

# Beitrag zur Bestimmung aromatischer Aldehyde

Von

A. EITEL und G. LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie und organische Technologie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Anlässlich unserer Messungen über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion ergab sich die Notwendigkeit, Benzaldehyd und die 3 Monochlorbenzaldehyde so exakt als möglich zu bestimmen. E. L. MOLT<sup>1</sup> und J. J. BLANKSMA und W. H. ZAAIJER<sup>2</sup> verfolgten bei ähnlichen Untersuchungen die Konzentration des Aldehyds als p-Nitrophenylhydrazon. K. H. GEIB<sup>3</sup> verwendete zur Bestimmung des Furfurols die Titration nach RIPPER<sup>4</sup> mittels Natriumbisulfid und Rücktitration mit *n*/10-Jodlösung. Als Genauigkeit wird für diese Methode eine Fehlergrenze von 2% angegeben. Als maßanalytisches Verfahren existiert noch die Vorschrift von H. SCHULTES<sup>5</sup>, deren gute Verwendbarkeit von Y. R. NAVES<sup>6</sup> und SCHIMMEL u. Co.<sup>7</sup> bestätigt wird. Danach wird der zu untersuchende Aldehyd mit Hydroxylaminsulfat behandelt und die freigewordene Schwefelsäure mittels Alkali und Bromphenolblau als Indikator titriert. Bei der Überprüfung dieser Methode zeigte sich jedoch, daß der Umschlag des Indikators, welcher in pufferfreier Lösung scharf von gelb auf blau geht, durch ein viel breiteres Farbintervall läuft. Man mußte auf einen Farbton einstellen, der zwischen blaurot und gelbgrün lag, der bei hellem Tageslicht noch einigermaßen genau erkannt werden konnte, bei künstlichem Lichte aber kaum präzise festzustellen war.

<sup>1</sup> Dissertation Leiden 1934, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 233.

<sup>2</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57 (1938) 727.

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. (A) 169 (1934) 41.

<sup>4</sup> I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 1927, I. Bd, S. 172.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. 47 (1934) 258.

<sup>6</sup> Parfums de France 10 (1932) 198; 13 (1935) 298.

<sup>7</sup> Ber. SCHIMMEL 1928, 19; 1929, 20, 152.

Es wurde nun nach einer geeigneten gewichtsanalytischen Methode gesucht und als solche die Fällung als 2, 4-Dinitrophenylhydrazon herangezogen. O. L. BRADY und G. ELSMIE<sup>8</sup> empfehlen 2, 4-Dinitrophenylhydrazin zur Abscheidung und Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen, O. FERNANDEZ und Mitarbeiter<sup>9</sup> zur quantitativen Bestimmung verschiedener Oxoderivate. H. A. IDDLES und C. E. JACKSON<sup>10</sup> und R. E. HOUGHTON<sup>11</sup> geben Verfahren zur quantitativen Bestimmung aromatischer Aldehyde an. Erstere verwenden zur Fällung salzsaures 2, 4-Dinitrophenylhydrazin und arbeiten bei Eiskühlung. M. J. HUNTER, G. F. WRIGHT und H. HILBERT<sup>12</sup> erproben diese Methode am Furfurol, finden eine nur 92%ige Ausbeute und bezeichnen sie als zur Analyse nicht geeignet. R. E. HOUGHTON<sup>11</sup> versetzt den in verdünntem Äthanol gelösten Aldehyd unter ständigem Rühren mit einem Reagens, bereitet durch Lösen von 0,25 g 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in 2,5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 50 cm<sup>3</sup>. Nach Absetzen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2*n*-Schwefelsäure und sodann mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Die vom Autor angegebenen Analysenergebnisse bewegen sich zwischen 90,55 und 97,64%. Leider ist nicht vermerkt, wie hochprozentig die angewandten Benzaldehydproben an Benzoesäure waren.

Bei der Überprüfung der Methode von HOUGHTON wurde zunächst beobachtet, daß das von ihm angewandte Reagens nicht stabil ist; bereits nach einigen Stunden scheiden sich daraus rote Kristalle aus. Verwendet man das frisch bereitete Reagens zur Analyse und nimmt man etwas Überschuß, was sich bei unbekanntem Aldehydmengen nicht gut vermeiden läßt, so finden sich diese Kristalle im Niederschlag des Hydrazons, wodurch die Werte unbrauchbar werden, da sich jene auch durch Waschen mit 2*n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht entfernen lassen. Diese Kristalle wurden als 2, 4-Dinitrophenylhydrazin identifiziert, das durch Hydrolyse des Sulfats entstanden war. Schon F. CURTIUS und M. MAYER<sup>13</sup> gaben an, daß das 2, 4-Dinitrophenylhydrazin nur mit

<sup>8</sup> Analyst 51 (1926) 77; Chem. Zbl. 1926 I, 2610.

<sup>9</sup> O. FERNANDEZ, L. SOCIAS u. C. TORRES, Chem. Zbl. 1932 I, 1808; O. FERNANDEZ u. L. SOCIAS, Chem. Zbl. 1932 II, 2497.

