

2-Amino-4-nitro-*N*-methyl-diphenylamin.

25 g der entsprechenden Dinitroverbindung¹²⁾ werden mit 500 ccm Alkohol und einer Lösung von 25 g Natriumsulfid in 50 ccm Wasser erhitzt. Nach einstündigem Kochen gießt man die tiefrote Flüssigkeit in Wasser. Die ausgeschiedene Nitro-amino-Verbindung wird nach dem Abfiltrieren mit heißer verd. Schwefelsäure ausgezogen. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in großen goldgelben Krystallen aus. Aus ihm erhält man mit wäßrigem Ammoniak die freie Nitro-amino-Verbindung als roten, krystallinen Stoff vom Schmp. 76°. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit verd. Mineralsäuren erhält man die zugehörigen Salze. Sie werden beim Erwärmen mit Wasser hydrolytisch gespalten.

2 [Phenyl-methyl-amino]-5-nitro-benzoldiazonium-nitrat.

Diazotiert man die oben beschriebene Nitro-amino-Verbindung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so erhält man eine klare Lösung des entsprechenden Diazoniumsalzes. Verwendet man aber einen Überschuß an Nitrit, so scheiden sich nach einigem Stehen große Mengen gelber Nadeln aus. In ihnen liegt nach der Analyse¹³⁾ das Diazoniumnitrat vor. Demgemäß erhält man den gleichen Körper, wenn man die Nitro-amino-Verbindung in verdünnt salpetersaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das Diazoniumnitrat ist so beständig, daß man es aus Alkohol oder Wasser umkrystallisieren kann, wenn man langes Kochen vermeidet. Beim Erhitzen verpufft es bei etwa 118°.

0.2074 g Stbst.: 38.0 ccm N. — C₁₃ H₁₁ O₅ N₅. Ber. N 22.10. Gef. N 22.00.

Alle Versuche, dieses Diazoniumnitrat oder die Lösungen der Salze anderer Mineralsäuren zu verkochen, lieferten unter den verschiedensten Bedingungen, auch bei Anwesenheit von Kupfersalzen oder Kupferpulver, weder das zugehörige Phenol noch das entsprechende 3-Nitro-*N*-methyl-carbazol.

99. K. Dachlauer und Chr. Thomsen: Über eine einfache Halogen-Bestimmungsmethode durch Verbrennung im Sauerstoff-Strom über Platin-Asbest.

(Eingegangen am 16. November 1923.)

Gelegentlich der Untersuchung chlorierter Benzol-Derivate benötigten wir eine einfache und sehr rasch ausführbare Chlor-Bestimmungsmethode.

Die wegen der Benutzung eines Einschlußrohres unhandliche und zeitraubende Ausführung der Carius-Bestimmung veranlaßte schon Klason¹⁾, sie so zu verändern, daß für diese allgemein anwendbare Methode ein offnes Rohr genügt. Aber unhandlich bleibt sie wegen der Verwendung von rauchender Salpetersäure selbst noch in der von Chiffon S. Leonard²⁾ verbesserten Form. Zweifellos sind auch hier die bei Verwendung eines einfachen Rohres auftretenden, weiter unten erwähnten Schwierigkeiten zu befürchten.

Leider wird bei der wegen ihrer Einfachheit und schnellen Ausführbarkeit in der Technik häufig angewandten Kalk-Methode³⁾ die Genauigkeit der Titration durch

¹²⁾ J. pr. [2] 68, 255 [1903]. ¹³⁾ Die Substanz ist mit viel CuO zu mischen.

¹⁾ B. 20, 3065 [1887]. ²⁾ Am. Soc. 45, 255.

³⁾ Hans Meyer, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, I. Bd.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 253 [1922].

das zum Auflösen der großen Menge Kalk erforderliche Flüssigkeitsvolumen (400—500 ccm) stark beeinträchtigt. Sie genügte daher unseren Ansprüchen an Genauigkeit ebensowenig, wie die beiden weniger bekannten Methoden von Piria und Schiff⁴⁾ und von Stepanow⁵⁾. Die erstere, wegen ihrer einfachen Handhabung besonders ansprechend, muß leider in ihrer Anwendung stark beschränkt bleiben, da sie nur für schwer flüchtige Substanzen zulässig ist. Es gelang z. B. nicht, das im *p*-Nitro-chlor-benzol enthaltene Chlor zu mehr als 80—85% der Theorie zu ermitteln.

