

163. Fritz Micheel und Josef Schierholt*): Eine quantitative Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Anilin

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]
(Eingegangen am 29. April 1952)

Es wird eine quantitative colorimetrische Bestimmung kleinster Anilinnengen beschrieben, die nicht bei Gegenwart von Eiweißhydrolysaten und Aminosäuren versagt. Dabei wird von der Bildung eines blauen Farbstoffes Gebrauch gemacht, der sich durch Oxydation des Anilins mit Chlorkalk in essigsaurer Lösung und anschließende Kondensation mit Phenol im ammoniakalischen Milieu bildet.

Für die qualitative und quantitative Bestimmung des Anilins sind eine größere Zahl von Methoden bekannt, die z. Tl. für das Anilin spezifisch sind, z. Tl. auch für andere aromatische Amine angegeben werden. Da der Umfang der diesbezüglichen Literatur sehr groß ist, sei hier darauf verzichtet, sie im einzelnen zu zitieren. Wir waren daran interessiert, eine zuverlässige colorimetrische Bestimmung des Anilins zu haben, die von einer möglichst dauerhaften Färbung Gebrauch macht und es gestattet, auch sehr geringe Anilinnengen exakt zu bestimmen. Sie sollte insbesondere auch bei Gegenwart von Eiweißhydrolysat und Aminosäuren durchführbar sein.

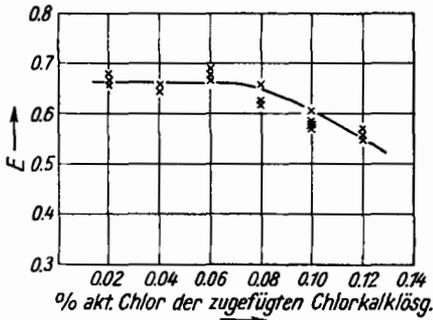
Mehrere von uns daraufhin geprüfte Methoden befriedigten nicht. Insbesondere schied auch die sehr empfindliche colorimetrische Methode, die von der Umwandlung der violetten Chlorkalkfärbung in ein stabiles Gelb im alkalischen Gebiet Gebrauch macht¹⁾, aus, weil sie bei Gegenwart von Eiweißhydrolysat versagt. Wir haben deshalb ein colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet, das sich auf eine von T. J. Jefremenko²⁾ beschriebene, empfindliche qualitative Farbreaktion des Anilins mit Chlorkalk und Phenol stützt. Wird eine verdünnte anilinhaltige Lösung im essigsauren Milieu unter im folgenden beschriebenen Bedingungen mit Chlorkalk oxydiert und sodann im ammoniakalischen Milieu mit Phenol versetzt, so entsteht eine tiefblaue Färbung, die beständig ist und sich zur Colorimetrie kleinster Anilinnengen vorzüglich eignet. Die Reaktion wird durch Eiweißhydrolysat und Aminosäuren nicht gestört. Die Messungen wurden im Zeiß-Pulfrich-Stufenphotometer durchgeführt, am besten mit dem Filter S 61, in dessen Bereich die Extinktion des gebildeten Farbstoffes ein Maximum (610 m μ) zeigt.

Die Filter S 66, S 57 und S 53 sind weniger geeignet. Man kann bei Verwendung einer 20-mm-Cüvette bis zu 0.06 mg (in 20 ccm Lösung) mit einem mittleren Fehler von $\pm 1.5 \gamma$, bei Verwendung einer 10-mm-Cüvette bis zu 0.11 mg (in 20 ccm Lösung) mit der gleichen Fehlerbreite und mit einer 5-mm-Cüvette bis zu 0.11 mg (in 20 ccm Lösung) mit etwas geringerer Genauigkeit bestimmen. Auch bei Mengen von weniger als 0.01 mg in 20 ccm Lösung nimmt die Genauigkeit etwas ab. Es gelingt jedoch, noch 0.001 mg Anilin in 20 ccm Lösung qualitativ zu erkennen. Die Reaktion ist also außerordentlich empfindlich. Der Einfluß der Zeit und der Konzentration der einzelnen Reagenzien auf

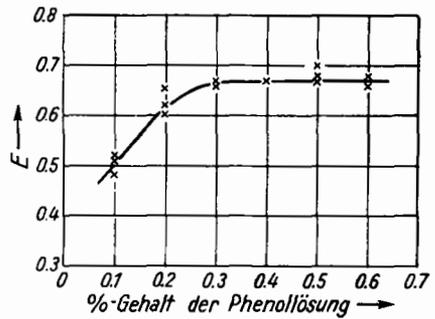
*) J. Schierholt, Diplomarbeit, Münster 1950.

