

Beim Vergleich der Versuche der beiden Reihen fallen die Deckengewichte auf. Bei den Versuchen mit den Ca-Salzen finden wir sämtliche Decken kräftig entwickelt, sie enthalten die Hauptmenge des abgetrennten kohlen-sauren Calciums und haben ein Trockengewicht von 1.5–3 g. Dagegen zeigen sämtliche Kulturen der Tabelle II (Alkalisalze) nur magere und schwach entwickelte Decken, deren Trockengewicht im allgemeinen 1 g nicht überschreitet. Diese Decken enthielten kein Carbonat inkrustiert, der Abbau der organischen Alkalisalze war in jedem Falle bei der Oxalsäure stehengeblieben.

Worin liegt nun dies unterschiedliche Verhalten begründet? Die Kulturbedingungen sind in beiden Versuchsreihen die gleichen. Ein modifizierender Einfluß der Acidität war nicht festzustellen: es war ohne Einfluß, ob das Kulturmedium sauer oder neutral war. Dagegen scheint aber das Kation von Einfluß zu sein; ist dasselbe 2-wertig, so geht die Verbrennung bis zum Endprodukt, der Kohlensäure; ist das Kation dagegen 1-wertig, so bleibt die Verbrennung bereits bei der Oxalsäure stehen.

Ob nun die Wertigkeit des Kations beim Abbau der organischen C-Quelle eine derart entscheidende Rolle spielt, muß noch durch gleichgestellte Versuche mit anderen Schimmelpilzen nachgeprüft werden. Sollten diese anderen Pilze nun durch das Kation nicht in derselben Weise beeinflußt werden, so zeigt sich *Aspergillus fumigatus* wieder einmal als ein „chemisches Rätsel“.

Aber eines geht aus den Versuchen deutlich hervor; die Annahme, daß der Zucker-Abbau zu Citronen- oder Fumarsäure über andere Säuren als Zwischenprodukte vor sich geht, findet keine Stütze. Sämtliche Säuren, einschließlich der Citronensäure und Fumarsäure, sind scheinbar Endprodukte, sie können aber alle weiter verbrannt werden. Ausschließliche Endprodukte sind nur (Oxalsäure und) Kohlensäure. Warum aber Gluconsäure, Citronensäure und Fumarsäure im Betriebs-Stoffwechsel der Pilze abgeschieden und mit Hilfe von Neutralisationsmitteln angehäuft werden können, kann bei unserer heutigen Kenntnis der Lebens-Bedingungen der Pilze noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

32. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: Pseudohalogene, XII.: 1) Über ihre Formulierung. 2) Trichlor- methyl-perchlorat¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1930.)

I. In einer Reihe von Abhandlungen wurde über die Halogen-Ähnlichkeit der cyan-haltigen Gruppen SCN, SeCN, OCN, C(CN)₃, N(CN)₂ berichtet. Es steht in dieser Linie noch aus der dem Cyanat-Rest isomere Knallsäure-Rest. Ihm wurde ein eingehendes Studium gewidmet, dessen Ergebnisse vor der Publikation stehen.

¹⁾ Zum Teil vorläufig mitgeteilt unter dem Namen Trichlor-perchlorat-methan: Naturwiss. 18, 530 [1930].

Die neue Aufgabe wendet sich rein anorganischen, einwertigen Resten zu, wie ClO_4 , BF_4 , MnO_4 , SO_3F , PF_6 , NO_3 , ClO_3 , NO_2 , deren Verwandtschaft mit den Halogenen von verschiedener Seite in der Bildung schwer löslicher Niederschläge mit Nitron und im Isomorphismus gewisser Salze zum Teil bereits wahrgenommen wurde. Es handelt sich bei diesen Resten durchweg um einwertige Anionen-Gruppen, gleich den Halogenen der Säure-, Salz- und Ester-Bildung zugänglich, und diese Übereinstimmung läßt die Befähigung der Bindung untereinander mutmaßen, sei es unter Bildung von Verbindungen des Typus Cl_2 , wie z. B. $(\text{SCN})_2$, $(\text{ClO}_4)_2$, sei es unter Mischhalogen-Bildung analog J.Cl , wie z. B. J.NCO , $\text{NO}_2\text{.F}$.

