

**577. Richard Meyer und Heinrich Meyer:  
Ueber directe Bestimmung von Benzoyl- und Acetylgruppen.**

(Eingegangen am 13. November.)

Es sind in der organischen Analyse bisher nur wenig Methoden zur quantitativen Bestimmung ganzer Atomgruppen bekannt. Als solche sind zu nennen: die Bestimmung von Methoxyl- und Aethoxylgruppen nach Zeisel<sup>1)</sup>, diejenige von Acetylgruppen nach H. Schiff<sup>2)</sup>; die von C. Liebermann<sup>3)</sup> bei der Untersuchung des Acetylquercetins ausgeführte Bestimmung des abgespaltenen Quercetins ist eine indirecte Acetylbestimmung.

In vielen Fällen kann aber gerade eine solche Bestimmung werthvolle Dienste leisten, da nicht selten, besonders bei Körpern von grossem Molekulargewichte, die Elementaranalyse keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung der fraglichen Verbindungen liefert. Ein derartiger Fall lag bei der Analyse des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Hydrochinonphtaleinbenzoates vor: Die Formeln eines Di- und eines Tetrabenzoates weichen hier nur um etwa 0.3 pCt. im Kohlenstoff- und 0.17 pCt. im Wasserstoffgehalte von einander ab; die Menge der abzuschheidenden Benzoësäure würde dagegen eine Differenz von 18.5 pCt. ergeben.

Wir haben deshalb eine Methode zur directen Bestimmung von Benzoylgruppen ausgearbeitet. Sie ist der üblichen Methode zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren nachgebildet und kann auch zur Acetylbestimmung angewendet werden. Ihrer Natur nach setzt sie voraus, dass der zu untersuchende Körper sich durch alkoholisches Kali verseifen lässt und dabei ausser Benzoësäure bezw. Essigsäure keine sauren, mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile abspaltet.

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich die folgende Art zu operiren als zweckmässig.

Die gewogene Substanz (etwa 0.5 g) wird in einem Rundkolben von  $\frac{1}{4}$  L Inhalt mit 30 bis 50 ccm Alkohol und überschüssigem Aetzkali unter Rückfluss erhitzt, bis vollständige Verseifung angenommen bezw. constatirt werden kann. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt durch Zusatz einer concentrirten Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert<sup>4)</sup> und darauf der Dampfdestillation unter Anwendung eines geeigneten Tropfenfängers unterworfen. Der Dampf wird zweckmässig in einer Zinkblechflasche entwickelt, welche

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 6, 989; 7, 406.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 154, 11; diese Berichte 12, 1531.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 1680.

<sup>4)</sup> Phosphorsäure ist der Schwefelsäure vorzuziehen aus einem unten erhellenden Grunde.

mit Sicherheitsröhre versehen und zur grösseren Sicherheit mit Kalk oder Baryt beschickt ist. Während der Wasserdampf eingeleitet wird, erhitzt man den schief gestellten Kolben auf einem Sandbade oder Babo'schen Trichter.

Es geht nun zuerst der Alkohol über, und das nicht flüchtige und in Wasser unlösliche Verseifungsproduct — z. B. Hydrochinonphtalein oder Fluorescein — scheidet sich allmählich und krystallinisch aus. Letzterer Umstand ist von Wichtigkeit, weil plötzlich und daher amorph ausfallende Substanzen zuweilen harzige Beschaffenheit haben und dann die Benzoësäure einhüllen und ihre Uebertreibung durch die Wasserdämpfe erschweren. Wenn es nöthig ist, kann man die Bildung von solchen harzigen Ausscheidungen durch Anwendung grösserer Alkoholmengen und anfänglich langsamen Gang der Destillation vermeiden. Sobald je nach der zu erwartenden Benzoësäuremenge 1—1½ L Wasser übergegangen ist, werden 150 ccm frischen Destillates durch Titration auf einen Gehalt an Benzoësäure geprüft, und sobald dieser ausbleibt, die Destillation abgebrochen. Selbstverständlich werden die so resultirenden Theiltitrationen bei der Ermittlung des Gesammtresultates mit in Anrechnung gebracht.

Inzwischen dampft man das Destillat ein, nachdem man es mit einem Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung versetzt und mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge alkalisch gemacht hat. Das Eindampfen erfolgt am besten in grösseren Schalen aus Platin, Silber oder Nickel direct auf einer Spiritusflamme, z. B. der eines Barthel'schen Brenners. Die Anwendung von Leuchtgas verbietet sich wie weiter unten dargelegt wird. Sobald das ganze Destillat auf 100—150 ccm concentrirt ist, titirt man das überschüssige Natron kochend mit  $\frac{1}{10}$  Normalschwefel- oder Salzsäure zurück. Erst wenn nach 10 Minuten langem Kochen der Indicator sich nicht mehr roth färbt, ist die Titration zu Ende; man setzt nun noch einen Tropfen Alkalititer hinzu, so dass der Farbenumschlag in Roth erfolgt, und kann dann ablesen.

