

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik

Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen

Meyer, Hans

1933

Einleitung

Einleitung.

In dem vorliegenden Buche sind fast durchgängig nur solche Reaktionen behandelt worden, die für die einzelnen Substanzen spezifisch oder zum mindesten charakteristisch sind.

Bezüglich allgemeiner Reaktionen, Darstellung von Derivaten u. dgl. sei auf des Verfassers „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen“, 5. Auflage, Berlin: Julius Springer 1931, verwiesen; Analoges gilt von den quantitativen Bestimmungsmethoden.

Ergänzend sei Folgendes der Beachtung empfohlen:

*Identifikation von aliphatischen Monohalogenverbindungen mittels 3-Nitrophthalimid*¹. 100 g 3-Nitrophthalsäure, 100 g Ammoniumcarbonat und 220 ccm 95proz. Essigsäure werden bis zur Bildung einer homogenen Lösung erwärmt, dann 180 ccm abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ccm Wasser gegossen, das ausgefallene Imid in 300 ccm Wasser eingerührt und verd. Sodalösung zugegeben, bis Lackmuspapier sich blau färbt. Man krystallisiert aus Aceton um. Glänzende, gelbe Schuppen, *F.* 216°.

In 20 g 3-Nitrophthalimid in 200 ccm Aceton werden 6 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol eingerührt. Das Kaliumsalz fällt sofort aus. Man trocknet bei 105°.

10 g 3-Nitrophthalimidkalium werden mit 8—10 ccm des Halogenderivats langsam auf 120—200° erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist (mindestens 10 Stunden). Die erstarrte Masse wird mit 50 ccm Wasser ausgekocht, der Rückstand mit 50—100 ccm Alkohol extrahiert und die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle aus Schwefelkohlenstoff (evtl. Alkohol oder Eisessig) umkrystallisiert, wobei, wenn nötig, Tierkohle angewendet wird. Vom 3-Nitrophthalimid unterscheiden sich die Derivate durch ihre leichte Löslichkeit in Benzol.

*Bromdampfmethod*e von ROSSMANN² zur Bestimmung von Substanzen mit Doppelbindung. Auf gewogene, kantengeschliffene Glasplatten 2 × 7,5 cm wird etwa 1 mg Substanz möglichst gleichmäßig aufgerieben. Bei der Halbmikromethode, die genauer ist (2%), verwendet man Platten 9 × 12 cm und etwa 10 mg Substanz.

Man verwendet einen nicht tubulierten Exsiccator, den man durch vorheriges Hineinstellen eines mit Brom beschickten Gefäßes mit Bromdampf erfüllt hat. Knapp vor dem Einbringen der Substanz wird dieses Gefäß aus dem Exsiccator entfernt. Man arbeitet bei vollkommenem Abschluß von Licht. Nach 1/2 Stunde läßt man die Platten 5 Minuten an der Luft liegen und bringt dann im Vakuum über Ätzkali, oder bei 105° unter normalem Druck, in kurzer Zeit zur Gewichtskonstanz.

$$\text{Doppelbindungszahl} = \frac{\text{Bromaufnahme} \times \text{Mol.-Gew.}}{\text{Einwage} \times 159,8}$$

Prüfung auf Vollständigkeit der Anlagerung kann durch erneutes Bromieren erreicht werden.

¹ SAH, MA: B. 65, 1630 (1932).

² ROSSMANN: B. 65, 1848 (1932).

3, 5-Dinitrobenzoesäureester der Alkohole¹. Man arbeitet am besten nach der Pyridinmethode. Nebenher entstandenes Dinitrobenzoesäureanhydrid, *F.* 219 bis 221° (aus Toluol), ist in Äther praktisch unlöslich und kann daher leicht entfernt werden.

Zur Herstellung der α -Naphthylaminverbindungen $RO \cdot COC_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_7NH_2$ löst man den Ester in möglichst wenig Äther und fällt kalt mit großem Überschuß an α -Naphthylamin in wenig 80proz. Alkohol. Die ausfallende Verbindung wird sofort mit 80proz. Alkohol und Wasser gewaschen, aus Ligroin oder Ligroin-Toluol umkrystallisiert.

Anthrachinon- β -carbonsäureester². Einige Tropfen des zu charakterisieren den Alkohols, der möglichst trocken sein soll, werden mit der Lösung von reinem Anthrachinon- β -carbonsäurechlorid in abs. Benzol versetzt, mit abs. Äther verdünnt und trockenes Pyridin im Überschuß zugegeben. Man läßt verschlossen längere Zeit stehen oder erhitzt (in welchem Fall kein Äther vorhanden sein soll) kurze Zeit zum Sieden. Man filtriert, wäscht mit Äther nach, schüttelt das Filtrat gründlich mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert evtl. nochmals und schüttelt kurz mit 1 ccm 50proz. Kalilauge. Die abgegossene Lösung wird mit 1 ccm frischer Lauge 15 Minuten energisch auf der Maschine geschüttelt, dekantiert, filtriert und die Lösungsmittel abdestilliert. Der erstarrte Rückstand wird durch Erhitzen im Vakuum getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert.

