

gefunden. Die Allgemeinheit der Reaction war dargethan. Aber ausser unveränderter Substanz konnte aus dem flüssigen Antheile kein wohl charakterisirter Körper gewonnen werden. Auch Spaltungsproducte, wie Ammoniak, asymmetrisches Dimethylhydrazin und Ameisensäure waren durch Behandlung der Masse mit Kali oder verdünnter Schwefelsäure nicht zu isoliren.

**112. Martin Krüger: Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach der Kjeldahl'schen Methode.**

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach F. W. Dafert<sup>1)</sup> lassen sich die stickstoffhaltigen Körper hinsichtlich einer allgemeinen Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode in zwei Gruppen theilen:

1) in solche, welche ohne Vorbereitung (Reduction) nach der Methode untersucht werden können; hierzu gehören die Amine, Ammoniumverbindungen, die Pyridin- und Chinolin-Körper, die Alkaloide und Bitterstoffe, die Eiweisskörper und verwandte Substanzen.

2) in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen, wie Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Amidoazoverbindungen, Hydrazine, ferner die Verbindungen der Salpeter- und salpetrigen Säure; d. h. alle jene Verbindungen, in deren Molekül Stickstoff mit Sauerstoff oder mit einem zweiten Stickstoffatome verbunden ist.

Eine allgemeine anwendbare Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den Körpern der 2. Gruppe fehlt bisher gänzlich; und da die Vorbereitung, welcher dieselben zu unterwerfen sind, voraussichtlich nur in einer Reduction, d. h. in einer Ueberführung in die Körper der ersten Gruppe bestehen wird, so ist klar, dass vor allem eine bequeme und in allen Fällen sichere Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in den zur letzteren Gruppe gehörigen Verbindungen gefunden werden muss, ehe man an eine Ermittlung des Stickstoffgehaltes von Körpern der 2. Gruppe nach der Kjeldahl'schen Methode denken kann.

Die einzige der zahlreichen, bisher veröffentlichten Modificationen der Kjeldahl'schen Methode, welche selbst bei den schwer zerstörbaren Derivaten der Pyridin- und Chinolinreihe gute Resultate liefert, ist nach den mitgetheilten Beleganalysen die von C. Arnold und

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsstationen 34, 311.

K. Wedemeyer<sup>1)</sup> angegebene. Sie ist eine Combination des Verfahrens von Arnold und von Gemming<sup>2)</sup> und besteht darin, dass man die zu analysirende Substanz mit 40 g Schwefelsäure, 20 g Kaliumsulfat, 1 g Kupfersulfat und 1 g Quecksilberoxyd zerstört.

Bei der ursprünglichen Kjeldahl'schen Methode sowohl, wie bei allen ihren Modificationen fällt die Hauptarbeit bei der Zerstörung der organischen Substanzen der Schwefelsäure selbst zu, deren Wirkung nach Dafert<sup>3)</sup> auf ihrer wasserentziehenden Kraft, auf ihrem Oxydationsvermögen und auf dem Reductionsvermögen der aus ihr entstehenden schwefligen Säure beruht.

Die Zusatzmittel bei den einzelnen Modificationen haben nur den Zweck einen der genannten Factoren zu vergrößern.

Der Hauptübelstand bei der Kjeldahl'schen Methode, der wohl allen Chemikern, die sich längere Zeit mit dieser Methode beschäftigt haben, aufgefallen sein dürfte, ist der, dass man kein sicheres Zeichen für die Vollendung der Zerstörung der organischen Substanzen hat. Denn es trifft durchaus nicht immer ein, dass durch fortgesetztes Erhitzen bis zur Entfärbung der Schwefelsäure, oder bis dieselbe die Farbe des zugesetzten Metalloxydes angenommen hat, auch der ganze Stickstoff in Ammoniak übergeführt ist; man findet häufig in solchen Fällen je nach der Natur der vorliegenden Substanzen ein Minus von mehreren Procenten.

Die im Folgenden beschriebene Methode gleicht insofern der Kjeldahl'schen, als die Zerstörung der organischen Substanz gleichfalls in schwefelsaurer Lösung geschieht, unterscheidet sich aber dadurch von ihr, dass die Oxydation nicht auf Kosten der Schwefelsäure, sondern allein durch starke Oxydationsmittel ausgeführt wird. Setzt man zur Lösung eines organischen Körpers in concentrirter Schwefelsäure so viel Chromsäure oder Kaliumbichromat, dass die Menge derselben hinreichend ist, um allen Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, und erwärmt, so muss zweifellos der ganze Stickstoff abgespalten werden. Es bleibt nur die Frage zu entscheiden, ob er als elementarer Stickstoff oder in Verbindung mit Sauerstoff, oder aber ob er vollständig als Ammoniak bei der Oxydation auftritt.