¹⁾ E. Elvove, C. 1918 I, 1074; O. L. Evenson, J. A. Kime u. S. S. Forrest, C. 1937 II, 1689. ²⁾ C. 1940 I, 3300.

die Bestimmungsmethode wurde eingehend untersucht. Zur Oxydation des Anilins mit Chlorkalk genügen 2 Minuten. Für die Bestimmung wurden aus technischen Gründen 5 Minuten genommen, da jeweils 10 Ansätze nebeneinander ausgeführt wurden. Die Umsetzung mit Phenol in ammoniakalischer Lösung ist nach 2 Stdn. beendet. Auch nach 24 Stdn. ist keine weitere Farbvertiefung festzustellen. Das Ammoniak kann nicht durch



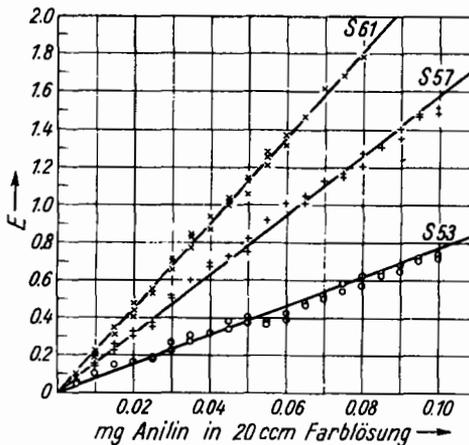
Abbild. 1. Einfluß der Konzentration des akt. Chlors auf die Farbstoff-Bildung



Abbild. 2. Einfluß der Phenolkonzentration auf die Farbstoff-Bildung

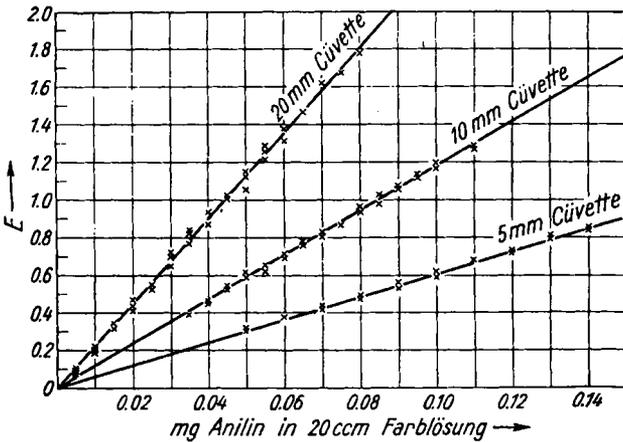
Methylamin ersetzt werden; man erhält in diesem Falle nur eine gelbe Lösung. Die Konzentration an aktivem Chlor (als Chlorkalk) wird am besten bei 0,06% gehalten. Bei höheren Konzentrationen nehmen die Extinktionswerte ab. Den Einfluß der Konzentration des akt. Chlors auf eine gegebene Reaktionslösung zeigt die Abbild. 1.

Die Konzentration des Ammoniaks ist, sofern es in hinreichendem Überschuß vorliegt, ohne Einfluß auf die Bestimmungsmethode. Die Phenolkonzentration wurde bei der Bestimmung zu 0,5% gewählt. Ihr Einfluß auf die Farbstoff-Bildung ergibt sich aus der Abbild. 2.



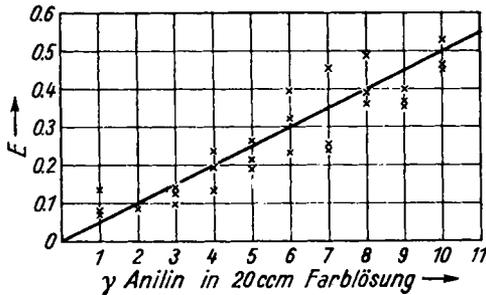
Abbild. 3. Extinktionskurven in Abhängigkeit von den zur Bestimmung der Farbstoff-Bildung verwendeten Filtern

Der Verlauf der Extinktionskurven mit den Filtern S 61, S 57 und S 53 und den Cüvetten von 20 mm, 10 mm und 5 mm (Filter S 61) ergibt sich aus den Abbild. 3 u. 4.



Abbild. 4. Extinktionskurven in Abhängigkeit von den zur Bestimmung der Farbstoff-Bildung verwendeten Cuvetten

Wie die Abbild. 5 zeigt, wird die Genauigkeit bei Anwesenheit von weniger als 10 γ Anilin in 20 ccm Gesamtlösung geringer.



