dieser Formel entspricht.

0.1419 g Sbst. (nach Dumas): 0.0106 g N. — 0.2666 g Sbst. (nach Schmelzen mit Soda): 0.2270 g AgCl.



Gef. > 7.46, > 21.08.

Verpufft beim Erhitzen oder beim Schlag mit dem Hammer.

Äthylendiamin-perchlorat, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HO}_4\text{Cl}$ (ber. Cl 27.30, gef. 26.82), bildet derbe Prismen, die parallel der Länge auslöschten und sich bei 17° in etwa dem gleichen Gewicht Wasser lösen. Auch das Trimethylendiamin-perchlorat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Tetramethyl-ammoniumperchlorat bildet nach Groth tetragonale pseudokubische Krystalle. Wir fanden die Löslichkeit auf 100 Tle. Wasser bei 12° = 0.341, bei 19° = 1.008, bei 25° = 1.554 g Perchlorat. Zersetzung beginnt oberhalb 300°.

Tetraäthylammoniumperchlorat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_4\text{Cl}$ (ber. Cl 15.64, gef. Cl 15.42), dem vorigen ähnlich, zerfällt oberhalb 300°. Löslichkeit auf 100 Tle. Wasser bei 17° = 2.392 g.

Äthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$ (ber. Cl 18.91, gef. Cl 18.72), bildet lange, rechtwinklig verwachsene Prismen, die parallel zur Länge auslöschten und gegen 300° zerfallen; 100 Tle. Wasser lösen bei 17° = 11.06 g, bei 20° = 11.97 g.

Bromäthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$ (ber. ClO₄ 37.32, gef. ClO₄ 36.82), bildet fast rechteckige Tafeln von sehr lebhaften Polarisationsfarben, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen; 100 Tle. Wasser lösen bei 19° = 3.59 g.

Cholin-perchlorat = Oxyäthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH})(\text{CH}_3)_3\text{NO}_4\text{Cl}$, aus absolutem Alkohol umkrystal-

lisiert, sonst wasserhaltig, glänzende, fast rechteckige Platten, Auslöschung parallel den Diagonalen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° = 0.89 g. Entfärbt Permanganatlösung nicht.

Neurin-perchlorat = Vinyl-trimethyl-ammoniumperchlorat ($C_2H_5)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4H 54.17, gef. 54.20, 54.37), bildet sehr charakteristische knochenförmige, kurzprismatische Krystalle, kaum doppeltbrechend, meist wirbel- bis skelettartig an einander gewachsen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° = 5.764 g. Entfärbt Permanganatlösung sofort, wird von 30-prozentigem Hydroperoxyd gelöst und beim Einengen im Vakuum unverändert abgeschieden.

Betain-perchlorat = Trimethyl-glycinperchlorat, ($C_2H_5O_2)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4H 46.21, gef. ClO_4H 46.61), doppeltbrechende Platten, 100 ccm Lösung bei 19° = 17.73 g.

Bis auf das Betainperchlorat, in dem die Carboxylgruppe ihren Einfluß geltend macht, sind demnach die Perchlorate der quaternären Ammoniumbasen im Vergleich mit den nur teilweise alkylierten Salzen in Wasser wenig löslich.

Das Diphenyl-jodoniumperchlorat, lange, kugelig verfilzte, farblose, doppeltbrechende Nadeln, schließt sich den quaternären Ammoniumperchloraten an. 100 Tle. Wasser lösen bei 19.6° 0.624 g.

Die quaternäre Ammoniumgruppe $>N(CH_3)_3X$, enthalten Malachitgrün, Krystallviolett und Methylenblau. Ihre Perchlorate sind in Wasser so schwer löslich, daß nur auf colorimetrischem Wege eine annähernde Bestimmung ausgeführt werden konnte. Danach lösen 100 ccm Wasser von 15° ca. 0.007 g Malachitgrünperchlorat, 0.00014 g Krystallviolettperchlorat, 0.0007 g Methylenblauerperchlorat. Durch freie Überchlorsäure wird die Löslichkeit noch weiter herabgedrückt.

Die Salzgruppe des Fuchsin, NH_3X , enthält zwar noch Wasserstoff, entspricht aber, nach der Stärke der daraus hervorgehenden Base zu urteilen, den Salzen quaternärer Ammoniumbasen und nicht den Ammoniumsalzen. So ist auch das Fuchsin-perchlorat in Wasser schwer löslich: 100 ccm Wasser von 15° lösen ca. 0.28 g.

