

Das Rohprodukt der eben beschriebenen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf die Acetoxyverbindung scheint in erheblichem Umfange aus der freien Oxyverbindung zu bestehen, die sich dann erst beim Umkrystallisieren aus Alkohol in den Äther verwandelt.

Es ist möglich, daß unter gewissen Bedingungen die Einwirkung der Salpetersäure auf das Phenyl-dichlor-anthracen zu einer isomeren Nitro-acetoxy-Verbindung führt, da bei einem unserer Versuche das Produkt nach der Reinigung einen konstanten Schmelzpunkt von 189° besaß (gef. Cl 16.6, N 3.23). Diese Substanz erwies sich als stabil gegen siedendes Pyridin, schien sich aber in einigen anderen Eigenschaften von dem oben beschriebenen Isomeren zu unterscheiden. Die erhaltene Substanzmenge reichte zur eingehenderen Untersuchung nicht aus, und mehrfach wiederholte Versuche, weitere Quantitäten darzustellen, schlugen bedauerlicherweise fehl.

Der eine der Verfasser vorliegender Abhandlung (M. A. Matthews) möchte auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research seinen Dank aussprechen für die Gewährung einer Beihilfe, die es ihm ermöglicht hat, an dieser Untersuchung teilzunehmen.

Sir John Cass Technical Institute (Department of Organic Chemistry), Aldgate, London.

**107. Waldemar M. Fischer und Arvid Schmidt:
Über eine neue quantitative Bestimmung der Alkohole, II.: Die Bestimmung des Äthylalkohols und seiner Homologen, sowie die Trennung derselben von anderen Stoffen.**

(Eingegangen am 18. Februar 1926.)

Im Jahre 1924 berichteten wir über eine exakte quantitative Methode zur Bestimmung des Methylalkohols¹⁾ mit dem Hinweise, daß es wohl gelingen dürfte, diese Methode auch für die Bestimmung des Äthylalkohols und seiner Homologen anzuwenden. Dieses ist insofern von Wichtigkeit, als wir bisher nicht über exakte Methoden verfügen, um die einzelnen Alkohole, besonders in Gegenwart von Aceton, Äther usw., bestimmen zu können²⁾.

Die Methodik der Bestimmung konnte im Laufe der Zeit verbessert werden, was besonders für die Anwendung derselben in der Praxis, wo sie sich, laut einigen eingelaufenen brieflichen Mitteilungen, gut bewährt haben soll, vorteilhaft ist.

Die Vereinfachungen bestehen darin, daß man den Harnstoff-Zusatz zu der Mischung des Natriumnitrits und des zu bestimmenden Alkohols gänzlich fortlassen kann, ferner braucht die Essigsäure nicht innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde., sondern kann auf einmal, nach Verdrängung der Luft aus dem Apparat durch CO₂, zugegeben werden. Ferner fanden wir, daß die höheren Stickoxyde durch eine konzentrierte Natriumbicarbonat-Lösung vollständig absorbiert werden, wogegen die Alkylnitrite unverseift verbleiben. Aus diesem Grunde kann man statt zweier U-Röhren mit festem NaNO₂ und NaHCO₃ einen Kaliapparat mit einer konzentrierten NaHCO₃-Lösung einfügen oder noch besser einen Vierkugel-Apparat, ähnlich dem Zehnkugel-Apparat. Hierdurch

¹⁾ B. 57, 693 [1924].

²⁾ vergl. z. B. Gorr und Wagner, Bio. Z. 161, 488 [1925]; A. Skrabal und H. Airoidi, M. 45, 13 [1924].

wird auch die Korrektur wesentlich vermindert und übersteigt nicht 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 3-stdg. Arbeitszeit.

In denjenigen Fällen, wo es sich um die Bestimmung eines der Alkohole bis zum Amylalkohol handelt, und wo es nicht auf die absolute Genauigkeit ankommt, sondern um eine solche von 98—99% des Wertes handelt, kann die Bestimmung auf $\frac{3}{4}$ -1 Stde. abgekürzt werden; denn in dieser Zeit gehen bereits die angegebenen Mengen der Alkohole in das Absorptionsgefäß über, wodurch die Dauer des Versuchs wesentlich verringert wird.

a) Bestimmung und Trennung des Äthylalkohols.

Als Vergleichslösung benutzten wir eine Lösung von 6.302 g absol. Alkohols in 1000 ccm Wasser; sie entspricht somit einem 0.1368-n. Alkohol. Diese Lösung ist mit I bezeichnet. Ferner bereiteten wir durch Verseifung von 4.679 g mehrfach umkrystallisierten *p*-Nitro-benzoesäure-äthylesters mit Natronlauge und Verdünnen auf 250 ccm eine zweite Lösung von Äthylalkohol, welche somit 0.0959-n. war (Lösung II).