Dieser chemischen Ähnlichkeit muß eine solche in der Elektronen-Anordnung entsprechen. Da nun ein Halogen 7 Außen-elektronen besitzt und die typischen Halogen-Eigenschaften durch die Tendenz, ein Elektron zur Oktett-Vervollständigung aufzunehmen, verursacht sind, findet man bei allen angeführten Atomgruppen Halogen-Ähnlichkeit vor, weil nach dem Aufbau der möglichen Oktetts irgendeinem an der Gruppenbildung beteiligten Atom ein Elektronen-Septett verblieben ist, das gleicherweise bestrebt ist, ein Elektron aufzunehmen. Aus diesen Überlegungen heraus wurden als Pseudohalogene solche Atomgruppen präzisiert, deren Gesamt-Außen-elektronen-Zahl bei der Summation der einzelnen Atom-Außen-elektronen dem Typus $8n - 1$ genügt²⁾. Diesem Typus entsprechen die cyan-haltigen und die meisten der genannten, rein anorganischen Atomgruppen, nicht aber die hinzugezählten, sichtlich halogen-artigen Gruppen ClO_3 ($8 \times 3 + 1$) und NO_2 ($8 \times 2 + 1$). Um auch diese zu erfassen, wurden die Beziehungen zwischen der Zahl der Elektronen und der Zahl der Atome in den Pseudohalogenen umfassender formuliert. Bildet man in einer Atomgruppe die Summe aus den ursprünglichen Außen-elektronen der Atome und aus den Bindungs-elektronen, welche 2 Atomen gemeinsam sind, so ergibt sich bei elektrochemisch neutralen Atomgruppen der Wert $8n$ und bei jenen, welche Wasserstoff-Atome enthalten, der Ausdruck $8n + 2m$, wobei n die Anzahl der Atome bedeutet, die von Oktetten umgeben sind, m die Anzahl der Wasserstoff-Atome, von denen ja bekannt ist, daß sie Duplette bilden. Bei negativ 1-wertigen Resten mit der Tendenz zur Aufnahme eines Elektrons ist die so gebildete Elektronen-Summe um 1 kleiner als $8n$ bzw. $8n + 2m$. Für die „Pseudohalogene“ gilt also die Beziehung:

$$\sum \text{Außen-elektronen} + \sum \text{Bindungs-elektronen} = 8n [+ 2m] - 1.$$

Nun ist von solchen Atomgruppen nie eine regelmäßige Ähnlichkeit mit den Halogenen zu erwarten. Hinsichtlich des Permanganat-Restes z. B. ergaben unsere mit Silberpermanganat und den Halogenen erhaltenen Resultate, daß sein Herauspräparieren mißlingt, da die Gruppe als solche zu reaktionsfähig ist und ihre Eigen-zersetzlichkeit ($\text{MnO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{O}_2$) der Umsetzung der Gesamtgruppe vorausgeht; sie überdauert als Ganzes nicht den Isolierungsprozeß. Erwarten kann man aber von allen diesen Atomgruppen, daß sie befähigt sind, wenigstens einzelne Verbindungs-Typen zu bilden, die für Halogene charakteristisch sind.

²⁾ Birckenbach, Ztschr. angew. Chem. 43, 701 [1930].

Beispiele	ΣA	ΣB	n	m	$\Sigma A + \Sigma B = 8n + 2m - 1$
Nitril-Gruppe $\cdot \text{C} \equiv \text{N} :$	9	6	2	0	$9 + 6 = 8 \times 2 - 1$
Isonitril-Gruppe $:\text{C} \equiv \text{N} \cdot$					
Perchlorat-Rest $\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \cdot \text{O} \equiv \text{Cl} \equiv \text{O} \cdot \\ \cdot \text{O} \cdot \\ \cdot \text{O} \cdot \\ \cdot \end{array}$	31	8	5	0	$31 + 8 = 8 \times 5 - 1$
Nitrit-Rest $\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\ \cdot \text{O} \equiv \text{N} \equiv \text{O} \cdot \\ \cdot \text{O} \cdot \\ \cdot \end{array}$	17	6	3	0	$17 + 6 = 8 \times 3 - 1$
Acetat-Rest $\begin{array}{c} :\text{O}: \\ \text{H} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \text{H} \cdot \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \\ \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ \text{H} \end{array}$	23	14	4	3	$23 + 14 = 8 \times 4 + 2 \times 3 - 1$

2. Begonnen wurde mit dem Rest der Perchlorsäure. Auf große Ähnlichkeit mit den Halogenen deutet seine starke Elektronegativität hin, bisweilen dazu benutzt, noch die letzte Spur einer vorhandenen Basizität durch Salzbildung nachzuweisen³⁾. Seine Stabilität ist belegt durch die Darstellung einer ätherischen 0.1-n. Lösung von Chlortetroxyd durch Gomborg⁴⁾; von stärkeren ClO_4 -Lösungen allerdings wurde der Äther angegriffen. Sie bekundet sich ferner in der auffälligen Widerstandsfähigkeit der Gruppe gegenüber reduzierenden Mitteln.

