

dann die auf 200 ccm verdünnte alkalische Lösung zur Entfernung von Unverseiftem ausgeäthert. Die wäßrig-alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Sie lieferte 3,2 g Krystalle vom Schmp. 106–110°. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Äther und Petroläther schmolz die Substanz bei 113–114°. Nach der Analyse handelt es sich um Äthylmalonsäure:

0.2710 g Sbst.: 0.4490 g CO₂, 0.1495 g H₂O.

C₅H₈O₄ (132.06). Ber. C 45.43, H 6.11. Gef. C 45.19, H 6.17.

Das nach dieser Behandlung noch Unverseifte wurde mit einer alkohol. Lauge, die aus 10 g Kaliumhydroxyd, 5 ccm Wasser und 40 ccm absol. Alkohol bereitet war, 8 Stdn. gekocht. Beim Aufarbeiten wurden 2.0 g einer krystallisierten Säure erhalten, die nach dem Umlösen aus Chloroform bei 127–129° schmolz. Nach der Analyse handelt es sich um Diäthylmalonsäure:

0.1590 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.1045 g H₂O.

C₇H₁₂O₄ (160.10). Ber. C 52.36, H 7.56. Gef. C 52.23, H 7.36.

365. D. Vorländer: Über Aminometrie (unter Mitarbeit von Josef Fischer und Felicitas Wildner).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1933.)

Unter „Aminometrie“ verstehe ich die maßanalytische Bestimmung von Aminen mit Säuren unter Einsatz der Amine als Addenden für Säuren, unter möglichstem Ausschluß von wäßrigen und alkohol. Lösungsmitteln und von allen denjenigen Bedingungen, bei welchen die Amine zu Basen werden könnten. Basische Eigenschaften sind nicht identisch mit aminischen. Ich muß das wohl hervorheben bei dem derzeitigen, leider noch üblichen Stande unserer Namengebung¹⁾. Um die falsche Anwendung des Wortes „Base“ zu kennzeichnen, schrieb ich nach meinen ersten Versuchen von einer „Alkalimetrie“ ohne „Hydroxyl-Ionen“²⁾. Ich arbeitete damals mit einer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff-Gas in reinem Benzol und titrierte Anilin in Benzol bei Gegenwart von Dimethylamino-azobenzol als Indicator. Bei späteren Versuchen ergab sich, daß Benzol, Toluol und ähnliche Kohlenwasserstoffe (auch mit Permanganat und Soda gereinigtes Ligroin) nicht so geeignet sind, wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, weil der Farbumschlag mit dem Indicator bei den Kohlenwasserstoffen weniger scharf ist, als beim Chloroform; dieses bietet gegenüber dem Tetrachlorkohlenstoff die Gewähr größerer Reinheit und die Sicherheit, daß das Hydrochlorid des Dimethylamino-azobenzols sich nicht etwa unlöslich ausscheidet³⁾. Die sehr kleinen Mengen Alkohol (< 1%), die dem reinen Chloroform des Handels zugesetzt sind, auch Spuren von Feuchtigkeit, haben keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Titration. Der Farbumschlag zwischen HCl und Dimethylamino-azobenzol in CHCl₃-Lösung ist bei geeigneter Konzentration des Indicators äußerst scharf und

¹⁾ vergl. Journ. prakt. Chem. [2] **87**, 84 [1913]; Ztschr. angew. Chem. **38**, 1154 [1925]; B. **52**, 268 [1919].

²⁾ B. **36**, 1487 [1903].

³⁾ Vorländer u. E. Wolferts, B. **56**, 1231 [1923].

viel empfindlicher, als bei wäßrigen Lösungen⁴⁾, z. B. 100 ccm CHCl_3 enthalten $\text{g HCl} : \text{g Indicator} = 2.5 \times 10^{-6} : 4.0 \times 10^{-5}$ oder $7.3 \times 10^{-6} : 8.5 \times 10^{-5}$ oder $10.7 \times 10^{-6} : 6.2 \times 10^{-4}$. Es gibt hier beim Chloroform einen wirklichen Umschlags-Punkt von gelb zu rot, wenn keine Störenfriede zugegen sind. Ein Umschlags-Intervall geben Benzol und Toluol, und zwar Benzol in geringerem Maße als Toluol, selbst in reinem Zustande. Man kann indessen bis zu 40 Vol.-Proz. reines Toluol oder Benzol dem Chloroform zumischen, falls die Löslichkeits-Verhältnisse des zu titrierenden Amins dies erfordern, ohne die Schärfe des Farbumschlags wesentlich zu mindern. Bei einem Umschlags-Intervall läßt sich dessen Mittelpunkt verwerten.

