

429. L. Spiegel: *p*-Nitrophenol als Indicator.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Aether des *p*-Aminophenols, welche Hr. stud. Sabbath auf meine Veranlassung ausführte, beobachtete ich, dass das als Ausgangsmaterial dienende *p*-Nitrophenol in verdünntester Lösung mit Spuren von alkalischen Flüssigkeiten noch sehr deutliche Gelbfärbung zeigt, sodass sich seine Anwendung als Indicator in der Alkalimetrie aufdrängte. Ich fand dann auch diesen Körper bei Winkler¹⁾ als Indicator angegeben, aber mit dem Zusatze, dass Anwesenheit von Kohlensäure die Reaction beeinträchtigt. Diese Angabe stützt sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine vorläufige Mittheilung von Wieland²⁾, welcher in einer vergleichenden Zusammenstellung das Nitrophenol, dessen Verwendung zum gedachten Zwecke von Langbeck³⁾ empfohlen worden war, unter die gegen Kohlensäure empfindlichen Indicatoren einreichte. Wieland hat die experimentelle Begründung seiner Angaben durch eine ausführlichere Abhandlung in Aussicht gestellt, doch habe ich eine solche in der Literatur nicht finden können.

Wie dem auch sei, ich muss nach meinen Erfahrungen der Behauptung, dass der genannte Indicator gegen Kohlensäure empfindlich sei, auf das Bestimmteste widersprechen. Es zeigte sich vielmehr, dass *p*-Nitrophenol durchweg als Ersatz des Methylorange dienen kann, vor welchem es den schärferen, auch ohne besondere Uebung leicht erkennbaren Umschlag voraus hat.

Im Folgenden seien einige Beispiele angeführt:

Titration von Natriumcarbonatlösung, annähernd $\frac{1}{10}$ -normal.

Je 10 ccm verbrauchten an $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure:

mit Nitrophenol bis zur Entfärbung	10.45 ccm
mit Methylorange bis zur Rosafärbung	10.50 » .

10 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure verbrauchten von dieser Natriumcarbonatlösung

mit Nitrophenol bis zur Gelbfärbung	9.6 ccm
---------------------------------------------	---------

(nach obigem Titre entsprechend 10.03 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure).

Titration von Phosphaten.

$\frac{n}{10}$ -Natriumammoniumphosphatlösung, durch Zusatz von *p*-Nitrophenol intensiv gelb gefärbt, verbrauchte bis zur Entfärbung genau das gleiche Volum $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure.

1) Cl. Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse. II. Aufl., S. 29.

2) Wieland, diese Berichte 16, 1989.

3) Langbeck, Chem. News 43, 161.

Titration von Borax.

Die Resultate dieser Titration sollen im Einzelnen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, welche sich eingehender mit der maassanalytischen Bestimmung der Borsäure beschäftigen wird. Hier sei nur angeführt, dass sich das gesaunte Alkali des krystallisirten Borax mit Nitrophenol ebenso wie mit Methylorange als Indicator titriren lässt, ohne dass ein Einfluss der Borsäure zu Tage tritt, dass hingegen der geschmolzene Borax ein abweichendes, aber wiederum beiden Indicatoren gegenüber gleiches Verhalten zeigt.

Ich habe zu meinen Versuchen eine 2- bis 5-procentige alkoholische Lösung von reinem, aus Wasser umkrystallisirtem *p*-Nitrophenol benutzt.

Berlin N., Privatlaboratorium des Verfassers.

430. Franz Kunckell: Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die aromatischen Amidoketone sind, obgleich schon mehrere Darstellungsweisen bekannt geworden sind, bis jetzt noch schwer zugängliche Substanzen geblieben. Zuerst erhielt man die Amidoketone aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction. Diese Methode lieferte aber nur geringe Ausbeute. Später stellte Klinger¹⁾ durch Erhitzen aromatischer Amine mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink einige aromatische Amidoketone her. Aber auch diese Reaction liess viel zu wünschen übrig. Köhler²⁾ endlich bediente sich syrupöser Phosphorsäure als Condensationsmittel beim Erhitzen von Eisessig mit Acetanilid und Homologen; jedoch auch dieses Verfahren hat die aromatischen Amidoketone nicht leicht zugänglich gemacht.

Leicht und mit guter Ausbeute erhält man das *p*-Amidoacetophenon und dessen Homologe nach folgender, von mir gefundener Methode³⁾:

Zu einer Mischung von 20 g Acetanilid, 50 g Schwefelkohlenstoff und 50 g Acetylbromid gibt man innerhalb 5–10 Minuten 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Sogleich tritt heftige Reaction ein und die Masse färbt sich unter starker Erwärmung roth bis rothbraun. Um die Reaction vollkommen zu machen, erwärmt man, am besten

¹⁾ Diese Berichte 17, 1613.

²⁾ Deutsches Reichs-Patent Nr. 56971.

³⁾ Deutsches Reichs-Patent Nr. 105199.