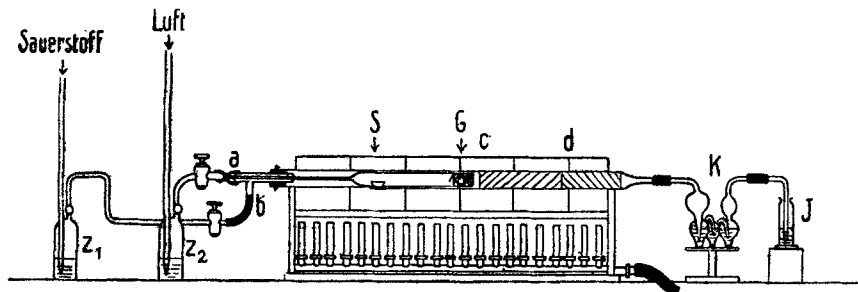
Die von A. Stepanow angegebene Halogen-Bestimmung mittels metallischen Natriums und Äthylalkohols lieferte uns keine befriedigenden Ergebnisse. Bei Nitroverbindungen macht die Rücktitration des überschüssigen Silbernitrats Schwierigkeiten. Die nach des Verfassers Angaben nur vorübergehend auftretende Färbung der Flüssigkeit bei der Reduktion blieb nach unseren Erfahrungen in allen Fällen unter Bildung von tiefbraunen Kondensationsprodukten bestehen, und zwar bewirkte der Indicator-Zusatz noch eine starke Farbvertiefung, weshalb der Umschlag beim Titrieren nicht zu erkennen war. Eine langsame, wenn nötig wiederholte Filtration durch Kohle behob zwar diese Schwierigkeit, aber nun zeigte sich, daß die Umsetzung mit Natrium nicht immer quantitativ verläuft. Ähnliche Beobachtungen sind auch in der neueren Literatur⁶⁾ mitgeteilt.

Das von Baubigny⁷⁾ beschriebene, anscheinend recht bequeme und zuverlässige Verfahren kam für uns nicht in Betracht, da es für mit Wasserdampf flüchtige Substanzen nicht anwendbar ist.

Auch die von Reid⁸⁾ vorgeschlagene Methode der Verbrennung im Sauerstoff-Strom ohne Katalysator ist für stickstoff-haltige oder schwer verbrennliche Substanzen ungeeignet; zudem erfordert sie eine zeitraubende, sorgfältige Behandlung der Silber-Silberoxyd-Absorptionsschicht, sowie eine ständige genaue Regelung der Temperatur und der Verbrennungsgeschwindigkeit.

Nachdem uns auch die übrigen in der Literatur (speziell in Hans Meyers: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen) erwähnten Halogen-Bestimmungsmethoden für unsere Zwecke wenig brauchbar erschienen, haben wir folgende Methode, die von allgemeiner Anwendbarkeit sein dürfte, eine einfache Apparatur und ein Minimum an Zeit beansprucht, ausgearbeitet und als sehr zuverlässig befunden: die Verbrennung im Sauerstoff-Strom über Platin-Asbest.

Versucht man Nitro-chlor-benzol etwa in der von Zulkowsky und Lepez⁹⁾ angegebenen Weise im Sauerstoff-Strom, über Platin-Asbest als Katalysator, zu verbrennen, so treten heftige Explosionen auf, die zur Zertrümmerung des Rohres führen. Bei Verbrennung in einem Rohr, das nach der von Dennstedt angegebenen Weise gebaut ist, werden diese Explosionen verhindert. Folgende Anordnung erwies sich als zweckmäßig:



4) ebenda, S. 256.

5) ebenda, S. 264.

6) ebenda, S. 264.

7) ebenda, S. 261.

8) Am. Soc. 34, 1033 [1912].

9) M. 6, 447 [1887].