Dagegen sind die Perchlorate von Leukofuchsin, Leukomethylviolett und Leukomethylenblau leicht löslich.

Das Fuchsin-tetraperchlorat entsteht aus dem Monoperchlorat unter einer Mischung von 60-proz. Überchlorsäure und Äther als dunkelorange- bis kupferfarbenes Krystallpulver, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert wurde.

0.1485 Sbst. (nach Dumas): 0.0091 g N. — 0.2071 g Sbst. (nach der Sodaschmelze): 0.1691 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N_3, 4ClO_4H$. Ber. N 6.10, Cl 20.64.

Gef. » 6.14, » 20.22.

Zersetzung erfolgt erst gegen 300°. Wasser spaltet in freie Überchlorsäure und das Monoperchlorat.

Die quaternäre Diazoniumgruppe, $\overset{\text{N}:\text{N}}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}$, bildet, wie schon früher¹⁾ mitgeteilt wurde, ausgezeichnet kristallisierte, schwer lösliche Perchlorate. Neuerdings wurde gefunden, daß *p*-Phenylendiamin, Dimethyl-*p*-phenylendiamin, *p*-Amidoacetanilid, *m*-Phenylendiamin gleichfalls schwer lösliche Diazoniumperchlorate liefern, während von *o*-Phenylendiamin, *o*- und *p*-Amidophenol keine Krystalle erhalten wurden. Z. B. fallen aus einer eiskalten Lösung von 0.5 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat und 7 ccm 20-proz. Überchlorsäure in 25 ccm Wasser auf Zusatz von 0.5 g Natriumnitrit alsbald lange, blaßgelbe, doppelbrechende Nadeln in fast quantitativer Ausbeute nieder. An Explosivkraft übertrifft dieses Disdiazoniumperchlorat alle uns bekannten Stoffe.

Alkaloid-Perchlorate.

Sehr bedeutende Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Perchlorate der Alkaloide, doch ist es bei der komplizierten und zum Teil nur unvollkommen bekannten Konstitution dieser Stoffe vorerst nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen Struktur und Löslichkeit aufzufinden.

Nicht gefällt werden aus essigsaurer Lösung durch überschüssige 20-proz. Überchlorsäure: Chinin, Chinidin, Kairin, Thallin, Nicotin, Piperidin, Piperazin, Solanin.

Gefällt werden: Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Cocain, Antipyrin.

Cinchonin-perchlorat, Ci, 2ClO₄H, schräg abgeschnittene Prismen, bleibt bei 12° in Gegenwart von 6% freier Überchlorsäure nur zu 0.3 g auf 100 g Wasser gelöst.

Strychnin-perchlorat, St, 1ClO₄H, lange Nadeln, fällt bei 5° in Gegenwart von 2% freier Überchlorsäure fast vollkommen aus und löst sich auch in reinem Wasser von 15° pro 100 ccm nur zu ca. 0.22 g.

Brucin-perchlorat, Br, 1ClO₄H, Platten von rhombischem Umriß, bleibt bei 18° auf 100 ccm 2-proz. Überchlorsäure nur zu ca. 0.15 g gelöst.

Morphin-perchlorat, M, 1ClO₄H, seidenglänzende Nadeln, löst sich bei 15° in 100 ccm 4-proz. Überchlorsäure zu ca. 0.44 g.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3146 [1906].

Cocain-perchlorat, $\text{Co}, 1\text{ClO}_4\text{H}$, lange Nadeln, löst sich bei $+6^\circ$ in 100 ccm 8-proz. Überchlorsäure zu ca. 0.26 g.

Obwohl diese Bestimmungen nur annähernd genau sind, zeigen sie doch, daß die Überchlorsäure sich zur Abscheidung der genannten Alkaloide vorzüglich eignet.

II. Oxonium-perchlorate.

Zu den früher¹⁾ beschriebenen Oxonium-perchloraten sind nachzutragen:

Anisaldehyd-perchlorat krystallisiert aus der ätherischen Lösung von 3 ccm Anisaldehyd und 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd in fast farblosen Prismen oder Platten von rhombischem Umriß, die an der Luft fast augenblicklich zerfließen und der Zusammensetzung $2\text{Anisaldehyd}, 1\text{ClO}_4\text{H}$ entsprechen.