Tabelle 1.

Nr. der Analyse	Nr. der verwendeten Alkohol-Lösung und ccm derselben	Berechnete Menge ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Korrektur in ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Gef. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Abzug der Korrektur	Gef. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$
210	10 ccm Lösung I	14.27	0.1	14.30	100.1
211	10 „ „ I	14.27	0.1	14.33	100.3
212	10 „ „ I	14.27	0.1	14.20	99.6
213	10 „ „ II	10.0	0.1	9.98	99.8
214	10 „ „ II	10.0	0.1	9.98	99.8

Alle Bestimmungen sind ohne Harnstoff und bei einmaliger Zugabe der Essigsäure ausgeführt. Die Analyse 211 ist bei Gegenwart von Aceton und Äther, die Analyse 214 bei Gegenwart von Aceton und Acetaldehyd ausgeführt. Die genannten Stoffe stören somit die Bestimmung nicht, nur wenn der Alkohol in Gegenwart eines großen Überschusses an Acetaldehyd zu bestimmen ist, bemerkt man bei der Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat, daß die blaue Jodstärke-Färbung nach Verlauf von 1—1½ Min. wiederkehrt; in solchen Fällen hat man nur bis zum ersten Verschwinden der Blaufärbung zu titrieren.

b) Bestimmung und Trennung des Isobutyl- und Isoamylalkohols³⁾.

Zur Herstellung der Ausgangslösung des Isobutylalkohols verseiften wir 3.5589 g eines auf das sorgfältigste durch Destillation gereinigten Isobutylacetats, Sdp. 116° bis 116.5°, mit Natronlauge und füllten auf 250 ccm auf. Die Lösung entspricht somit einer 0.1237-n. $\text{C}_4\text{H}_9\text{.OH}$ -Lösung. Für die Ausgangslösung des Isoamylalkohols wurde Isoamylalkohol (Kahlbaum) sorgfältig durch Destillation gereinigt und 2.4831 g einer Fraktion vom Sdp. 131—131.5° auf 250 ccm verdünnt. Die Lösung war somit 0.1126-n. Der Titer der verwendeten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entsprach 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, = 18.20 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Einige der erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

³⁾ Der Kürze wegen seien die Bestimmungen des *n*-Propyl- und Isopropylalkohols fortgelassen, die gleichfalls theoretische Resultate ergaben.

Tabelle 2.

Nr. der Analyse	Verwendeter Alkohol und ccm desselben	Be-rechnete Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Korrektur in ccm nach Ab-zug der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	Gef. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Ab-zug der Korrektur	Gef. % des Alkohols
222	10 ccm Isobutylalkohol-Lösung	12.90	0.1	13.0	100.8
223	„	12.90	-0.1	13.0	100.8
230	10 ccm Isoamylalkohol-Lösung	20.52	0.1	20.38	99.32
231	„	20.52	0.1	20.33	99.08
232	„	20.52	0.1	23.45	99.80

Die Analysen 223 und 230 sind bei Gegenwart von Acetaldehyd und Aceton ausgeführt. Isobutylnitrit siedet bei 95–99°. Ungeachtet dessen lassen sich beide Alkohole als Nitrite in den Zehnkugel-Apparat überführen und die Bestimmung der Alkohole mit hinreichender Genauigkeit ausführen. Diese mit verhältnismäßig hochsiedenden Alkoholen ausgeführten Bestimmungen ermutigten zu Versuchen, auch noch höhersiedende Alkohole wie Benzylalkohol, Glykol, Glycerin usw. zu bestimmen. Leider sind die sich hier bildenden Nitrite zu zersetzlich und der Dampfdruck derselben zu klein; denn bei 3-stdg. Durchleiten von CO_2 durch eine mit NaNO_2 und Essigsäure versetzte Lösung dieser Alkohole ging nur ein kleiner Bruchteil derselben als Nitrit in den Zehnkugel-Apparat über.

c) Mikroanalytische Bestimmung der Alkohole.