p-Nitrobenzylester³. *p*-Nitrobenzylbromid [nach WACHENDORF: *A.* 185, 271 (1877)] aus *p*-Nitrotoluol durch mehrstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge Brom auf 125—130° im Einschlußrohr. Aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Feine, farblose Nadeln, *F.* 99°. 1 g Reagens wird in 15 ccm siedendem 63proz. Alkohol gelöst und die berechnete Menge des Natriumsalzes der zu untersuchenden Säure zugegeben und gekocht. Einbasische Säuren werden 1 Stunde, zweibasische 2 Stunden, dreibasische 3 Stunden gekocht. Man läßt erkalten und fällt, wenn nötig, mit Wasser. Man krystallisiert aus verd. Alkohol um.

p-Nitrobenzylphthalsäureester⁴ $C_2H_4 \begin{matrix} \swarrow COOR \\ \searrow COOCH_2 \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Etwa 1 g Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters wird mit 5 ccm Wasser und 10 ccm 95proz. Alkohol versetzt und mit 1 g *p*-Nitrobenzylbromid, *F.* 99° (aus verd. Alkohol), 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser und krystallisiert aus verd. Alkohol um.

p-Nitrobenzoesäureester stellt man nach HENSTOCK⁵ am besten folgendermaßen dar: Die Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd und 1 g Natriumacetat (mit 3 H₂O) in der wässrigen Lösung des zu untersuchenden Alkohols wird bei -15° mit Nitrobenzoylchlorid geschüttelt, das in Mengen von ca. 1 g zugesetzt wird. Schließlich wird mit Wasser verdünnt, geschüttelt und bis zur Klärung stengelassen.

Phenacylester⁶. Zu 20 g Acetophenon, gelöst in 30 g Eisessig, fügt man langsam und unter stetem Schütteln 28 g Brom. Zum Schluß der Operation setzt man die Flasche auf einige Minuten in heißes Wasser. Man kühlt ab, gießt in Eiswasser und saugt nach 1 Stunde ab. Phenacylbromid fast farblose Krystalle, *F.* 50°. Darstellung der Ester wie weiter unten angegeben. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

p-Chlor(Brom, Jod)phenacylbromid⁷. Darstellung. 112 g Chlorbenzol (157 g Brombenzol, 204 g Jodbenzol), 85 g Acetylchlorid, 150 g Aluminiumchlorid und

¹ REICHSTEIN: *Hel.* 9, 799 (1926).

³ REID: *Am. soc.* 39, 126 (1917).

⁵ HENSTOCK: *Soc.* 1933, 216.

⁷ JUDEFIND, REID: *Am. soc.* 42, 1044 (1920).

² REICHSTEIN: *Hel.* 9, 805 (1926).

⁴ REID: *Am. soc.* 39, 1250 (1917).

⁶ RATHER, REID: *Am. soc.* 41, 75 (1919).

250 g Schwefelkohlenstoff werden angewendet. Chlorbenzol, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff werden am Rückflußkühler innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde mit dem Acetylchlorid versetzt. Zum Einleiten der Reaktion taucht man das Gefäß kurze Zeit in warmes Wasser, später kühlt man nach Bedarf. Wenn die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wird durch Eisstückchen zersetzt, das abgeschiedene Öl im Vakuum, dann bei gewöhnlichem Druck (bei 230—240°) destilliert. Das so erhaltene p-Chloracetophenon wird in der doppelten Menge Eisessig gelöst, langsam 1 Mol Brom eingetragen, nach Beendigung der Reaktion auf 0° abgekühlt, die Ausscheidung zentrifugiert und aus möglichst wenig 95proz. Alkohol unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Feine, farblose Krystalle, *F.* 96,5°.

p-Bromacetophenon *F.* 51°, p-Bromacetyl bromid feine, farblose Krystalle (3mal aus Alkohol), *F.* 109,7°.

p-Jodacetophenon feine, gelbe Krystalle, *F.* 83,5° (aus 95proz. Alkohol).

p-Jodphenacylbromid schwach gelbe, feine Krystalle, *F.* 113,5° (aus Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther oder Benzol).

Darstellung der Ester. 0,5—1 g des Reagens wird mit der berechneten Menge des Natrium- oder Kaliumsalzes, das in Wasser gelöst ist, und mit 10 ccm 95proz. Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt; einbasische Säuren 1 Stunde, zweibasische 2 Stunden, dreibasische 3 Stunden lang. Man bewirkt Ausscheidung des Reaktionsprodukts durch Abkühlen (evtl. auf 0°).

*Allophanate*¹. Man erhitzt Cyansäure in einem Verbrennungsrohr in sehr langsamem Kohlendioxydstrom von vorn nach rückwärts zur dunklen Rotglut. Das vordere Ende des Rohres taucht in den Alkohol, der gut gekühlt ist. Es tritt Erhitzung und meist plötzliche Krystallisation ein. Nach dem Erkalten verreibt man mit trockenem Äther. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Äther, trocknet und krystallisiert aus abs. Alkohol, Benzol oder Aceton um.