Das ganze Verfahren erfordert etwa einen Arbeitstag. Zum Titriren verwendet man eine ungefähr  $\frac{1}{10}$  normale Natronlauge, die man am besten auf frisch geschmolzene, eventuell durch Sublimiren gereinigte Benzoësäure einstellt. Als Indicator ist Rosolsäure oder Aurin zu verwenden; die anderen gebräuchlichen Indicatoren lassen keinen scharfen Farbenumschlag mit Benzoësäure erkennen. Da die genannten Farbstoffe aber auch durch Kohlensäure afficirt werden, so ist längeres Kochen unbedingt erforderlich<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vergl. Scheiding, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 79; Dobriner ebenda S. 259.

Die verwendete Phosphorsäure und das Kali müssen frei von salpetriger Säure und Salpetersäure sein. Ein Gehalt des Kalis an Chlorid, der in allen Handelssorten angetroffen wird, ist nicht schädlich, da die wässrige Phosphorsäure keine Salzsäure daraus frei macht; aus diesem Grunde ist die Anwendung von Schwefelsäure zu vermeiden.

Im Folgenden seien nun einige mit der beschriebenen Methode ausgeführte Analysen und Controlversuche angeführt.

0.4468 g Fluoresceindibenzoat wurden verseift und der Alkohol verdampft. Beim darauf folgenden Zusatz von Phosphorsäure schied sich das Fluorescein in dicken Flocken aus, welche sich im Verlaufe der Destillation zu harzigen Massen vereinigten. — Bei der Titration wurden gefunden: 0.1867 g Benzoësäure = 41.8 pCt.; ber. 45.2 pCt. Das Deficit rührt von der harzigen Beschaffenheit des ausgeschiedenen Fluoresceins her, dessen schädlicher Einfluss oben erörtert wurde. Bei den folgenden Versuchen ist dieser vermieden.

#### Fluoresceindibenzoat.

1. 0.4556 g Substanz angewendet; verbraucht 17.22 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.01206 g Benzoësäure) = 0.2077 g Benzoësäure = 45.6 pCt.

2. 0.4887 g Substanz; verbraucht 18.90 ccm Natronlauge = 0.2279 g Benzoësäure = 46.6 pCt.

#### Hydrochinonphtaleindibenzoat.

1. 0.3641 g Substanz; verbraucht 14.24 ccm Natronlauge = 0.1717 g Benzoësäure = 47.2 pCt.

2. 0.6082 g Substanz; verbraucht 23.63 ccm Natronlauge = 0.2850 g Benzoësäure = 46.9 pCt.

3. 0.5440 g Substanz; verbraucht 20.80 ccm Natronlauge = 0.2508 g Benzoësäure = 46.1 pCt.

Ber. für Dibenzoat 45.2 pCt., für Tetrabenzoat 63.7 pCt.

Wie man sieht, sind die gefundenen Werthe alle ein wenig zu hoch; der Zuvielverbrauch an Alkalititer beträgt bei den einzelnen Versuchen 0.2 bis 0.8 ccm.

Die Ursache dieses Fehlers wurde in der Aufnahme von salpetriger Säure während des Verdampfens der alkalischen Flüssigkeit erkannt. Diese stammt höchst wahrscheinlich aus den Verbrennungsgasen des angewendeten Brenners her. So gaben z. B. deutliche Reaction auf salpetrige Säure:

1. 15 ccm der zum Titriren verwendeten Natronlauge, nachdem sie mit nach und nach zugefügten 800 ccm destillirten Wassers in 9 Stunden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft worden waren;

2. eine verdünnte Lösung reinsten, nitritfreien Aetzkalis, welche in reiner Laboratorium-Atmosphäre (während der Ferien) in einer

Platinschale mit directer Gasflamme in  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf ein kleines Volumen eingedampft waren;

3. eine gleiche Lösung wie unter 2. auf einem Barthel'schen Spiritusbrenner in  $1\frac{1}{4}$  Stunden eingedampft.

Selbstverständlich waren die verwendeten Reagentien vor den Versuchen auf salpetrige Säure geprüft und frei davon befunden worden. — Die aufgenommene salpetrige Säure wurde mittels Jodkaliumstärke, ferner durch die Diphenylamin- und die Phenylendiamin-Reaction nachgewiesen. Die Probe auf Wasserstoffsperoxyd fiel negativ aus.