Die Hoffnung, für die Umsetzung des Silberperchlorats mit den Halogenen ein ClO_4 -festes Lösungsmittel aufzufinden, erfüllte sich bislang nicht. Es zeigte sich vielmehr, daß das in vielen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Silberperchlorat allein oder in Gegenwart der Halogene mit fast allen organischen Lösungsmitteln mehr oder minder weitgehend reagiert. Selbst Tetrachlorkohlenstoff, in welchem Silberperchlorat bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich ist, kann mit ihm unter Bildung von Chlorsilber reagieren. Die Beobachtung schien des näheren Studiums wert.

Zunächst wurde festgestellt, daß reiner, im Vakuum destillierter Tetrachlorkohlenstoff und völlig wasser-freies Silberperchlorat mehrere Wochen in Berührung gelassen werden können, ohne daß ein chemischer Vorgang zwischen ihnen eintritt. Dies Verhalten änderte sich, wenn in das äquimolekulare Gemisch eine Spur Chlorwasserstoff gebracht wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zwar auch dann noch sehr gering, so daß der Betrag der Umsetzung erst nach 3–4 Wochen 50–70% des Silberperchlorats erreicht. Danach kommt die Reaktion fast ganz zum Stillstand, vielleicht durch die Ausbildung eines Überzuges von Chlorsilber auf dem

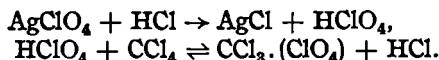
³⁾ E. Weitz u. H. W. Schwichten, B. 59, 1310 [1926], 60, 545 [1927].

⁴⁾ M. Gomborg, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 398 [1923].

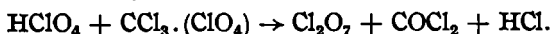
festen Silberperchlorat, wahrscheinlicher infolge der Entwicklung einer Gegenreaktion aus den entstandenen Stoffen. Andere zugesetzte Stoffe, wie Wasser und Jod, sind nicht imstande, die Reaktion auszulösen, selbst nicht nach 10 Tagen. Als Haupt-Reaktionsprodukt wurde eine eigenartige Trichlormethyl-perchlorat benannte⁶⁾ Substanz erhalten, deren Entstehung folgender Gleichung gemäß gedeutet werden muß:



Die treibende, die Reaktion bedingende Rolle des Chlorwasserstoffs besteht vermutlich darin, daß in Umsetzung mit Silberperchlorat freie Perchlorsäure entsteht, die immer wieder im Wechselspiel der beiden Gleichungen nachgeliefert wird und in Aktion tritt:



Neben dem Hauptprodukt finden sich noch Chlor und Phosgen vor, mit etwa gleichen, zu je 10% geschätzten Anteilen; Chlor vermutlich infolge eines Zerfalls von Trichlormethyl-perchlorat, Phosgen aller Voraussicht nach infolge Einwirkung eines weiteren Moleküls Perchlorsäure auf Trichlormethyl-perchlorat, eine Reaktion, welche neben Chlorwasserstoff Phosgen und Chlorheptoxyd liefert, das bei einem Versuch tatsächlich nachgewiesen werden konnte⁶⁾:



Aus dem mit Chlor, Phosgen und Tetrachlorkohlenstoff verunreinigten Rohprodukt läßt sich durch wiederholte fraktionierte Destillation, bei vorsichtigem Arbeiten, in einer auf -80° gekühlten Vorlage fast völlig reines Trichlormethyl-perchlorat gewinnen.

Es ist bei Zimmer-Temperatur eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei ungefähr -55° erstarrt. Der Sdp. liegt etwas oberhalb Zimmer-Temperatur. Im Dunkeln und bei tiefen Temperaturen ist es unbegrenzt haltbar; bei Zimmer-Temperatur und im Licht tritt allmählich Zersetzung ein, die bei $40-50^\circ$ lebhafter wird und bei höheren Temperaturen explosionsartig verläuft, wobei Chlor und auch, dem Geruch nach, Chlor-oxyde sich bilden. Mit fast allen Stoffen setzt sich die neue Verbindung sehr lebhaft um⁷⁾; mit organischen Substanzen, wie Alkohol, Benzol usw., reagiert sie meistens explosions-artig. Derartige Umsetzungen können aber durch intensive Kühlung und allmählichen Zusatz des Reaktions-Partners so weit gemildert werden, daß ihr Verlauf verfolgbar wird. Hier ist auch die Reaktion mit Hahn-Fetten zu erwähnen, die durch Trichlormethyl-perchlorat geschwärzt werden, so daß bei der fraktionierten Destillation ein Apparat ohne Schiffe und Hähne verwandt werden mußte. Mit Tetrachlorkohlenstoff ist es in jedem Verhältnis mischbar. Ebenso ist es in Äthylenbromid und in Phosphoroxychlorid löslich, jedoch sind die Lösungen nur kurz haltbar. Auch konz. Schwefelsäure nimmt Trichlormethyl-perchlorat auf, wahr-

⁶⁾ Auf Vorschlag von Hrn. Kollegen Stelzner.