Die bisher angestellten Versuche haben nur ergeben, dass in allen Körpern der ersten Gruppe bei der Oxydation mit den genannten Mitteln in schwefelsaurer Lösung der Stickstoff quantitativ als Ammoniak abgespalten wird. Weiteren Versuchen muss es vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob auch die Körper der 2. Gruppe

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 31, 525.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, 188.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 455.

nach derselben Methode behandelt werden können; einige Vorversuche nach dieser Richtung angestellt, führten jedoch zu einem negativen Resultat.

Permanganat als Oxydationsmittel anzuwenden gelang nicht. Wurde dasselbe auch noch so vorsichtig und in kleinen Portionen in schwefelsaure Lösung eingetragen, dass keine Verpuffungen stattfanden, so wurden dennoch Zahlen für den Stickstoff gefunden, welche um 0.2—0.6 pCt. hinter den verlangten zurückblieben.

Kaliumbichromat ist der Chromsäure vorzuziehen, da letztere nicht immer stickstofffrei im Handel zu haben ist.

Die Entstehung von Ammoniak bei der Oxydation mit Kaliumbichromat ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch Aufnahme der Elemente des Wassers gelöst wird.

#### Ausführung der Oxydation.

0.2—0.8 g der zu analysirenden Substanz werden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, wenn nöthig durch gelindes Erwärmen derselben. Als Gefäße dienten Rundkolben aus Kaliglas (150 cm Inhalt) mit weitem Halse. Nach dem Erkalten der Lösung trägt man in dieselbe etwa 0.5 g feingepulverten Kaliumbichromats mehr ein, als für die vollständige Oxydation der Substanz berechnet ist, und zwar zunächst in Portionen von 0.5 g. Findet Entwicklung von Kohlensäure schon in der Kälte statt, so wartet man mit dem Zusatz weiterer Mengen Bichromates, bis dieselbe nachlässt. Andernfalls kann man die ganze Menge desselben auf einmal hinzusetzen. Alsdann legt man den Kolben in ein kaltes Wasserbad und erhitzt dasselbe. Hat beim Sieden des Wassers die Gasentwicklung aufgehört und ist alles Bichromat in Lösung gegangen, so erwärmt man den Kolben unter öfterem Umschütteln noch 10 Minuten auf einem Drahtnetz über kleiner Flamme, welche das Drahtnetz nur zu berühren braucht.

In den meisten Fällen findet schon beim Erwärmen im Wasserbade eine lebhaft Gasentwicklung statt; beim Oxydiren des Pyridin-betaïnchlorhydrats aber trat eine solche erst beim Erwärmen über freiem Feuer ein. Die ganze Oxydation nimmt nur einen Zeitraum von 15—30 Minuten ein. Das Ende der Operation ist an dem Aufhören der Gasentwicklung und an der rein grünen Farbe des Gemisches zu erkennen. Häufig scheidet sich zum Schlusse der Reaction Chromsalz aus, in Folge dessen die Flüssigkeit zu stossen beginnt. Es ist daher zweckmässig, den Kolben während des Erhitzens über freiem Feuer sorgfältig zu beobachten.

Nach Vollendung der Oxydation verarbeitet man die Lösung in bekannter Weise; ich habe bei den Titrationsen  $\frac{1}{10}$  N.-Oxalsäure und

$\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge, als Indicator Rosolsäure angewendet. Die zur Bindung der Schwefelsäure nöthige Menge Natronlauge wurde in 2 Portionen zu der in einen Stehkolben von  $\frac{1}{2}$  L Inhalt hinübergespülten Flüssigkeit hinzugesetzt; vor dem Zusatz der 2. Hälfte wurde die Mischung stets wieder erkalten gelassen. Es ist bemerkenswerth, dass beim Ueberdestilliren des Ammoniaks trotz des starken Niederschlages von Chromhydroxyd die Flüssigkeit sehr gleichmässig und ruhig siedet. Zur Verhinderung etwaigen Stossens wurde Talkum angewendet, welches von Argutinsky <sup>1)</sup> empfohlen ist und sich in allen Fällen vorzüglich bewährt hat.