Als Indicator-Lösung dient eine Lösung von 0.05 g Dimethylamino-azobenzol in 100 ccm Chloroform. Wesentlich ist, daß die zu titrierende Mischung bis zum Umschlag nur sehr schwach gelb aussieht. Die Lösung von HCl in Chloroform erhält man durch Einleiten von trockenem HCl-Gas (aus NaCl und konz. H_2SO_4) und nötigenfalls durch Verdünnung mit CHCl_3 , so daß die Lösung etwa 0.01—0.03-n. ist; man stellt die HCl-Lösung ein durch Schütteln einer gemessenen Menge mit Wasser und durch Titration der Emulsion mit $\frac{1}{20}$ -n. Barytwasser oder Natronlauge (Phenol-phthalein). Zur direkten Einstellung der HCl- CHCl_3 -Lösung eignet sich eine gewogene Menge von reinem, aus Alkohol umkrystallisiertem und getrocknetem Tribenzylamin⁵⁾ (Schmp. 91°) in CHCl_3 . Die Amin-Lösung im Erlenmeyer-Kölbchen wird mit einem durchlochtem Uhrglas bedeckt oder mit doppeldurchlochtem Korkstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das Hahnrohr der Bürette hindurch führt, während in der anderen Bohrung ein kleines Chlorcalcium-Rohr steckt (keine Gummi-Verbindungen). Der Faktor der ($\text{HCl} + \text{CHCl}_3$)-Lösung muß täglich von neuem kontrolliert werden. Wiedergewinnung der gebrauchten gelben CHCl_3 -Lösungen durch Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser, durch Kochen über Tierkohle, Trocknen über CaCl_2 und durch Destillieren. Die Indicator-Lösung ist „ewig“ haltbar (bis jetzt 20 Jahre!), auch wenn das CHCl_3 keinen Alkohol enthält⁶⁾.

Einstellung von ($\text{HCl} \times \text{CHCl}_3$)-Lösungen verschiedener Konzentration:

a) mit Wasser und Barytwasser (Phenol-phthalein), b) mit Tribenzylamin (Dimethylamino-azobenzol)

gef. a)	0.0488	0.02320	0.01302	0.00771-n.
„ b)	0.0487	0.02317	0.01300	0.00769-n.

Tribenzylamin, gelöst in je 10—40 ccm CHCl_3 , 3—10 Tropfen Indicator-Lösung (s. oben) (1 Tropfen = 0.02 ccm):

gewog.	0.2830	0.1415	0.1193	0.1188	0.0708 g
gef.	0.2828	0.1411	0.1199	0.1197	0.0707 g

Bei flüchtigen stärkeren Aminen ergeben sich in CHCl_3 -Lösungen Fehlerquellen durch Verdunstung und Nebelbildung, auch wenn man das in kleinen Wägegäschchen (mit Glasstopfen) abgewogene Amin unmittelbar in gekühltes Chloroform einbringt und titriert. Einwiegen der Substanz in überschüssige

⁴⁾ Vorländer, Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges. **28**, 385 [1918]; im Chem. Zentralbl. nicht referiert. ⁵⁾ Mason, Journ. chem. Soc. London **63**, 1314 [1893].

⁶⁾ Für die Konservierung des Chloroforms pro narcosi kann man auf 0.1—0.05 g Dimethylamino-azobenzol im Liter zurückgehen. Solche Lösungen würden für medizinische Verwendung den Vorteil haben, daß eine etwa eintretende Zersetzung sofort sichtbar ist (Rötung durch HCl, Entfärbung durch Cl_2), und daß eine Verwechslung mit Äther unmöglich ist. Von ärztlicher Seite scheinen keine Bedenken gegen das gelbe Chloroform zu bestehen.