⁶⁾ Vorländer u. v. Schilling, A. 310, 369 [1900], beobachteten die Entwicklung von Chlorwasserstoff, Phosgen u. a. aus einer Mischung von wasser-freier Perchlorsäure und Tetrachlorkohlenstoff.

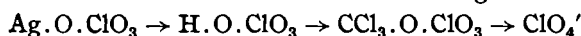
⁷⁾ Die nachgenannten Reaktionen, unternommen um ihre Brauchbarkeit zur Analyse des Körpers kennen zu lernen, sind noch nicht näher verfolgt.

scheinlich unter sofortiger Abspaltung von Perchlorsäure. Desgleichen wird mit Wasser in sofortiger Reaktion Perchlorsäure abhydrolysiert, wobei ein unangenehmer, zum Brechen reizender Geruch auftritt. Durch Titration der hierbei entstandenen Perchlorsäure wurde der ClO_4 -Gehalt der Substanz ermittelt.

In dieser Beziehung gleicht Trichlormethyl-perchlorat den von K. A. Hofmann⁸⁾ dargestellten, als sehr leicht verseifbar befundenen Estern der Perchlorsäure, und es liegt nahe, die neue Verbindung als Perchlorsäure-ester des Trichlormethyl-alkohols aufzufassen. Der bei der Verseifung auftretende, sehr unangenehme Geruch ist durch das entstandene Verseifungsprodukt hervorgerufen, voraussichtlich Trichlormethyl-alkohol, mit dessen Isolierung wir beschäftigt sind.

Wegen der großen Gefährlichkeit des Trichlormethyl-perchlorats, das wiederholt spontan aufs allerheftigste explodierte, wurde das Arbeiten mit größeren Mengen späterhin nicht mehr in Angriff genommen, und wir beschränkten uns auf geringere Substanzmengen. Deswegen lieferte die Fraktionierung kein 100-proz. Produkt, die größte Anreicherung betrug 95%. Aus diesem Grunde wiederum unterblieben Messungen physikalischer Daten der Substanz, und wir beschränkten uns auf die Analyse der neuen Verbindungen, wozu meistens nur die mittlere Fraktion benutzt wurde, mit einem Gehalt von 90–95%. Da bei dieser Fraktion die Allein-verunreinigung Tetrachlorkohlenstoff war, so darf bei der Analyse ein etwas größerer Gehalt an Chlor und ein Mindergehalt an ClO_4 bzw. Sauerstoff nicht verwundern.

Zum Schluß bringen wir nochmals die große Stabilität des ClO_4 -Restes zur Sprache, die besonders im Bilde der Reaktionsfolge:



augenfällig wird und in der ionogenen Bindung, d. h. bei vollständiger Aufnahme des Bindungs-elektrons und dadurch bedingter höchster Symmetrie, den Höhepunkt erreicht. Die Verseifung der Perchlorat-ester zum ClO_4 -Ion geht demgemäß rasch vor sich, und während die Ester und die wasser-freie Perchlorsäure zu explosivem Zerfall neigen, erweist sich der ClO_4 -Rest in den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit dem erst bei ca. 400° beginnenden Zerfall als sehr beständig; Silber-, Hydroxonium- und Ammonium-perchlorat mit den niederen Zerfalls-Temperaturen von 155–160°, 200° und 250° stellen keinen Ausnahmefall dar. Denn beim Silberperchlorat handelt es sich, wie Hantzsch⁹⁾ aus dessen großer Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und dessen Assoziation schließt, um ausgesprochene Ester-Bindung, und der frühe Zerfall der beiden anderen Salze findet seine Deutung durch die schon bei niedriger Temperatur eintretende Dissoziation in H_2O , bzw. NH_3 , und in wasser-freie Perchlorsäure.

Beschreibung der Versuche.

Silberperchlorat.

70-proz. Perchlorsäure (Merck) wurde unter Eiskühlung mit einem kleinen Überschuß von Silberoxyd neutralisiert. Die durch eine engporige Glasnutsche abgesaugte und auf dem Wasserbade eingegengte Lösung wurde im elektrischen Trockenschrank bei 110–120° zur Trockne eingedampft.

⁸⁾ Hofmann, v. Zedtwitz u. Wagner, B. 42, 4390 [1909].

⁹⁾ B. 60, 1939 [1927].

Das feingepulverte Salz wurde im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Eine gewogene Menge, in Wasser aufgelöst, läßt sich sehr scharf mit n_{10} -HCl potentiometrisch titrieren.

2.4530, 2.1935 g AgClO_4 : 118.17, 105.55 ccm n_{10} -HCl.
Ber. 118.31, 105.54 ccm.

Darstellung des Trichlormethyl-perchlorats.