Abbild. 5. Schwankungen der Extinktionswerte bei < 10 γ /20 ccm Gesamtlösung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche

Die für die Aufstellung der Eichkurve erforderliche essigsäure Anilin-Lösung wird wie folgt hergestellt:

100 ccm reines Anilin werden fraktioniert destilliert und eine mittlere Fraktion (40 ccm) vom Sdp.₇₃₅ 181° einer erneuten Destillation unterworfen. Eine mittlere Fraktion (Sdp.₇₃₅ 181°) von 10 ccm zeigt bei der Titration nach der Bromid-Bromat-Methode einen Gehalt von 99.92% Anilin. Hiervon werden 1000 g im 1-l-Meßkolben mit Wasser und 30 ccm Eisessig gelöst. Diese Stamm-Lösung hält sich monatelang unverändert. Die Meß-Lösung wurde durch Abpipettieren von 10 ccm Stamm-Lösung und Auffüllen auf 1 l hergestellt (1 ccm dieser Lösung enthält 0.01 mg Anilin). Von dieser Meß-Lösung werden zur Aufnahme der Eichkurven entsprechende Mengen in 17 ccm essigsäures Wasser gegeben, 1 ccm einer 0.06% akt. Chlor enthaltenden Chlorkalk-Lösung hinzugegeben und durchgeschüttelt. Nach 5 Min. wird mit 1 ccm n NH₃ versetzt und darauf

1 ccm einer 0,5-proz. Phenol-Lösung unter Umschütteln hinzugegeben³⁾. Diese insgesamt 20 ccm Lösung werden zur vollen Entwicklung der Farbe 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Man führt einen Blindversuch mit einer ganz analog zubereiteten Lösung aus, die statt der Anilin-Lösung dest. Wasser enthält.

Analyse einer Anilin-Lösung unbekannter Konzentration: Die Anilin-Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und soll in 100 ccm etwa 0,2–2,5 mg Anilin enthalten. Je 10 ccm dieser Lösung werden mit Wasser auf 17 ccm verdünnt und weiter wie oben beschrieben verfahren. Man mißt unter Verwendung einer entsprechenden Cüvette, am besten mit Filter S 61, gegen eine Blind-Lösung, die Reagenzien in den gleichen Konzentrationen, aber kein Anilin enthält. Aus den Eichkurven (Abbild. 4) kann man unmittelbar die Anilinmenge ablesen. Die Fehlerrechnung, die hier im einzelnen nicht angegeben sei, ergibt einen mittleren Fehler von $\pm 1,5 \gamma$.

164. Fritz Micheel, Rolf Frier, Elisabeth Plate u. Alwin Hiller: Neue Darstellungsmethoden für 1-Amino-Zucker und einige ihrer N-Substitutionsprodukte

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 29. April 1952)

1-Amino-Derivate von *d*-Glucose, Cellobiose und Lactose wurden nach neuen Verfahren gewonnen, und zwar entweder durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf die Acetobromverbindungen oder noch besser durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die freien Zucker bei höherer Temperatur im geschlossenen Gefäß unter Druck. Es werden ferner einige Kondensationsprodukte der Cellobiose mit aliphatischen und aromatischen Aminen beschrieben.

Die 1-Amino-aldosen (Osimine) werden nach der Methode von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent¹⁾ durch Umsetzung der freien Zucker mit alkoholischem Ammoniak in einer sich meist über mehrere Wochen hinziehenden Reaktion erhalten. Dieses Verfahren verläuft bei einigen Monosacchariden, wenn man von der langen Zeit, die es in Anspruch nimmt, absieht, befriedigend (Glucose, Xylose u. a.), versagt jedoch weitgehend bei anderen, z. B. bei der Lactose. Bei der Maltose gelang es uns nicht, die nach der Literatur in sehr geringer Ausbeute zu erhaltende 1-Amino-Verbindung zu gewinnen. Da für die Umsetzung mit Eiweißstoffen verschiedene 1-Amino-Derivate von Mono- und Oligosacchariden benötigt wurden, bestand die Aufgabe, ein einfaches, sicheres und vor allem schnell arbeitendes Verfahren zu deren Darstellung zu finden, das allgemeiner Anwendung fähig ist. Es zeigte sich, daß man unter geeigneten Bedingungen, ausgehend von den Acetohalogen-Verbindungen der Aldosen, zu ihren 1-Amino-Derivaten gelangen kann. Aber die Ausbeute ist auch hier von der Natur des Zuckers abhängig. Mit trockenem alkoholischem Ammoniak erhält man bei diesem Verfahren jedoch nicht die gewünschten Stoffe, sondern in einer Sekundärreaktion bilden

³⁾ Das Phenol ist ein reines Präparat des Handels.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 14, 98, 156 [1895].