Z_1 und Z_2 sind Zählerflaschen, a ist die (capillare) Luft-Zuleitung, b die Sauerstoff-Zuleitung, S das Schiffchen, G der Platindraht-Glasstopfen, $c-d$ Platin-Asbest, K ein Kaliapparat, J der Silbernitrat-Indicator. Das Schiffchen mit der Substanz liegt in einem besonderen inneren Rohre, das eine capillare Zuleitung a besitzt und dessen zweite Öffnung durch einen mit Platin-Draht umwickelten Glasstopfen lose abgedichtet ist. Von c bis d liegt eine Schicht Platin-Asbest, abgeschlossen durch eine lose Rolle aus unplatiniertem Asbest.

Der Verbrennungsstrom ist geteilt. Nur etwa $\frac{1}{3}-\frac{1}{4}$ dient dazu, die Substanz mit fortzunehmen. Die Hauptmenge trifft erst an der Mündung des inneren Rohres mit den Substanzdämpfen zusammen und hier, am Platin-Draht, setzt die Verbrennung ein. Leitet man, wie Dennstedt vorschreibt, auch durch die Capillare Sauerstoff, so verbrennen vor allem Nitroverbindungen leicht unter Verpuffungen, wodurch die Verbrennung unvollständig wird. Ersetzt man ihn aber durch einen Luftstrom, so findet eine vollkommen regelmäßige Verbrennung statt. Die Menge des Sauerstoffs muß mindestens das Doppelte, besser das 3—4-fache des Luftstromes betragen.

Als Absorptionsflüssigkeit dient uns 15-proz. NaOH-Lösung mit 5% Na_2SO_3 -Gehalt, wovon der als Absorptionsgefäß dienende Geißler'sche Kaliapparat etwa 30 g faßt. Der Apparat absorbiert erfahrungsgemäß noch vollständig, wenn die Geschwindigkeit der Blasen in der letzten Kugel etwa doppelt so groß ist wie die bei der gewöhnlichen C-H-Bestimmung zulässige.

Zur Titration wird die Flüssigkeit herausgespült, mit HNO_3 angesäuert, mit Eisenammoniakalaun-Lösung versetzt, ein Überschuß von AgNO_3 schnell eintitriert und die Lösung sofort zur Zerstörung von SO_2 und NO_2 etwa 15 Min. in einer mit Uhrglas bedeckten Kasserolle über freier Flamme gekocht. Nach dem Abkühlen wird der AgNO_3 -Überschuß mit KCNS zurücktitriert.

Die Vorteile dieser Methode, die mit geringer Änderung auch für Schwefel-Bestimmungen anwendbar ist, erblicken wir in der einfachen Apparatur, der raschen Ausführbarkeit (ca. 2 Stdn.), wobei auch während der Verbrennungsdauer (ca. 1 Stde.) nur zeitweise Kontrolle der Heizung erforderlich ist, ferner in der guten Beobachtungsmöglichkeit des Verlaufes und der Vollständigkeit der Verbrennung wie der Absorption, hauptsächlich aber in der großen Genauigkeit der Bestimmung, bedingt durch die sehr geringe Menge Absorptionsflüssigkeit (20—30 ccm).

Beleganalysen:

Chlor-äthan: Die Substanz wurde aus einem vorgelegten Kölbchen langsam in das Rohr destilliert. 0.3542 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$: 55.04 ccm $n_{10}^{\circ}\text{AgNO}_3$; 100.1% d. Th. — Chlor-benzol: Die Substanz wurde in einer Kugel ins Rohr gebracht. 0.2948 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$: 25.70 ccm $n_{10}^{\circ}\text{AgNO}_3$; 99.8% d. Th. — *p*-Nitro-chlor-benzol: 0.4065 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$: 25.40 ccm $n_{10}^{\circ}\text{AgNO}_3$; 100.0% d. Th. — *m*-Nitro-chlor-benzol: 0.5204 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$: 32.79 ccm $n_{10}^{\circ}\text{AgNO}_3$; 99.3% d. Th. — *p*-Dichlor-benzol: 0.2896 g $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$: 39.44 ccm $n_{10}^{\circ}\text{AgNO}_3$; 100.0% d. Th.

Höchst a. Main, den 24. Juli 1923; veröffentlicht mit Genehmigung der Farbwerke Höchst a. Main.