Ein birnenförmiges Gefäß von ca. 50 ccm Inhalt, an dessen 6–8 mm weitem Hals ein seitliches, mit Zerschlagventil versehenes Ableitungsrohr angesetzt war, wurde mit 32 g Silberperchlorat und 15 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff beschickt. Nun wurden ungefähr 5 ccm sorgfältig getrockneter, gasförmiger Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur hinzugeleitet, so daß die Salzsäure zum Silberperchlorat in einem Molverhältnis 1:4000 stand. Nachdem das obere Ende des Halses capillar eingeschnürt und dann ein Chlorcalcium-Röhrchen angeschmolzen worden war, wurde das Gemisch unter gelegentlichem Umschütteln bei Temperaturen unter $+10^\circ$ sich selbst überlassen; bei höheren Temperaturen verflüchtigen sich die Reaktionsprodukte zu leicht. Nach 3–4 Wochen wurde zur Trennung des Reaktionsgemisches geschritten, das sich inzwischen zunehmend gelb gefärbt hatte; es wurde auf -80° gekühlt und das Reaktionsgefäß oben an der Capillare zugeschmolzen. Mit Hilfe seines seitlichen, mit Zerschlagventil versehenen Ansatzes konnte es ohne Schwierigkeit an ein $\frac{1}{2}$ m langes, 1 cm weites Glasrohr angeschmolzen werden, an dessen anderem Ende ein Hahn die Verbindung mit Manometer und Ölpumpe herzustellen erlaubte. Dieses Glasrohr hatte eine Reihe von Rechen-Ansätzen, an denen dünnwandige Kugeln von ungefähr 2 ccm Inhalt und zylindrische Gefäße von 20 ccm Inhalt, welche, wie das Darstellungsgefäß seitliche Ansätze mit Zerschlagventilen trugen, abwechselnd angeschmolzen waren. Der dem Reaktionsgefäß nächstliegende Ansatz trug nur ein einfaches zylindrisches Gefäß. Nachdem die ganze Apparatur trocken und luftleer gepumpt worden war, wurde durch einen magnetisch von außen bewegten Hammer (ein in ein Glasrohr eingeschmolzenes Weicheisen-Stäbchen) das Ventil geöffnet und das gesamte flüchtige Reaktionsprodukt in das zylindrische Gefäß überdestilliert. Diese, wie alle nachfolgenden Destillationen wurden ausgeführt, indem die Gefäße, welche das Destillat aufnehmen sollten, auf -80° gekühlt wurden. Um eine zu rasche Destillation hintanzuhalten, wurde auch das Gefäß mit der Hauptmenge auf Temperaturen zwischen 0° und -20° gehalten. Zunächst wurde das Reaktionsgefäß abgeschmolzen und aus dem Rückstand eine Probe entnommen, deren Gehalt an AgClO_4 und AgCl bestimmt wurde, um daraus die umgesetzte Menge Silberperchlorat zu erfahren. Dann wurde solange abdestilliert, bis die zurückbleibende Flüssigkeit farblos geworden war. Dieser Vorlauf, der aus Chlor, Phosgen und auch aus Trichlormethyl-perchlorat bestand, betrug $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ der Gesamtflüssigkeitsmenge im Reaktionsgefäß. Die Hauptmenge wurde dann abwechselnd in die Kugeln und in die größeren Gefäße fraktioniert, wobei die Kugeln jeweils zur Gehaltsbestimmung der Fraktionen dienten. Solche mit mehr als 80% Gehalt an Trichlormethyl-perchlorat wurden einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen, indem die Gefäße an die gleiche Apparatur wie das ursprüngliche Reaktionsgefäß angeschmolzen wurden. Nur trugen jetzt sämtliche Rechen-Ansätze Kugeln, in welche die Fraktionen

verteilt wurden. Während des Abschmelzens der Kugeln und Gefäße wurde sowohl das Destillat als auch das Destilliergefäß auf -80° gekühlt, da der Dampfdruck des Trichlormethyl-perchlorats bei gewöhnlicher Temperatur schon so beträchtlich ist, daß die im Gasraum vorhandene Menge genügt, um eine heftige Explosion der gesamten Menge herbeizuführen. Die nummerierten Kugeln wurden in Dewar-Gefäßen bei -80° im Dunkeln bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt.

Analyse des Trichlormethyl-perchlorats.