Ber. Cl 9.53. Gef. Cl 10.01.

Chrysochinon-perchlorat aus der Lösung von Chrysochinon in Tetrachloräthan mittels 70-proz. Überchlorsäure im Vakuum abgeschieden, bildet dunkelviolett gefärbte Prismen, die bei ca. 190° verpuffen.

0.1940 g Sbst.: 0.4314 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 0.1942 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 5.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2, \text{ClO}_4\text{H}$. Ber. C 60.83, H 3.07, Cl 9.91.
Gef. » 60.85, » 3.51, » 9.87.

Wasser spaltet sofort in freie Überchlorsäure und reines Chrysochinon vom Schmp. 237° .

Vom Anthrachinon und vom Anthranol konnte kein Perchlorat erhalten werden.

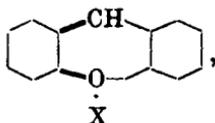
Benzhydrol gibt mit Überchlorsäure von 70 % sofort einen rötlichgelben Krystallbrei. Wir konnten aber dieses Perchlorat, das vermutlich dem Triphenylcarbinol-perchlorat entspricht, nicht isolieren, sondern erhielten nur den Benzhydroläther, $(\text{C}_{12}\text{H}_{11})_2\text{O}$, der durch Schmp. 109° und Analyse identifiziert wurde.

Phenyläther und Diphenylenoxyd verbinden sich nicht mit 70-proz. Überchlorsäure; fügt man aber zu den Mischungen unter Tetrachlorkohlenstoff Brom und engt dann im Vakuum ein, so krystallisieren die bromierten Äther mit einem Gehalt an Überchlorsäure aus, der annähernd den Formeln $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_2\text{O})_2, 1\text{ClO}_4\text{H}$ bzw. $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_2\text{O})_2, 1\text{ClO}_4\text{H}$ entspricht.

Durch Wasser werden die Krystalle gespalten, ohne daß Brom oder Bromwasserstoff frei wird.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4856 [1909]; 43, 178, 183 [1910].

Vom Xanthydrol als Pseudobase leiten sich nach A. Werner¹⁾ die Xanthoxoniumsalze,



ab, die aber nur in Form ihrer Doppelsalze mit Eisenchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid abgeschieden werden konnten. Als einfaches, gut krystallisiertes Salz erhielten wir das Xanthoxoniumperchlorat aus der ätherischen Lösung von 2 g Xanthydrol und 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure in Form von intensiv citronengelben Kryställchen, die gegen 235° sich zersetzen und in Tetrachloräthan mit gelber Farbe löslich sind.

0.2290 g Sbst.: 0.4671 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.3324 g Sbst., mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge titriert, verbrauchen 12.0 ccm.

C₁₈H₂₀O.ClO₄. Ber. C 55.61, H 3.21, Cl 12.67.

Gef. » 55.62, » 3.44, » 12.60.

Zwar erfolgt durch Wasser schließlich vollkommene Hydrolyse unter Abscheidung von reinem Xanthydrol, Schmp. 125°, aber gegen Luftfeuchtigkeit ist das Xanthoxoniumperchlorat ungleich beständiger, als das von K. A. Hofmann und A. Metzler früher²⁾ beschriebene hellgelbe Xanthonperchlorat. Die Salzgruppe des Xanthoxoniums mit tertiär gebundenem Sauerstoff, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{array}$, ist also beständiger als die des

sekundär gebundenen Sauerstoffs im Xanthonsalz. Die Affinität zum Wasser nimmt demnach wie bei den Ammoniumperchloraten so auch bei den Oxoniumperchloraten ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasserabspaltung austritt.

Das interessanteste Beispiel hierfür hat kürzlich³⁾ A. v. Baeyer aufgefunden. Das Perchlorat des Dimethyl-*p*-methoxy-pyroxoniums mit der Gruppe O.ClO₄ fällt in Gegenwart von wäßriger, 20-proz. Überchlorsäure sofort als Krystallbrei nieder, läßt sich unzersetzt aus heißem Holzgeist umkrystallisieren und reagiert mit Wasser zunächst neutral. Dagegen hat das Dimethylpyron-perchlorat eine so große Affinität zum Wasser, daß es von uns nicht krystallisiert, sondern nur als Sirup erhalten werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

²⁾ Diese Berichte 43, 178 [1910].

³⁾ Diese Berichte 43, 2841 [1910].