

**609. E. Rupp und R. Loose: Über einen alkalihochempfindlichen, zur Titration mit Hundertstelnormallösungen geeigneten Indicator.**

(Eingegangen am 5. November 1908.)

Zur Titration schwacher Säuren ist im Phenolphthalein ein Indicator weitester Anwendungsmöglichkeit gegeben, so daß ein Mangel nach dieser Richtung hin kaum empfunden wird. Hingegen fehlt es zur Titration schwacher und schwächster Basen, etwa vom Ammoniak hinab bis zu den Pflanzenalkaloiden, an einem Indicator ähnlich umfassender und unumstrittener Verwendbarkeit. Sind doch allein schon für die Titration von Ammoniak eine Reihe von Indicatoren im Gebrauch, von denen sich keiner eine allgemein anerkannte Vorherrschaft zu erobern vermochte.

Wir möchten nun nachstehend zu Versuchen mit einem neuen Indicator auffordern, der uns in ausgedehntem Maße zur Basentitration geeignet erscheint. Über die zur Ammoniaktitration üblichen Indicatoren erhebt er sich insofern, als er nicht allein auf  $\frac{1}{10}$ -, sondern auch auf  $\frac{1}{100}$ -Lösung mit Schärfe anspricht. Ebenso übertrifft er hierin das zur Titration von Pflanzenbasen sonst vielfach wohl geeignete Hämatoxylin. Auch das Jodeosin, den bevorzugten Indicator zur Alkaloidtitration, wird er in vielen Fällen ersetzen können. Er bietet den Vorteil, der hierfür erforderlichen Äther-Wasser-Schicht nicht zu bedürfen, und ist zur Titration der Chinabasen tauglich, wo Jodeosin bekannterweise versagt. Endlich erfordert er auch nicht in gleichem Maße wie das Jodeosin und manch anderer ausgezeichneten Indicator (Nitrophenol, Luteol) farblose Titrationslösungen. Der Umschlag vollzieht sich von schwachgelblich in alkalischer und neutraler Lösung zu violettrot in saurer Lösung, ähnelt also dem Umschlage von Methylorange. Infolge des größeren Farbenkontrastes kommt jedoch die dem Methylorange eigentümliche gelbrote Übergangsfarbe gänzlich in Wegfall. Ob der Ähnlichkeit mit dem Methylorange möchten wir den Indicators kurzweg als Methylrot bezeichnen. Seiner Konstitution nach repräsentiert er eine Azokombination aus *o*-Amidobenzoesäure und Dimethylanilin und ist dementsprechend zu formulieren als



*p*-Dimethylamino-azobenzol-*o*-carbonsäure.

Wir gelangten zu diesem Indicator anlässlich einer Arbeit über den planmäßigen synthetischen Aufbau von Indicatoren, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.

Die Leitlinie hierfür sollte uns ursprünglich die Ionen-Indicatorentheorie liefern. Bald jedoch drängte sich uns in unabwendbarer Weise die Überzeugung auf, daß die Dissoziationsverhältnisse hier naturgemäß eine gleich wichtige Rolle spielen wie bei jeder Salzbildung, daß das in erster und letzter Linie ausschlaggebende Moment für die Indicatorfähigkeit eines Körpers jedoch in dessen rascher Umlagerungsfähigkeit in eine andersfarbige Form zu suchen ist, wie das durch die chromophore Indicatorentheorie von A. Hantzsch<sup>1)</sup> zum Ausdruck kommt.

A. Hantzsch beschreibt in seiner Arbeit<sup>2)</sup> über den »Nachweis der Umlagerungstheorie der Indicatoren an Methylorange und Helianthin« die Dimethylamino-azobenzol-*p*-carbonsäure. Wir führten daher zum Vergleich mit dieser ähnliche Titrationsreihen wie mit der *o*-Säure aus. Dabei ergab sich für letztere eine erheblich ausgedehntere Indicatorbrauchbarkeit wie für erstere. Um nicht in fremdes Arbeitsgebiet einzugreifen, beschränkten wir uns auf diesen rein praktischen Gesichtspunkt und lassen die theoretische Seite unberührt.

Zur Darstellung des Methylrots werden 5 g *o*-Amidobenzoesäure in etwa 100 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Hierauf diazotiert man mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in wenig Wasser und kombiniert mit 4.65 g frisch destilliertem technischem Dimethylanilin, welches seinerseits ebenfalls in 25 ccm Alkohol und ca. 5 ccm Salzsäure gelöst worden war. Wie an der intensiven Färbung der Mischflüssigkeit zu erkennen ist, erfolgt die Kuppelung momentan. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch eine halbe Stunde im Wasserbade nach und gießt dann das Reaktionsprodukt in Wasser. Der ausgeschiedene Azofarbstoff wird gesammelt, auf Ton abgepreßt und mit heißem Eisessig aufgenommen. Der siedenden Lösung setzt man bis zur Trübung Wasser zu, worauf beim Erkalten der Farbstoff in glänzenden violetten Nadeln auskristallisiert. Sie sind leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0.1449 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{15}H_{15}N_3O_2$ . Ber. N 15.61. Gef. N 15.6.

Als Indicator benutzt man die 0.2-prozentige alkoholische Lösung des kristallisierten Präparates.