*β-Anthrachinonylisocyanat*². Darstellung. β-Aminoanthrachinon wird mit in Toluol gelöstem Phosgen im Rohr 4 Stunden auf 99—102° erhitzt, wiederholt mit siedendem Toluol extrahiert und die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß erkalten gelassen. Das eingeeengte Filtrat liefert gelbe Krystalle, *F.* 163—165,5°. Zur Darstellung der Urethane kocht man den betr. Alkohol mit dem Reagens in siedendem Xylol einige Minuten.

*4'-Joddiphenyl-(4)-isocyanat*². Darstellung. 70 g 4'-Jod-4-aminodiphenyl [GELMO: B. 39, 4176 (1906)] werden unter Feuchtigkeitsabschluß in 1200 g heißem Toluol gelöst, rasch abgekühlt, in die Suspension unter Kühlung 1350 g Phosgen geleitet. Dann wird innerhalb einer Stunde auf 90° gebracht, 2 Stunden gekocht, im Vakuum auf 100 ccm eingeeengt. Hellgelbe Krystalle, *F.* 100—101°. Man hebt das Präparat im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd auf. Darstellung der Urethane wie oben.

*Bestimmung von Alkoholen durch Acetylierung*³. *M.* 332.

10 ccm der Probe werden mit dem gleichen Volumen chlorfreien Essigsäureanhydrids und etwa 2 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten unter wiederholtem Schütteln $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann im Scheidetrichter mit Kochsalzlösung neutral gewaschen. Das acetylierte Produkt wird mit wasserfreiem Natriumsulfat ge-

¹ BÉHAL: C. r. 168, 945 (1919) — Bull. (4) 25, 475 (1919).

² KAWAI: Sc. pap. inst. phys. ch. res. Tokyo 13, 260 (1930).

³ Schimmel 1894 II, 65. — WOLFF: Ch. Umsch. 29, 2 (1922). — Gildemeister, Hoffmann I, 724 (1928). Durch Anwendung butylalkoholischer [PARDEE, HASCHE, REID: Ind. eng. ch. 12, 481 (1920) — Schimmel 1920, 95] oder besonders benzylalkoholischer [SLACK: Chemist Druggist 87, 673 (1915)] Lauge kann die Verseifungszeit sehr abgekürzt werden.

trocknet und 1,5—2 g mit 20—30 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Kalilauge durch einstündiges Kochen verseift.

$$\% \text{ Alkohol} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot (s - a \cdot 0,021)},$$

m = Mol.-Gew. des Alkohols, a = verbrauchte ccm $\frac{1}{2}$ -Lauge, s = Acetylprodukt in g.

p-[Diphenyl]urethane, *p*-Xenylurethane. Darstellung von *p*-Xenylisocyanat¹. Diphenyl wird in Eisessig mit Salpetersäure 1,5 nitriert und mit Eisenfeile und verdünnter Salzsäure zu *p*-Aminodiphenyl, *F.* 50—52°, reduziert². 60 g Xenylamin werden in 1500 ccm warmem Toluol gelöst, Phosgen eingeleitet, gleichzeitig erwärmt, bis nach 2 Stunden der Siedepunkt erreicht ist und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung weitergekocht. Dann wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin (40—60°) umkrystallisiert. Xenylisocyanat *F.* 56°, *Kp.* 283° (u. Zers.).

Darstellung der Urethane. Die hydroxylhaltige Substanz wird mit einem geringen Überschuß des Reagens 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das entstandene Urethan wird aus Alkohol, Benzol oder Benzol-Ligroin umkrystallisiert und von unlöslichem symm. Di-*p*-xenylharnstoff, *F.* 312°, getrennt.

p-Nitrophenylurethane³. 500 ccm Äthylacetat werden in einem 5-Liter-Kolben mit Phosgen gesättigt und eine Lösung von 150 g *p*-Nitroanilin in 1500 ccm Äthylacetat innerhalb $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden eingetropt, wobei man, wenn nötig, erwärmt, um größere Abscheidung von *p*-Nitroanilinchlorhydrat zu verhindern. Ein steter Strom von Phosgen wird durch die Flüssigkeit geleitet, zum Schluß wird schwach gekocht. Nach Beendigung des Eintropfens der Nitroanilinlösung läßt man noch 5 Minuten Phosgen durchstreichen, destilliert dann das Äthylacetat ab, kocht den Rückstand mit 800 ccm Kohlenstofftetrachlorid, filtriert, destilliert $\frac{2}{3}$ des Tetrachlorkohlenstoffs ab. Das *p*-Nitrophenylcarbamylochlorid wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, wobei es in das Isocyanat übergeht⁴. Lichtgelbe Nadeln, *F.* 57°. Zur Darstellung der Urethane versetzt man die benzolische Lösung des Reagens mit einem kleinen Überschuß des betr. Alkohols. Die Reaktion pflegt nach 5 Minuten beendet zu sein. Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle mit Tetrachlorkohlenstoff gekocht, filtriert und stark konzentriert.