1. Bestimmung des ClO_4 -Gehaltes: Grundsätzlich ging der quantitative Bestimmung die qualitative Prüfung als Kalium- und Nitron-perchlorat voraus. Um den ClO_4 -Gehalt quantitativ zu erfassen, wurde anfänglich die gewaschene und gewogene Kugel in einen starkwandigen Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gebracht, der mit ca. 100 ccm Wasser beschickt war, und die Kugel durch einen heftigen Ruck des Kolbens zertrümmert¹⁰⁾. Da sich dabei im Kolben infolge der eingetretenen Reaktion dichte, weiße Nebel bildeten, die sich erst nach $1/4$ — $1/2$ Stde. nach Einstellen des Kolbens in Eis absorbieren ließen, wurde bei späteren Versuchen das Wasser durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt, wobei keine Nebelbildung auftrat. Nachdem dann zu der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 100 ccm Wasser hinzugefügt worden waren, konnte die gebildete Säure sofort mit $n/10$ -KOH titriert werden, da die Verseifung des Trichlormethyl-perchlorats zu Perchlorsäure sich rasch vollzieht. War der Umschlag einmal eingetreten, so konnte kein Rückschlag in das saure Gebiet mehr festgestellt werden, auch nicht nach mehrstündigem Stehen und häufigem Schütteln — ein Beweis für die Vollständigkeit der Verseifung. Wie einleitend vermerkt ist, diente diese Reaktion zur Gehaltsbestimmung von Trichlormethyl-perchlorat.

Da in den ersten Fraktionen immer Salzsäure vorhanden ist, wahrscheinlich von der Verseifung von Phosgen herrührend, wurde nach der Titration mit Lauge die Menge der Chlor-Ionen durch potentiometrische Titration mit $n/10$ -Silbernitrat erfaßt. Die Subtraktion der Chlor-Äquivalente von den Säure-Äquivalenten ergab dann den ClO_4 -Gehalt. Zur Kontrolle wurde bei allen Fraktionen in dieser Weise der Chlor-Gehalt bestimmt und, wenn nötig, in Abzug gebracht.

$$\begin{array}{r} 0.7140 \text{ g Sbst.: } 31.22 \text{ ccm } n/10\text{-KOH.} \\ \quad \quad \quad 0.22 \text{ ccm } n/10\text{-AgNO}_3. \\ \hline 3.100 \text{ Millimole } \text{ClO}_4 = 43.18\% \text{ } \text{ClO}_4. \\ \text{CCl}_3. (\text{ClO}_4). \text{ Ber. } \text{ClO}_4 45.66 = 94.6\%. \end{array}$$

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, Trichlormethyl-perchlorat über 95% hinaus anzureichern, da die starke Explosivität der Verbindung das Arbeiten mit großen Mengen verbietet und mit kleineren eine vollständige Fraktionierung unmöglich ist.

Daß das geschilderte Verfahren und die Differenz des Säure- und Chlor-Wertes zu dem wahren ClO_4 -Wert führt, bestätigt das folgende quantitative Verfahren: Von zwei benachbarten Fraktionen wurde die erste mit viel Alkohol bei tiefen Temperaturen umgesetzt und aus dem Reaktionsgemisch mit alkohol. Kaliumacetat-Lösung Kaliumperchlorat ausgefällt, abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, getrocknet und gewogen. In

¹⁰⁾ Über die Wägung des Kugel-Inhalts vergl. Birckenbach u. Linhard, B. 63, 2536 [1930].

der zweiten Fraktion wurde der ClO_4 -Gehalt nach der erstbeschriebenen Methode analysiert.

1. Fraktion: 0.7829 g Sbst.: 0.4525 g $\text{KClO}_4 = 41.49\% \text{ClO}_4$.

2. Fraktion: 0.8945 g Sbst.: 3.755 Millimole $\text{HClO}_4 = 41.75\% \text{ClO}_4$.

2. Bestimmung des Cl-Gehaltes: Beabsichtigt ist die Erfassung des Gesamt-Chlors des Trichlormethyl-perchlorats und zugleich des Chlors des beigemengten Tetrachlorkohlenstoffs. Es wurde die Methode nach Baubigny und Chavanne¹¹⁾ erprobt: Oxydation der Substanz durch Bichromat-Schwefelsäure, Auffangen des entstandenen Chromylchlorids in alkalischer Sulfid-Lösung und Bestimmung des Chlors durch potentiometrische Titration mit $n/10$ -Silbernitrat. Die Bestimmung wurde in einem kleineren, starkbodigen Erlenmeyer-Kolben mit aufgeschliffenem Waschflaschenkopf vorgenommen, dessen Einleitungsrohr bis 1 cm vom Boden des Kölbchens reichte; darin befanden sich 100 ccm Bichromat-Schwefelsäure, in denen die Kugel mit der Fraktion mittels Glasstabes zerdrückt wurde. Das seitliche Ableitungsrohr war mit einer mit alkalischer Sulfid-Lösung beschickten Absorptions-Vorlage verbunden. Nach 1-stdg. Erhitzen bei 150° wurde alles Chlor mit Stickstoff in die Vorlage übergespült. Jedoch schon die Resultate der ersten Versuche zeigten deutlich, daß die Methode in dieser einfachen Form nicht benutzt werden kann. Der den Fraktionen noch anhaftende Tetrachlorkohlenstoff, wie der durch Reaktion der Schwefelsäure mit Trichlormethyl-perchlorat neu gebildete, wird von Bichromat-Schwefelsäure nicht angegriffen und geht beim Erhitzen als solcher flüchtig, so daß die Hauptmenge des Chlors der Bestimmung entgeht. Um diesen Tetrachlorkohlenstoff zu erfassen, wurde der Vorlage ein ungefähr 1 cm breites und 10 cm langes Quarzrohr vorgeschaltet, das mit Platin-Asbest gefüllt und auf Rotglut erhitzt wurde. Ferner kam an Stelle des langsamen Stickstoffstromes ein etwas lebhafterer Sauerstoffstrom zur Verwendung. Diese Methode der Verbrennung am Platin-Kontakt führte zu über 60% Chlor und ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß auch das Chlor des Perchlorat-Restes mitbestimmt wurde.