Die große Genauigkeit und Empfindlichkeit unserer Methode der Alkohol-Bestimmung schien es möglich zu machen, dieselbe auch für die Bestimmung der minimalsten Alkoholmengen auszuarbeiten. Nach einigen Versuchen in dieser Richtung gelang es auch, bis zu 3 mg $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ in 10 ccm Flüssigkeit mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Wir verwendeten hierfür einen Apparat, welcher demjenigen für die Makrobestimmungen ganz ähnlich war, nur wurden seine Dimensionen verkleinert. Als Entwicklungsgefäß diente ein Tropftrichter von 75 ccm Inhalt, und statt des Zehnkugel-Apparates wurde ein solcher mit nur drei Kugeln verwendet. Um gleichmäßige Korrekturen zu erhalten, ist streng darauf zu achten, daß die Durchströmungsgeschwindigkeit der Kohlensäure bei der Korrekturbestimmung und bei der Analyse die gleiche ist. Dieselbe betrug bei unseren Versuchen annähernd 25 Blasen pro Minute.

Die Ausgangslösung des Methylalkohols bereiteten wir durch Lösen von 3.1195 g 100-proz. Methylalkohols zu einem Liter, wovon 100 ccm abermals auf das zehnfache verdünnt wurden. 10 ccm dieser letzten Lösung entsprechen somit 3.12 mg $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$.

Titriert wurde mit $n/100$ -Lösungen. 10 ccm $n/100\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 9.10$ ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 10 ccm unserer CH_3OH -Lösung entsprechen somit 8.86 ccm der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Das Entwicklungsgefäß wurde mit 10 ccm der Lösung des Methylalkohols, 5 ccm einer gesättigten NaNO_2 -Lösung und 2 ccm 80-proz. Essigsäure beschickt. Der Kugel-Apparat enthielt 10 ccm 10-proz. KJ-Lösung und 1 ccm 15-proz. HCl.

Die Bestimmung Nr. 22 ist bei Gegenwart von Aceton und Acetaldehyd ausgeführt. Ganz ähnliche Ergebnisse lieferten auch Äthyl- und Isobutylalkohol, welche der Kürze wegen nicht angeführt werden sollen.

Tabelle 3.

Nr. der Analyse	Angewandte Menge des $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$	Theoretische Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Korrektur in ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbraucht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Abzug der Korrektur	Gef. $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ in %.
21	10 ccm = 3.12 mg	8.86	0.40	8.75	98.76
22	„	8.86	0.40	8.77	99.10
24	„	8.86	0.40	8.82	99.55

d) Die Bestimmung des Cocains.

Als fernere praktische Anwendung unserer Nitrit-Methode versuchten wir mit gutem Erfolg, dieselbe für die Bestimmung des Cocains anzuwenden, da uns hierfür gleichfalls eine gute Bestimmungsmethode fehlt.

Cocain ist bekanntlich der Methylester des Benzoyl-ekgonins, und als solcher läßt er sich quantitativ in je ein Molekül Methylalkohol, Benzoesäure und Ekgonin spalten. Auf der Bestimmung des hierbei entstehenden Methylalkohols haben wir die Cocain-Bestimmung begründet.

Zur Prüfung der Methode verwendeten wir ein sehr reines „Cocainum muriaticum“ von Merck. Das Molekulargewicht des salzsauren Cocains ist 340.6, und somit entsprechen 0.340 g des Salzes 10 ccm n_{10} -Methylalkohol.

Für die Bestimmung wurden 0.25—0.30 g des Salzes in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit 10—15-proz. Natronlauge bei Wasserbad-Temperatur verseift. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt schwach angesäuert, in den Apparat eingefüllt und der Methylalkohol-Gehalt bestimmt.

Der Titer des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ war: 10 ccm n_{10} - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 21.46$ ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Tabelle 4.

Nr. der Analyse	Angewandetes Cocain als HCl -Salz	Berechnet ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Korrektur	Gef. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (korrigiert)	Gef. salzsaures Cocain	%
142	0.2984	18.80	0.1	18.88	0.2996	100.4
143	0.2565	16.16	0.1	17.22	0.2573	100.3

Infolge der großen Empfindlichkeit der Methode läßt sich das Cocain auch bei Anwendung viel geringerer Mengen hinreichend genau bestimmen.

Wir versuchten auch, unsere Nitrit-Methode zur Bestimmung der primären aliphatischen Amine anzuwenden, welche bekanntlich durch salpetrige Säure nach der Gleichung $\text{R}\cdot\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{R}\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ zersetzt werden. Der sich bei der Reaktion bildende Alkohol müßte durch die salpetrige Säure gleichzeitig verestert und als Nitrit bestimmt werden können⁴⁾. Es scheint aber, daß diese Zersetzung nicht quantitativ verläuft; denn unter Verwendung von möglichst reinem Methylamin und Äthylamin gelang es uns auch bei Anwendung eines großen Überschusses der salpetrigen Säure, nur 80 % des Alkohols zu finden.

Riga, Universität, Analytisches und synthetisches Laboratorium.

⁴⁾ vergl. auch Freund und Lenze, B. 24, 2050, 3350 [1891].