Aus der Reihe hiermit angestellter Titrationsversuche seien die folgenden hier angefügt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3017 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1187 [1908].

	Vorlage	Färbung mit	Erster Umschlag	Deutlicher Umschlag	Soll- verbrauch
Ammoniak $\frac{1}{10}$ -Lösung mit Methylorange eingestellt	20 cem $\frac{1}{10}$ -HCl	2 Tropfen Methylnrot, blaurot	bei 20 cem $\text{NH}_3$	bei 20 cem $\text{NH}_3$	20 cem
	20 » »	» » »	» 20.02 cem $\text{NH}_3$	» 20.02 cem $\text{HH}_3$	20 »
	20 » »	» » » gelblich	» 19.98 » HCl	» 19.98 » $\frac{1}{10}$ -HCl	20 »
	20 » »	» » » gelb	» 19.95 » »	» 19.95 » »	20 »
	20 » »	» » » blaurot	» 20 cem $\frac{1}{10}$ -KOH	» 20 cem $\frac{1}{10}$ -KOH	20 »
Natriumcarbonat $\frac{1}{10}$ -Lösung mit Methylorange eingestellt	20 cem $\text{Na}_2\text{CO}_3$	2 Tropfen Methylnrot, gelblich	bei 19.98 cem $\frac{1}{10}$ -HCl	bei 20 cem $\frac{1}{10}$ -HCl	20 cem
	20 » »	» » » blaurot	» 19.98 » $\text{Na}_2\text{CO}_3$	» 20 » $\text{Na}_2\text{CO}_3$	20 »
$\frac{1}{100}$ -Lauge mit Jodeosin ein- gestellt	20 cem $\frac{1}{100}$ -HCl	1 Tropfen Methylnrot, rosa	bei 19.98 cem $\frac{1}{100}$ -KOH	bei 20.05 cem $\frac{1}{100}$ -KOH	20 cem
	20 » »	» » » fast farblos	» 20.08 » $\frac{1}{100}$ -HCl	» 20.1 » $\frac{1}{100}$ -HCl	20 »
Verdünnt-alko- holische Chinin- lösung	10 cem Chininlösung	2 Tropfen Methylnrot, gelb	bei 9.0 cem $\frac{1}{10}$ -HCl	bei 9.2 cem $\frac{1}{10}$ -HCl	direkte Titration
	10 » »	» » » Hämatoxyl; blaurot	» 9.2 » »	» 9.3 » »	stets unschärf
Salzsaure Chini- lösung	20 cem salzs. Lösung	2 Tropfen Methylnrot, blaurot	bei 9.9 cem $\frac{1}{10}$ -KOH	bei 10 cem $\frac{1}{10}$ -KOH	10 cem
	20 » » »	» » » Hämatoxyl; gelb	» 9.95 » »	» 10 » »	10 »
Salzsaure Morphinlösung	20 cem salzs. Lösung	2 Tropfen Methylnrot, blaurot	bei 10 cem $\frac{1}{10}$ -KOH	bei 10.03 cem $\frac{1}{10}$ -KOH	10 cem
	20 » » »	» » » Jodeosin in Äther	» 10 » »	» 10.02 » »	10 »
Salzsaure Strychninlösung	50 cem salzs. Lösung	2 Tropfen Methylnrot, blaurot	bei 16.1 cem $\frac{1}{100}$ -KOH	bei 16.2 cem $\frac{1}{100}$ -KOH	—
	50 » » »	» » » Jodeosin in Äther	» 16.05 » »	» 16.1 » »	—

Durch die Beibringung eines möglichst umfangreichen Versuchsmaterials wäre zu erweisen, inwieweit das Erfordernis mehrerer Indicatoren zur Basentitration durch das Methylrot pro praxi in Wegfall gebracht werden könnte.

Marburg. Pharm.-chem. Institut.

### 610. E. Noelting und K. Philipp: Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbbasen.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 6. November 1908.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von uns in diesen Berichten **41**, 579—585 [1908] veröffentlichten Untersuchungen. Es ist also nicht notwendig, weitere theoretische Erörterungen vorauszuschicken, sondern wir können sogleich zur Beschreibung unserer Versuche übergehen.

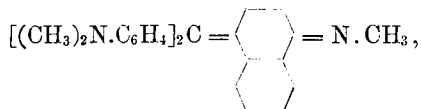
Farbstoff aus Michlerschem Keton und Monomethyl- $\alpha$ -naphthylamin.

Pentamethyltri-amido-naphthyldiphenylcarbinol.

Die Darstellung des Farbstoffs wird in bekannter Weise ausgeführt. Das Chlorhydrat sowie auch die Leukobase sind bereits früher <sup>1)</sup> beschrieben worden. Das Chlorhydrat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus und unterscheidet sich in dieser Beziehung sehr deutlich von dem Dimethylnaphthylaminderivat, dessen Salze sehr leicht löslich sind <sup>2)</sup>.

Wie bei dem Äthylderivat (S. 583) erhält man auch hier nach Belieben das Carbinol oder die Imidbase, je nach der Arbeitsweise, und kann die eine Form nach Wunsch in die andere überführen.

Zur Darstellung der Imidbase,



wird der in heißem Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöste Farbstoff mit Natronlauge gefällt und der rotbraune Niederschlag aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1912 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 580 [1908].