Zur näheren Prüfung wurde eine Reihe von Versuchen mit Kaliumperchlorat ausgeführt; sie ergaben, daß zur quantitativen Bestimmung des Chlors aus dem Perchlorat-Rest die Erhitzungs-Temperatur auf 190° und die Erhitzungs-Dauer auf 2 Stdn. zu erhöhen ist.

0.3916 g KClO_4 verbrauchten 28.39 ccm $n/10$ - AgNO_3 ; ber. 28.26 ccm.

Für die Analyse des Trichlormethyl-perchlorats mußte außerdem an Stelle von Kaliumbichromat Kaliumpersulfat als Oxydationsmittel angewandt werden, da sich andernfalls bei 190 – 200° wasser-unlösliche Sulfochromite bildeten, die das Auswaschen der Glasscherben fast unmöglich machten. Analysen, nach diesen neuen Bedingungen ausgeführt, ergaben etwas höhere als die berechneten Werte für den Chlorgehalt von Trichlormethyl-perchlorat, hervorgerufen durch den Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff.

0.6010 g Sbst. in der Kugel: 114.70 ccm $n/10$ - $\text{AgNO}_3 = 67.66\% \text{Cl}$.

Ein Gemisch von 95 % $\text{CCl}_3 \cdot (\text{ClO}_4)$ und 5 % CCl_4 ergibt Gesamt-Chlor ber.: 66.46 %.

Von der Gesamtheit des Chlors war stets nur ein winziger Bruchteil (0.1–0.2%) mit Wasser verseifbar, wie sich bei den Bestimmungen des Perchlorat-Restes zeigte. Auch Versuche mit alkohol. KOH ergaben das gleiche Resultat.

¹¹⁾ Chem.-Ztg. 1908, 555.

3. Bestimmung des C-Gehaltes: Die Kugel wurde unter Bichromat-Schwefelsäure zerdrückt, der Kohlenstoff des Trichlormethyl-perchlorats zu CO_2 oxydiert und das entweichende Gas durch ein halb mit Kupferoxyd, halb mit Bleichromat gefülltes, glühendes Verbrennungsrohr geleitet und im Kaliapparat gewogen.

1.4560 g Sbst.: 0.2676 g CO_2 . — $\text{CCl}_3(\text{ClO}_4)$. Ber. C 5.51. Gef. C 5.01.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen.

Bei allen Messungen wurde besonders auf Fernhaltung von Feuchtigkeit geachtet, um Hydrolyse und dadurch zu niedrige Molekulargewichte zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wurde in den oberen Teil des Beckmann-Apparates getrockneter Stickstoff eingeleitet, der durch die Rührer-Führung austrat. Nachdem das Lösungsmittel eingewogen war, wurde die Kugel mit Hilfe eines Glasstabes zerdrückt und die Flüssigkeit gut durchgerührt.

Als erstes Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff erprobt, der zwei Vorteile versprach, den einen, daß die Verunreinigung des Trichlormethyl-perchlorats mit Tetrachlorkohlenstoff auf das Resultat dann weniger Einfluß gewinnen kann, den anderen, daß die tiefe Erstarrungs-Temperatur eine Verflüchtigung von Substanz verhindert. Wie aber die mit einer ungefähr 80-proz. Probe erhaltenen, das berechnete Molekulargewicht um das Dreifache übersteigenden Werte erkennen ließen, trat in diesem Lösungsmittel Assoziation ein.

Versuche im frisch destillierten Phosphoroxychlorid und Äthylenbromid ergaben wohl Werte, welche den errechneten nahekommen, aber ihre Bedeutung ist nicht allzu groß. Die auftretenden Färbungen erbrachten die Anzeigen dafür, daß Reaktionen des Trichlormethyl-perchlorats mit diesen Lösungsmitteln vorliegen. Demgemäß zeigten sich die gefundenen Werte abhängig vom Zusatz weiteren Lösungsmittels.

	g Sbst.	g Lös.-Mittel	Δ T	Ber. Mol.-Gew.	Gef. Mol.-Gew.
CCl_4	0.9762	31.88	1.545	200	591
	0.8718	23.91	1.758		608
POCl_3	0.7405	26.00	1.145	200	174
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	0.9641	23.78	2.611	205	183
	0.9641	34.67	1.864		178
	0.9641	45.56	1.411		177
	0.2301	18.95	0.791	202	181
	0.2301	29.84	0.483		188

Übersicht und Diskussion des Analysen-Befundes.