p-Phenylphenacylester⁵. Darstellung von *p*-Phenylacetophenon. 120 g Diphenyl, 236 g Aluminiumchlorid und 700 ccm trockner Schwefelkohlenstoff werden unter Rühren zum schwachen Sieden erhitzt, 85 g Essigsäureanhydrid innerhalb einer Stunde eingetropt und 1 Stunde weitergekocht. Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen und Salzsäure zugefügt. Die gut gewaschene und getrocknete Ausscheidung und der Rückstand von der Schwefelkohlenstofflösung werden bei 18 mm destilliert. *Kp.* 195—210°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol *F.* 120—121°. *p*-Phenylphenacylbromid. 36 g Phenylacetophenon werden in 200 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst und dann möglichst weit abgekühlt, ohne daß Krystallisation eintritt. 29,4 g Brom werden langsam zugesetzt. Die Temperatur darf nicht 45° überschreiten. Nach 2 Stunden wird mit Eis-Kochsalz gekühlt, filtriert, mit etwas kaltem Eisessig und zweimal mit je 50 ccm kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisiert aus 95proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. *F.* 125,5°.

¹ MORGAN, PETTET: Soc. **1931**, 1124.

² MORGAN, WALLS: Soc. Ind. **49**, 15 (1930).

³ SHRINER, COX: Am. soc. **53**, 1601, 3186 (1931).

⁴ VAN HOOGSTRATEN: Diss. Leiden 1931 — Rec. **51**, 418 (1932).

⁵ DRAKE, BRONITSKY: Am. soc. **52**, 3718 (1930).

Darstellung der Ester. 0,005 Mol der Säure und 5 ccm Wasser werden mit 0,0025 Mol Soda versetzt. Die Lösung muß gegen Lackmus schwach sauer sein. (evtl. noch etwas Säure zufügen). Man setzt 10 ccm Alkohol und evtl. noch so viel Wasser zu, daß die Lösung klar bleibt, und kocht mit 0,005 Mol des Reagens $\frac{1}{2}$ —3 Stunden am Rückflußkühler. Wenn sich der Ester beim Erkalten nicht abscheidet, wird die Lösung eingeeengt.

*Oxydation von aliphatischen Alkoholen zu Aldehyden (Ketonen)*¹. Man benutzt die BECKMANNsche Mischung (M. 243): 1 ccm Alkohol wird mit 2—8 Tropfen des Reagens kurze Zeit zum Sieden erhitzt, abgekühlt und bis zur Klärung der oberen Schicht stehengelassen oder zentrifugiert. In ein kleines Reagensrohr werden einige Körnchen o-Nitrobenzaldehyd und ein Teil der aldehyd- (keton-) haltigen Flüssigkeit sowie die 2—3fache Menge 2n-Natronlauge gegeben. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute. Teils schon beim Schütteln, teils beim Stehenlassen werden folgende Färbungen sichtbar:

Methylalkohol. Grüne, beständige Färbung.

Äthylalkohol. Grün, dann langsam gelb, braungelb, braunrot.

Isopropylalkohol. Grün, dann langsam gelb, braunrot. Es bilden sich in der Flüssigkeit, die allmählich wieder gelb werden kann, blaue Flocken.

n-Propylalkohol. Schnell über violett zu weinrot. Es bilden sich 2 Schichten. Obere schwarzrot, langsam heller werdend, schließlich rot. Untere rotbraun.

Isobutylalkohol. 2 Schichten. Lange Zeit farblos. Nach vielen Stunden obere gelbgrün, untere orange gelb.

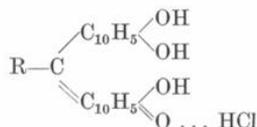
n-Butylalkohol. Färbt sich erst nach wiederholtem Schütteln. Obere Schicht rot, untere violett bis stahlblau, allmählich verblassend.

Isoamylalkohol. Wie Isobutylalkohol.

Oxydation der Alkohole mit Wasserstoffsperoxyd, Chinhydroneisen und Eisentannat: STOECKLIN: C. r. **150**, 143 (1910).

Ein ausgezeichnetes *Aldehydreagens* von allgemeiner Anwendbarkeit hat RAUDNITZ² im *1,4-Dioxynaphthalin* aufgefunden. Das Reagens muß sorgfältig gereinigt werden, muß namentlich beim Erwärmen mit Eisessig bei Gegenwart konz. Salzsäure farblos bleiben, oder nur ganz schwache Rosafärbung zeigen.

Einige Milligramme Dioxynaphthalin werden in 2 ccm reinem Eisessig gelöst. Mit geringen Aldehydmengen tritt, oft schon in der Kälte, sicher nach kurzem Erwärmen intensive Rot- bis Rotviolett färbung ein, infolge Entstehung eines Triphenylmethanfarbstoffs:



Das Verfahren wurde bei aliphatischen (auch hochmolekularen³), aromatischen und Pyridinaldehyden⁴ sowie auch Dialdehyden⁵ erprobt.