(HCl + CHCl₃)-Lösung und Zurücktitrieren mit eingestellter Tribenzylamin-Lösung sind angängig.

Tripropylamin	gewog.	0.0967;	gef.	0.0964. —	gew.	0.1048;	gef.	0.1045 g
Benzyl-methyl-amin .	„	0.1390;	„	0.1357. —	„	0.1280;	„	0.1244 g
Diäthylamin	„	0.0890;	„	0.0874. —	„	0.1008;	„	0.0992 g
Piperidin	gewog.	0.0650;	0.0735;	0.0785;	0.0863 g			
	gef.	0.0634;	0.0723;	0.0751;	0.0825 g			

Pyridin ergab ein ungünstiges Umschlags-Intervall:

gewog.	0.0728;	0.0778;	0.1501;	0.1743 g
gef.	0.0713;	0.0766;	0.1474;	0.1620 g

Unreines Pyridin ließ sich nicht titrieren. 2.6-Dimethyl- γ -pyron ist zu schwach aminisch; es bindet in Chloroform-Lösung kaum Spuren von HCl.

Bei den aromatischen Aminen, besonders beim *p*-Toluidin, α -Naphthylamin, Benzidin u. a., scheiden sich die Hydrochloride mehr oder weniger während des Titrierens aus; hier beobachtet man ein Umschlags-Intervall verschiedener Breite. Die Verwendbarkeit des Verfahrens beschränkt sich wegen der starken Färbung der käuflichen Amine auf frisch destillierte und getrocknete Präparate:

<i>o</i> -Toluidin	gewog.	0.0740	0.1120	0.1340	0.1543 g
	gef.	0.0706	0.1080	0.1250	0.1477 g
<i>m</i> -Toluidin	gewog.	0.1184	0.1123	0.3281	0.1504 g
	gef.	0.1137	0.1079	0.3151	0.1445 g
<i>p</i> -Toluidin	gewog.	0.7612	0.3806	0.1268	0.0761 g
	gef.	0.7414	0.3707	0.1236	0.0742 g

Beim *p*-Toluidin sind die Abweichungen durchschnittlich geringer (2.5 %) als bei den Isomeren (*m*-Toluidin 4.0 Proz.), *o*-Toluidin (4.4 Proz.). Bei den folgenden aromatischen Aminen beträgt der Fehler weniger als 1 Proz.:

<i>N</i> -Dimethyl- <i>o</i> -toluidin	gewog.	0.2930	0.1590	0.1051 g	
	gef.	0.2911	0.1582	0.1043 g	
<i>asymm.</i> <i>m</i> -Xylidin	gewog.	0.1770	0.2010	0.1941 g	
	gef.	0.1754	0.1991	0.1923 g	
<i>ps</i> -Cumidin	gewog.	1.0453	0.5227	0.2090	0.1045 g
	gef.	1.0410	0.5202	0.2081	0.1040 g
α -Naphthylamin	gewog.	0.6254	0.2080	0.0347 g	
	gef.	0.6220	0.2063	0.0345 g	

Einige zweisäurige Alkaloide gaben die ihrem zweifach aminischen Charakter entsprechenden Werte, wenn man darauf achtet, daß die Umsetzung des Chlorwasserstoffes (oder des Bishydrochlorids) mit dem freien Amin einige Sekunden dauern kann (besonders beim Cinchonin gegen Ende der Titration beobachtet). Das Krystallwasser im Brucin gibt keinerlei Störung; der Farbumschlag ist auf 1 Tropfen (HCl + CHCl₃)-Lösung (0.01-*n*.) sehr scharf.