	Gef.	Ber. für $\text{CCl}_3(\text{ClO}_4)$	Ber. 90% $\text{CCl}_3(\text{ClO}_4)$ + 10% CCl_4
C	5.01	5.51	5.74
Cl	67.66	65.11	67.82
O	27.78	29.38	26.44
	100.46	100.00	100.00

Daß die Summe größer ist als 100, obgleich der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, erklärt der Umstand, daß die Chlor-Bestimmung mit einer ungefähr 90-proz., die Sauerstoff-Bestimmung mit einer 95-proz. Fraktion ausgeführt wurde.

Wenn auch den gefundenen Molekulargewichten von 175–190 (200) keine entscheidende Bedeutung zugesprochen werden kann, so lassen sie doch einige Schlüsse zu. Die gefundenen Werte liegen erheblich über den Werten von monomerer Perchlorsäure (100.4), Phosgen (98.9) und Tetrachlorkohlenstoff (153.8), sind aber in der Größenordnung von Chlorheptoxyd (182.9), dimerer Perchlorsäure (200.8), nach Hantzsch (l. c.) die wahrscheinlichste Form der wasser-freien Säure, und von Chlortetroxyd (198.8), dessen Entstehung durch Einwirkung von Chlor auf Silberperchlorat verständlich wäre. Um die Anwesenheit dieser Stoffe nachzuweisen, wurde eine Lösung der Substanz in Tetrachlorkohlenstoff mit Zinkstaub unter Feuchtigkeits-Ausschluß zusammengebracht und geschüttelt. Da auch nach längerer Zeit — bei einem Versuche 10 Tage — und selbst bei höherer Temperatur (60–70°) keine Zinksalz-Bildung nachzuweisen war, vielmehr das gesamte Zink unverändert wieder erhalten wurde, so war die Gegenwart von Perchlorsäure und hohen Chloroxyden äußerst unwahrscheinlich, umso mehr, als doch Gombert (l. c.) unter ähnlichen Bedingungen eine Einwirkung von Chlortetroxyd und Perchlorsäure auf Zink (in Stangenform) feststellen konnte, während Äthyl-perchlorat, analog unserem Trichlormethyl-perchlorat, als Ester keinerlei Einwirkung auf Zink zeigte. Zieht man noch in Betracht, daß die gefundenen Molekulargewichte infolge eingetretener Umsetzung mit dem Lösungsmittel sicher zu niedrig gefunden wurden, so können sie immerhin als eine gewisse Bestätigung des analytischen Befundes herangezogen werden.

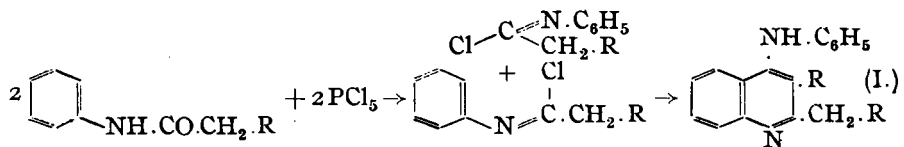
Die Molekulargewichts-Bestimmungen und auch die Analyse lassen schließlich noch die Möglichkeit offen, daß es sich um Gemische mehrfach mit dem Perchlorat-Rest substituierter Verbindungen, wie z. B. $\text{CCl}_2(\text{ClO}_4)_2$ usw., und Tetrachlorkohlenstoff handelt. Dagegen aber spricht die Tatsache, daß nie Fraktionen gewonnen wurden, welche mehr ClO_4 enthielten, als wie dem Trichlormethyl-perchlorat eigen ist. Außerdem konnten beim Verseifen weder Phosgen, noch Kohlensäure nachgewiesen werden, welche sich im Falle mehrfacher Substitution hätten bilden müssen.

33. Julius v. Braun, Albrecht Heymons und Gottfried Manz: Synthese von Chinolin-Verbindungen aus Arylamiden von Carbonsäuren (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1930.)

Die überraschend glatte Bildung von Chinolin-Derivaten aus Arylamiden nicht-aromatischer Carbonsäuren, die nach der Gleichung:



erfolgt, wurde in der ersten Mitteilung¹⁾ am Beispiel einer Anzahl von Amiden beschrieben, die aus Anilin und mehreren substituierten Anilinen auf der

¹⁾ B. 63, 3191 [1930].