*Mikrochemischer Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone*⁶. Man verwendet oben platt abgeschnittene und etwas plangeschliffene Mikrobecherchen aus Jenaer Glas, 10—25 mm hoch, lichte Weite 10—15 mm. Die verwendeten Flüssigkeiten (0,03—0,5 ccm) dürfen höchstens 20% Alkohol enthalten. Die Becher werden

¹ WEBER, KOCH: Ch. Ztg. **57**, 73 (1933).

² RAUDNITZ, PULUJ: B. **64**, 2214 (1931).

³ HERMINE MATHIOWETZ: Privatmitteilung.

⁴ GRAF: J. pr. (2) **134**, 179, 181, 183, 186 (1932).

⁵ KARRER, BENZ, RAUDNITZ, STOLL, TAKAHASHI: Hel. **15**, 1403, 1410 (1932).

⁶ WEISS: Diss. Jena 1926. — GRIEBEL, WEISS: Mik. **5**, 146 (1927).

sobald nach Einbringen der Probe mit einem Deckgläschen, das man durch Hin- und Herreiben zwischen den Fingern schwach angefettet hat, bedeckt, das auf der Unterseite ein Reagenströpfchen von annähernd 2 mm Durchmesser trägt. Man läßt die Becherrchen auf einem schwach geheizten, mit Tonplatten bedeckten Wasserbade stehen, bis im hängenden Tropfen makroskopisch kristalline Ausscheidungen zu erkennen sind, oder sich ein Beschlag von zahlreichen *kleinen* Wassertröpfchen an dem Deckgläschen gebildet hat. Manchmal tritt Krystallisation erst (10—20 Minuten) nach dem Erkalten ein.

Von Semicarbazidchlorhydrat verwendet man eine 30proz. wässrige Lösung, von den Nitrophenylhydrazinen gesättigte Lösungen in 15proz. Essigsäure, von Nitrobenzhydraziden gesättigte Lösungen in 15- und 30proz. Essigsäure.

1, 3-Dimethylbarbitursäure¹ [fast farblose, seidengänzende Prismen mit dachförmigem Ende, *F.* 123° (aus Alkohol; aus Benzol² mit 1 Krystallbenzol)] wird von AKABORI² als Aldehydreagens empfohlen. Die Derivate zeigen scharfe Schmelzpunkte und entstehen in sehr guter Ausbeute.

Man erhitzt eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung der Komponenten einige Minuten auf dem siedenden Wasserbade und fällt dann mit Wasser.

*Argentometrische Aldehydbestimmung*³. 1. Makromethode für rasch reagierende Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd).

Zu 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung im 100-ccm-Meßkolben werden 5—10 ccm Aldehydlösung (5—45 mg) mittels Nachwaschpipette⁴ und unter Umschwenken 12,5 ccm $\frac{n}{5}$ reinsten Natronlauge gegeben. Nach 2 Minuten Schütteln Zugabe von 6,3 ccm Lauge. 3 Minuten schütteln, dann 5 Minuten energisches Umschwenken im siedenden Wasserbad (Kolben nach und nach tiefer eintauchen). Darauf 1 ccm Wasser, dann 5 ccm n-Kalilauge zufügen, 5 Minuten umschwenken. Nach Abkühlen Zugabe von 5 ccm 20proz. Schwefelsäure, Auffüllen auf 100 ccm (20°). Nach gutem Durchmischen Filtration⁵; erste 20 ccm Filtrat verwerfen. 50 ccm Filtrat (Nachwaschpipette) werden mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumjodidlösung übertitriert und nach Zugabe von 20 ccm Wasser, 2 ccm $\frac{n}{500}$ -Kaliumjodat und 2 ccm 1proz. Stärkelösung (mit $\frac{n}{500}$ -Silbernitrat entfärbt) mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung zurücktitriert⁶.

Blinde Probe erforderlich. Auf 0,2% genau.

Noch genauer (bis 0,01%) ist folgendes Verfahren. In den 100-ccm-Kolben werden gegeben: 0,5 ccm Magnesiumsulfatlösung, 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitrat (Nachwaschpipette; auf Kochsalz eingestellt⁴) und 10 ccm Aldehydlösung (Nachwaschpipette) mit 5—45 mg Aldehyd. Hierzu unter Umschwenken 13 ccm $\frac{n}{5}$ -Natronlauge aus schnell ablaufender Bürette. Nach Aufsetzen des Glasstopfens 5 Minuten kräftig schütteln, 5,7—6 ccm $\frac{n}{5}$ -Natronlauge zugeben, nochmals 5 Minuten schütteln. Stopfen abnehmen, mit 1 ccm Wasser abspülen. Unter dauerndem Schwenken in Absätzen von je 10 Sekunden 5 ccm n-Kalilauge in Portionen von etwa 1 ccm zugeben. 2 Minuten umschwenken. Stufenweise mit 5 ccm 20proz. Schwefelsäure neutralisieren. Auf 100 ccm auffüllen (20°), gut durchmischen. Von der filtrierten Lösung (wie oben) 50 ccm mit $\frac{n}{100}$ -Jodkalium und Silbernitrat titrieren. Blinde Probe.