Cinchonin	gewog.	0.1200	0.1188	0.2000	0.1000	0.0500	0.0125 g	
	gef.	0.1190	0.1172	0.1987	0.0994	0.0497	0.0124 g	
Chinin (wasser-frei)	gewog.	0.1187;	gef.	0.1200. —	gew.	0.1212;	gef.	0.1223 g
Strychnin	„	0.1237;	„	0.1252. —	„	0.1217;	„	0.1232 g
Brucin (wasser-frei)	„	0.1238;	„	0.1282. —	„	0.1208;	„	0.1255 g
Brucin + 2H ₂ O	„	0.1244;	„	0.1265. —	„	0.1207;	„	0.1227 g
Brucin (pro anal. Merck)								
C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄ , 2H ₂ O	„	0.1203;	„	0.1205. —	„	0.1193;	„	0.1191 g

Ob dieses aminometrische Verfahren für die Praxis nützlich werden könnte, vermag ich nicht zu entscheiden. Für die schwächeren Amine kennt man kein anderes besseres Verfahren. Gibt es eine in Chloroform lösliche Säure, etwa eine Sulfonsäure, die man an Stelle des Chlorwasserstoffs setzen könnte? Schwefelsäure ist in Chloroform ganz unlöslich; Trichlor-essigsäure⁷⁾ und wasserfreie Oxalsäure geben keine brauchbaren Farbumschläge, wenigstens nicht mit Dimethylamino-azobenzol; Bromwasserstoff an Stelle von Chlorwasserstoff bietet keine Vorteile; Versuche mit Pikrinsäure⁸⁾ und verschiedenen Indicatoren sind noch nicht spruchreif.

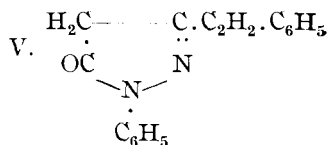
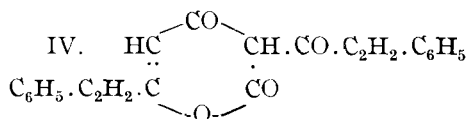
366. W. Borsche und M. Lewinsohn:
Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, XIV. Mit-
teil.¹⁾: Über Cinnamoyl-essigester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
 (Eingegangen am 28. Oktober 1933.)

In den vorhergehenden Abhandlungen wurde nachgewiesen, daß die charakteristischen Bestandteile der Kawawurzel (Kawain, Dihydrokawain, Methysticin, Dihydro-methysticin, Yangonin) sich von γ -ungesättigten β -Keton-säuren $X.CH:CH.CO.CH_2.CO_2H$ ableiten, deren Ester aus den entsprechend acylierten Acetessigestern durch Entacetylierung synthetisch gewonnen werden können: $X.CH:CH.CO.CH(CO_2R).CO.CH_3 \xrightarrow{H_2O} X.CH:CH.CO.CH_2.CO_2R + CH_3.CO_2H$.

Da die typische Atomgruppierung $.CO.CH_2.CO_2R$ des Acetessigesters in diesen Estern unverändert vorhanden ist, mußten sie, wie der Stammstoff, zu den verschiedenartigsten Synthesen verwendbar sein. Wir haben einige davon mit dem Anfangsglied der Reihe, dem Cinnamoyl-essigester, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (I), durchgeführt und zum Vergleich auch die gesättigte Verbindung, den δ -Phenyl- β -keto-valeriansäure-ester, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (II), denselben Umwandlungen unterworfen, über die wir im folgenden berichten.

Cinnamoyl-essigester entsteht, neben anderen Produkten (Zimtsäure, Benzal-aceton usw.), in guter Ausbeute bei der Teilhydrolyse des Cinnamoyl-acetessigesters, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$ (III), durch 75-proz. Essigsäure und ist als Cu-Verbindung leicht aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Zur Reinigung wird er am besten aus Petroläther umkrystallisiert. Denn bei der Destillation im Vakuum zersetzt er sich größtenteils zur zugehörigen Dehydracetsäure $C_{22}H_{16}O_4$ (Styryl-6-cinnamoyl-3-pyrnon-(2.4), IV).



⁷⁾ vergl. Weissberger u. Fasold, Ztschr. physikal. Chem. (A) **157**, 65 [1931].

⁸⁾ Die Lösungen der Säure in $CHCl_3$ sind beinahe farblos und geben mit Dimethylamino-azobenzol einen scharfen Umschlagpunkt.

¹⁾ XIII. Mittel.: B. **66**, 803 [1933].