Die folgenden Resultate mögen einen Beweis für die Brauchbarkeit der Methode liefern. Hr. cand. chem. A. Gillmeister hatte die Güte, eine Reihe von Bestimmungen zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche; die von ihm ausgeführten Analysen sind mit einem \* bezeichnet. Ich bemerke noch, dass nicht etwa eine Auswahl unter den Resultaten getroffen ist; vielmehr sind sämmtliche, sowohl von Hrn. Gillmeister, als von mir ausgeführte Analysen mitgetheilt.

Name der Substanz	Menge g	Gefunden Proc.	Berechnet Proc.	Chromsäure g
Acetanilid . . . . .	0.1747	10.34	10.37	2
Acetanilid . . . . .	0.2102	10.35	10.37	2.5
Sulfanilsäure . . . . .	0.2039	8.33	8.09	1.5
Sulfanilsäure . . . . .	0.2139	8.27	8.09	2
Isatin . . . . .	0.2288	9.70	9.52	2.5
o-Phenylendiaminchlorhydrat .	0.1870	15.28	15.47	1.5
Toluyldiamin . . . . .	0.1973	22.79	22.95	2.5
Piperin . . . . .	0.2170	4.86	4.91	2.5
Cocainchlorhydrat . . . . .	0.1716	4.27	4.13	2
Morphin . . . . .	0.1915	4.93	4.91	2.5
Brucin . . . . .	0.1777	7.01	7.11	2
Chininsulfat . . . . .	0.2048	7.43	7.51	2.5

#### Oxydation mit Kaliumbichromat.

Name der Substanz	Menge g	Gefunden Proc.	Verlangt Proc.	Kalium- bichromat in g
*Acetanilid . . . . .	0.3621	10.23	10.37	5
Acetanilid . . . . .	0.2168	10.43	10.37	3.5
Phenacetin . . . . .	0.2507	7.76	7.82	4
*Phenacetin . . . . .	0.3334	7.90	7.82	5
Sulfanilsäure . . . . .	0.2277	7.99	8.09	2.5
Naphtylamin . . . . .	0.2309	9.80	9.79	4.5
Pyridinbetainchlorhydrat . . .	0.2532	7.90	8.07	3
*Pyridinbetainchlorhydrat . . .	0.2230	8.07	8.07	2.5
bes. Pyridinbetainchlorhydrat .	0.2309	8.31	8.52	3
Acridin . . . . .	0.2370	8.02	7.82	4.5

<sup>1)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 46, 581.

Name der Substanz	Menge Gefunden		Verlangt		Kalium- bichromat in g
	g	Proc.	Proc.	Proc.	
*Piperin . . . . .	0.1924	5.06	4.91	5	
*Cocaïnchlorhydrat . . . . .	0.2331	3.99	4.13	3	
Cocaïnchlorhydrat . . . . .	0.1891	4.11	4.13	4	
Chininsulfat . . . . .	0.2442	7.58	7.51	3	
Atropinsulfat . . . . .	0.2070	4.27	4.14	3	

Die Procentzahlen beziehen sich stets auf wasserfreie Substanzen.

Die oben beschriebene Methode verdient in sofern den Vorzug vor den früher beschriebenen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode, als: 1. die Zerstörung der organischen Substanzen die kürzeste Zeit in Anspruch nimmt und 2. ein sicheres Merkmal für die Beendigung der Oxydation gegeben ist.

Chem. Abtheil. des physiol. Instituts zu Berlin.

### 113. G. Pulvermacher: Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids und Umsetzungsproducte derselben.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Wie vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, gelangt man durch Wechselwirkung zwischen Senfölen und Hydrazinhydrat in der Kälte

zu monoalkylirten Thiosemicarbaziden von der Formel  $CS \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Diese Körperklasse hat sich als sehr reactionsfähig erwiesen; in der folgenden Abhandlung ist eine grosse Anzahl von Umsetzungsproducten beschrieben.

Einer besonderen Erörterung müssen diejenigen Verbindungen unterzogen werden, welche durch Einwirkung von Ameisensäure und von Acetylchlorid auf die 4. Alkylthiosemicarbazide entstehen. Es ist schon in der vorläufigen Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass in der Phenylreihe die Ameisensäure mit dem Thiosemicarbazid unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in der Weise in Reaction tritt, dass eine ringförmig constituirte Base sich bildet, während in der Methyl- und Allylreihe zunächst die entsprechenden Formylverbindungen  $CS \begin{matrix} \text{NHR} \\ \text{NH} \cdot \text{NHCHO} \end{matrix}$  (R = Methyl resp. Allyl) erhalten werden; diesen wird jedoch leicht ein zweites Molekül Wasser durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid entzogen unter Bildung des salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2812.