Wird Leuchtgas als Heizstoff verwendet, so bedingt dessen Schwefelgehalt eine weitere Fehlerquelle, insofern aus den Verbrennungsproducten schweflige Säure bezw. Schwefelsäure aufgenommen wird. Hierauf ist schon mehrfach hingewiesen worden<sup>1)</sup>, und wir haben uns durch einen directen Versuch von der Richtigkeit der Thatsache überzeugt. Aus diesem Grunde ist bei der Ausführung der Benzoylbestimmung die Anwendung des Spiritusbrenners vorgeschrieben.

Die Grösse des durch Aufnahme von Säure während der Verdampfung entstehenden Fehlers ergibt sich beispielsweise aus folgenden Versuchen.

1. 30.45 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade mit nach und nach zugefügten 1400 ccm frisch destillirten Wassers in 8 Stunden eingedampft, eine Nacht stehen gelassen und wieder 1 Stunde lang concentrirt, darauf mit  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Verbraucht wurden 29.80 ccm. Demnach waren  $30.45 - 29.80 = 0.65$  ccm  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge durch Aufnahme von Säure während des Eindampfens neutralisirt worden. Die Prüfung auf salpetrige Säure ergab starke Bläuung der Jodkaliumstärke.

2. 11.6 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge wurden unter stetem Nachfüllen reinen Wassers auf dem Wasserbade eingedampft und nun titrirt. Verbraucht 10.6 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure: es waren also  $11.6 - 10.6 = 1$  ccm  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge während des Eindampfens neutralisirt worden. — Der Flüssigkeit wurde nun behufs directer Bestimmung der salpetrigen Säure der Indicator durch Aether entzogen, dieser weggedampft und darauf die salpetrige Säure mit Kaliumpermanganat titrirt. Es wurden 0.0022 g  $\text{HNO}_2$  gefunden, während 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge 0.0047 g  $\text{HNO}_2$  entsprechen. Die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen ist offenbar der neben der salpetrigen Säure aufgenommenen Schwefelsäure zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. 42, 270; O. Binder, Ztschr. f. analyt. Chem. 26, 607; Priwoznik, diese Berichte 25, 2200, 2676.

O. Binder<sup>1)</sup> constatirte beim Abdampfen von 1 L Wasser in mit Trichter bedeckter Schale die Aufnahme von 0.021 bis 0.019 g SO<sub>2</sub> und empfiehlt zur Vermeidung dieses Fehlers, die Schale auf eine grosse Eisen- oder Thonplatte zu stellen, welche die Verbrennungsgase abhalten soll.

Ein Versuch mit einer 25 cm im Quadrat messenden Asbestplatte hatte aber nicht den gewünschten Erfolg, weshalb wir dem Abdampfen über Spiritus den Vorzug geben; die Aufnahme kleiner Mengen von salpetriger Säure wird dadurch freilich nicht vermieden.

Die Acetylbestimmung nach der beschriebenen Methode gestaltet sich noch einfacher: man braucht viel weniger Destillat überzutreiben und kann das Ende der Destillation mit Lakmuspapier constatiren. Als Indicator bei der Titration benutzt man Phenolphthaleïn (Rosolsäure giebt keinen scharfen Farbenumschlag).

Bei der Analyse von Fluoresceïnacetat wurde folgendes Resultat erhalten: 0.2082 g Substanz erforderten 10.3 ccm Natronlauge (1 ccm = 0.00593 g Essigsäure) entsprechend 0.0611 g Essigsäure = 29.3 pCt.; berechnet 28.8 pCt.

Braunschweig, Techn. Hochschule.

Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

### 578. R. Nietzki: Ueber Amidoderivate des Diphenylamins: und ihre Beziehungen zu den Indaminen und Azinen.

(Eingegangen am 23. November.)

I. R. Nietzki und Karl Almenräder:

Die Reduction des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins.

Das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin von der Stellung  $\text{NHNO}_2\text{NO}_2$  wurde von Clemm im Jahre 1870 durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf Anilin, später von Willgerodt in gleicher Weise mittels des Dinitrochlorbenzols dargestellt. Die Reduction des Dinitrokörpers wurde schon früher im hiesigen Laboratorium von O. Ernst ausgeführt, doch bereitete die Isolirung des Reductionsproductes aus dem Zinndoppelsalz erhebliche Schwierigkeiten. Viel vortheilhafter bedienen wir uns der Eisenreductionsmethode. Eisenspäne wurden mit 2procentiger Salzsäure zum Brei angerührt und in die vorher angewärmte Masse der Nitrokörper in kleinen Mengen sehr allmählich eingerührt. Sobald die Reduction völlig beendet und der rothe Nitrokörper verschwunden ist, neutralisirt man bis zum Vorwalten eines Ueberschusses

<sup>1)</sup> a. a. O.