2. Für langsamer reagierende Aldehyde (Propionaldehyd bis Benzaldehyd) siehe S. 56.

3. Mikrobestimmung (ausgearbeitet für Acetaldehyd 0,1—0,4 mg). In einem 800-ccm-Bechergläse befinden sich 5 ccm $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung, 5 ccm $\frac{n}{2}$ -Aluminiumsulfatlösung und 90 ccm Wasser. Hierzu kommen 0,5 ccm einer Lösung, die aus Wasserglas 1,380 durch Verdünnen 1:50 hergestellt wird. Unter leb-

¹ BILTZ, WITTEK: B. 54, 1037 (1921).

³ PONNDORF: B. 64, 1913 (1931).

⁵ Rundfilter Schleicher & Schüll Nr. 589.

² AKABORI: B. 65, 141 (1932).

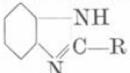
⁴ PONNDORF: Z. anal. 84, 299 (1931).

⁶ PONNDORF: Z. anal. 85, 5 (1931).

haftem Schwenken des Becherglases gibt man auf einmal 100 ccm $6n/100$ -Natronlauge zu. Man gießt in einen 250-ccm-Meßkolben um und füllt auf 250 ccm auf. Die Flüssigkeit wird nach Zugabe von Schwefelsäure auf $n/100$ -Jodkaliumlösung eingestellt.

Im 25-ccm-Meßkolben wird der Aldehyd (0,04—0,4 mg in 2 ccm Wasser) und 10 ccm Silberoxydlösung rasch mit 1 ccm $n/10$ -Natronlauge gemischt und 2 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Man gibt $1/2$ ccm Wasser zu, dann unter kurzem Schwenken 5 ccm n-Kalilauge und erhitzt noch 5 Minuten. Dann wird eine kalte Mischung von 1 ccm 25proz. Kalilauge und 2 ccm 50proz. Schwefelsäure zugefügt, noch 5 Minuten erhitzt, auf 20° abgekühlt, auf 75 ccm aufgefüllt, zweimal durch das gleiche Faltenfilter (Nr. 590, 4,5 cm Durchmesser) filtriert und mit Stärke (wie oben) und $n/100$ -Jodkalium- und Silbernitratlösung aus Mikrobüretten titriert. Blinde Probe. Auf $\pm 1\%$ genau.

Noch geringere Aldehydmengen (0,001—0,08 mg) können nach einer abgeänderten Methode bestimmt werden (a. a. O. 1922).

Benzimidazole¹  · o-Phenylendiamin und Fettsäure (kleiner Über-

schuß) werden unter Feuchtigkeitsabschluß 8 Stunden am Steigrohr auf 140 — 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst, neutralisiert (mit alkoh. Lauge oder Barythydrat), evtl. filtriert, eingedampft, mit Benzol extrahiert, der Rückstand im Vakuum destilliert, dann unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Die Benzimidazole der hochmolekularen Säuren fallen (unrein) schon beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus. Namentlich für die Identifikation der mittleren Fettsäuren geeignet.

*Bestimmung von Fettsäuren als Bleisalze*². Die petrolätherische oder ätherische Lösung wird (ca. 1 g Säure) in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit 5 g Bleioxyd und einigen Stückchen bei 100° getrocknetem Bimsstein geschüttelt und unter Benutzung eines VICTOR MEYERSchen Tiegelrockners unter Minderdruck (12 mm) eingedampft. Die Gewichtszunahme ergibt den Säuregehalt.

*Mikrochemischer Nachweis der flüchtigen Fettsäuren*³.

Ceronitrat. 20proz. Lösung. Ende der Krystallbildung nach längstens 30 bis 40 Stunden. Optimale Menge des Reagenszusatzes muß ausprobiert werden. Sind die Salze in solcher Menge vorhanden, daß das Reaktionsprodukt vom Flüssigkeitstropfen nicht in Lösung gehalten werden kann, so verwendet man eine dampfgesättigte Kammer. Ist Abdunsten erforderlich, so geschieht dies unter dem Glassturz.

Mit freien Säuren ist keine Salzbildung zu erreichen. Zum Neutralisieren kann man Magnesiumoxyd verwenden.

Thoriumnitrat. 20proz. Nur für Salze, beim Eintrocknen des Lösungstropfens.

Mercuronitrat. Man zerdrückt ein Kryställchen zu nicht zu feinem Pulver und setzt seitlich den Flüssigkeitstropfen zu. Man kann Salze und freie Säuren verwenden. Für Gemische von Säuren unbrauchbar.

Silbernitrat. Verfahren wie bei Mercuronitrat. Nur für Salze.

Kupfersalze. Für freie Säuren Cuprioxyd oder Kupferacetat. Für Alkali- oder Ammoniumsalze Kupfercarbonat in gesättigter Lösung, für schwer lösliche Krystalle Kupferniträt. Optimale Menge des Reagens (gewöhnlich kleiner Überschuß) auszuprobieren.

¹ SEKA, MÜLLER: M. 57, 97 (1931).

² BOSSHARD, COMTE: Mitt. Leb. 7, 334 (1916) — Hel. 1, 251 (1918).

³ KLEIN, WENZL: Mik. 11, 73 (1932).

p-Brombenzolsulfamide¹. *p*-Brombenzolsulfosäurechlorid, *F.* 75° (aus Petroläther), wird mit einem kleinen Überschuß desamins versetzt und zur Einleitung der Reaktion, wenn nötig, angewärmt. Nach wenigen Minuten pflegt die Umsetzung beendet zu sein. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um. Die Derivate des Methylamins, Dimethylamins und Piperidins werden durch Behandeln der wässrigen Lösung ihrer Chlorhydrate mit Brombenzolsulfochlorid und Lauge in üblicher Weise dargestellt.

m-Nitrobenzolsulfamide². Darstellung wie bei den Bromderivaten oder durch Erwärmen des Reagens mit dem Amin und verdünnter Natronlauge. Die Derivate der primären Amine sind alkalilöslich und dadurch leicht von sekundären Aminen zu trennen.

*Benzylsulfonamide*³. 2 Mol desamins werden mit 1 Mol Benzylsulfochlorid in Benzollösung zur Reaktion gebracht. Das ausgeschiedene Aminochlorhydrat wird entfernt, das Filtrat eingedampft und aus verdünntem Alkohol 2—3 mal umkristallisiert.

p-Toluolsulfosäuremethylester⁴ gibt mit vielen tertiären Aminen quaternäre Ammoniumverbindungen von scharfem Schmelzpunkt. 1 g Amin wird mit 2—3 g des Reagens in 10 ccm trockenem Benzol 1/2 Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in möglichst wenig verdünntem Alkohol gelöst und mit Äthylacetat gefällt.

*Phenylsenfölderivate*⁵ primärer aromatischer Amine werden erhalten, wenn die berechneten Mengen desamins und von Phenylsenföls in Alkohol gelöst einige Minuten gekocht werden. Man kristallisiert

aus siedendem Alkohol um. Analog reagiert *o*-Tolylsenföls.

*Mikrochemische Trennung der aliphatischen Aminosäuren*⁶.

Vorproben. 1. Ninhydrinreaktion. Die wässrige, neutrale Lösung von ein wenig Substanz wird mit einigen Tropfen einer Lösung von 0,1 g Ninhydrin in 40 ccm Wasser gekocht. Bei Anwesenheit von Aminosäuren blaue bis blauviolette Färbung⁷.

2. Etwas Substanz wird in einem größeren Tropfen 10proz. wässrigen Natriumbicarbonats gelöst und ein ganz kleines Tröpfchen 25proz. Mercuriacetat zugegeben. Bei Anwesenheit von Aminosäuren geht die körnige Fällung von Gelb in Weiß, bei Fehlen von Gelb in Rotorange über.

Sublimation im Vakuum bei 300° unter Totalkühlung. Das Verfahren wird durch Abb. 1 erläutert.

Die *sublimierbaren Aminosäuren* werden folgendermaßen unterschieden:

¹ MARVEL, SMITH: Am. soc. **45**, 2697 (1923).

² MARVEL, KINGSBURY, SMITH: Am. soc. **47**, 166 (1925).

³ JOHNSON, AMBLER: Am. soc. **36**, 385 (1914). — MARVEL, GILLESPIE: Am. soc. **48**, 2943 (1926).

⁴ MARVEL, SCOTT, AMSTUTZ: Am. soc. **51**, 3639 (1929).

⁵ OTTERBACHER, WHITMORE: Am. soc. **51**, 1909 (1929).

⁶ WERNER: Mik. **1**, 33 (1923).

⁷ WERNER: Mik. **1**, 38 (1923).

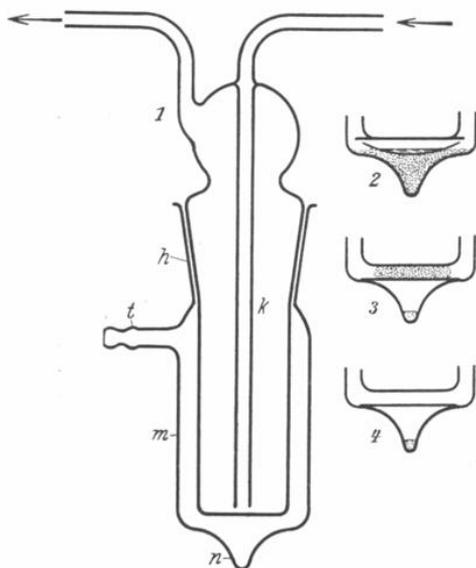
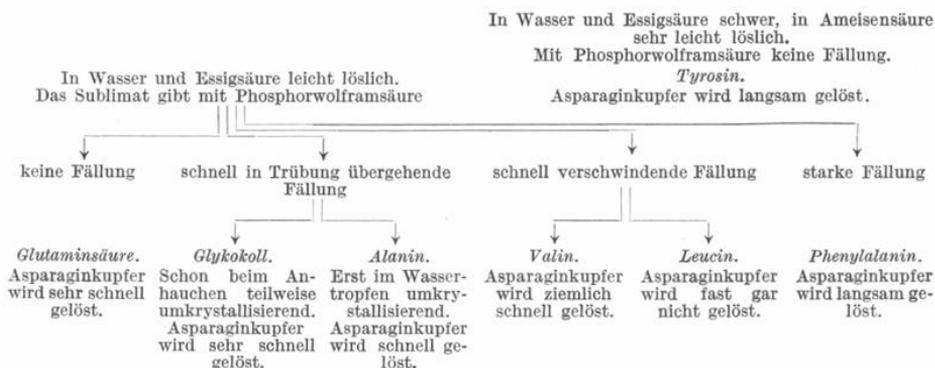


Abb. 1. Apparat für Mikrosublimation unter vermindertem Druck.
2 Totalkühlung (Sandbad). 3 Paraffinölkühlung.
4 Distanzkühlung.



Die weitere Unterscheidung der Aminosäuren (Kupfersalze usw.) ist bei den einzelnen Substanzen angeführt.

Kein oder sehr wenig zersetztes Sublimat geben: Asparaginsäure, Asparagin, Dioxyphenylalanin und Cystin.

*Reagens für Kupfersalze*¹. 0,5 g Cuprichlorid in 20 ccm Methylalkohol lösen, 20 ccm Glycerin und dann so lange Ammoniak zugeben, bis nach gutem Umschütteln eine eben noch bestehende Trübung wahrnehmbar ist.

*Darstellung der Nitrosochloride*². Eine Absaugflasche wird mit einem dünnen Brei von Kochsalz und roher Salzsäure beschickt, durch einen doppelt durchbohrten Korken aus je einem Tropftrichter konz. Schwefelsäure und konz. Natriumnitritlösung so eintropfen gelassen, daß das Verhältnis Säure-Nitrit ungefähr 2 : 3 beträgt. Das entstandene Gasgemenge geht zuerst durch eine leere, dann durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Waschflasche; beide stehen in Eis. Dann gelangt das Gas in ein durch Eis-Kochsalz gekühltes Gefäß, in dem die Probe (Limonen, Pinen usw.), gelöst in 1 Vol. Äther und 1/2 Vol. Eisessig, sich befindet. Man beendet den Versuch, wenn die blaugrüne Lösung beginnt einen bräunlichen Farbton anzunehmen. Überschuß an Salzsäure (an dunkelgrüner Färbung zu erkennen) ist zu vermeiden. Man kann auch (ohne Verwendung von Schwefelsäure) konz. Natriumnitritlösung sehr langsam in 32proz. rohe Salzsäure (1 1/2 mal mehr als die berechnete Menge) einfließen lassen³.

*Nitrolamine*⁴. Man erwärmt das Nitrosochlorid mit einem Überschuß der in Alkohol gelösten Base (Benzylamin, Piperidin, Anilin usw.) auf dem Wasserbade bis zur Lösung und fällt durch Wasserzusatz.

*Reaktion von DOUGHTY*⁵. Einige Milligramme der Probe werden in eine Eprouvette gebracht und mit konz. Ammoniakwasser gefüllt. Ungefähr 0,5 g gepulvertes Cuprochlorid wird zugegeben und das Gefäß sofort verschlossen, wobei der Flüssigkeitsüberschuß heraustritt. Es dürfen keine Luftblasen in der Eprouvette verbleiben. Man schüttelt, bis das Cuprochlorid gelöst ist. Tiefblaue Färbung tritt innerhalb 5 Minuten ein mit Trichloressigsäure, Trichloressigester, Chloralhydrat, Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Bromoform, Chlorpikrin, Pentachloräthan. Bei Hexachloräthan und Jodoform tritt die Reaktion nur langsam und hauptsächlich an der Oberfläche der Probe ein. Blinde Probe!

*MECKE'S Reagens*⁶. 0,5 g selenige Säure werden in 100 g konz. Schwefelsäure gelöst. Man prüft in der Kälte und beim Erhitzen. Diente zunächst zum Nachweis von Opiumalkaloiden, Colchicin, Digitalin und Veratrin.

¹ WERNER: Mik. **1**, 38 (1923).

² LÖFFL: Diss. Basel 1915. — RUPE: Hel. **4**, 149 (1921). — MONTI: G. **60**, 787 (1930).

³ Schimmel **1910 I**, 165. — Gildemeister. Hoffmann I, 350 (1928).

⁴ WALLACH, A. **245**, 253 (1888); **252**, 130 (1889).

⁵ DOUGHTY: Am. soc. **41**, 1129 (1919).

⁶ MECKE: Z. öff. **5**, 351 (1899).