<sup>10</sup> Chem. Zbl. 1935 II, 1410.

<sup>11</sup> Amer. J. Pharmaz. 106 (1934) 62.

<sup>12</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 744.

<sup>13</sup> J. prakt. Chem. [2] 76 (1907) 369.

sehr starken Säuren Salze bildet, die mit Wasser wieder zerfallen. Die aus dem Reagens von HOUGHTON nach einigen Tagen ausgefallenen Kristalle betragen gewichtsmäßig zirka die Hälfte der aufgelösten Substanz. Es lag daher nahe, die Lösung in doppelter Verdünnung herzustellen, sodann bleibt das Reagens stabil, erst nach längerer Zeit scheiden sich einige wenige Kristalle aus, von denen vor der Analyse abfiltriert wurde. Es erwies sich in der Folge auch das angegebene Auswaschen des Niederschlages mit  $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$  als nicht notwendig, durch häufige Dekantation kann man auch mit Wasser den Überschuß des Fällungsmittels quantitativ entfernen, was anscheinend HOUGHTON nicht gelungen ist, da er angibt, der Niederschlag müsse binnen  $1\frac{1}{2}$  Stunden getrocknet werden, weil er sich sonst dunkel färbt und an Gewicht zunimmt. Man kann das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds (Schmp.  $238^\circ$ !) beliebig lange auf  $110^\circ$  erhitzen, ohne daß es sein Gewicht ändert. Die etwas abgeänderte Methode von HOUGHTON lieferte sodann sehr brauchbare Resultate. Bei den ersten Bestimmungen wurde Alkohol als Lösungsmittel benützt, bei den späteren Dioxan. Pro Millimol Aldehyd wurden  $100\text{ cm}^3$  eines Reagens, erhalten durch Lösen von  $2\frac{5}{8}\text{ g}$  Dinitrophenylhydrazin in  $50\text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit  $950\text{ cm}^3$  Wasser, angewendet.

#### a) Bestimmung des Benzaldehyds.

$0\cdot9852\text{ g}$  Benzaldehyd (durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit Soda und nachfolgender Destillation im Stickstoffstrom möglichst entsäuert) wurden in  $100\text{ cm}^3$  säurefreiem Alkohol gelöst,  $50\text{ cm}^3$  davon verbrauchten  $0\cdot29\text{ cm}^3$   $n/10$  NaOH, was einem Säuregehalt von  $0\cdot72\%$  und einem Aldehydgehalt von  $99\cdot28\%$  entspricht. Je  $5\text{ cm}^3$  der Lösung wurden in  $50\text{ cm}^3$  Reagens einfließen gelassen, mit Wasser auf  $200\text{ cm}^3$  verdünnt und mechanisch gerührt. Schon nach wenigen Minuten war der Benzaldehydgeruch verschwunden und der Niederschlag setzte sich gut ab. Er wurde nach Stehenlassen über Nacht auf einen Glassintertiegel gesammelt; bei Probe I und III wurde mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, bei den anderen nur mit Wasser unter häufiger Dekantation. Nach Prüfung der Filtrate auf Freisein von Sulfat wurde bei  $110^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nr.	Auswaage	% Benzaldehyd	% Fehler
I	0'1318	99'17	— 0'11
II	0'1319	99'24	— 0'04
III	0'1312	98'72	— 0'56
IV	0'1310	98'58	— 0'70

0'5248 g desselben Benzaldehyds wurden in 20 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst, davon je 2 cm<sup>3</sup> zur Analyse gebracht.

Nr.	Auswaage	% Benzaldehyd	% Fehler
I	0'1401	98'95	— 0'33
II	0'1404	99'15	— 0'13
III	0'1406	99'28	0'00
IV	0'1400	98'88	— 0'40

#### b) Bestimmung des o-Chlorbenzaldehyds.

Um vollständig isomerenfreien o-Chlorbenzaldehyd, der für unsere kinetischen Messungen benötigt wurde, herzustellen, wurde folgendermaßen verfahren:

o-Acettoluidid, durch dreimaliges Umkristallisieren gereinigt, Schmp. 110°, wurde mit HCl verseift, die entstandene Base nach H. ERDMANN<sup>14</sup> in o-Chlortoluol übergeführt. Letzteres wurde mit der berechneten Menge Brom zum o-Chlorbenzalbromid umgesetzt und dieses mit einem Gemisch von gleichen Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 % SO<sub>3</sub>) zum o-Chlorbenzaldehyd verseift. Die ätherische Lösung des gewonnenen Aldehyds wurde mit Soda entsäuert und sodann der Aldehyd im Stickstoffstrom destilliert und sofort in gewogenen Ampullen eingeschmolzen.

0'6864 g wurden in 20 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst, 10 cm<sup>3</sup> verbrauchten 0'11 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH, das entspricht einem Säuregehalt von 0'50 %

<sup>14</sup> Liebigs Ann. Chem. 272 (1893) 145.

und einem Aldehydgehalt von 99·50%. Je 2  $cm^3$  obiger Lösung wurden ebenso analysiert wie vorhin der Benzaldehyd, nur mußte hier länger gerührt werden, bis sich der Niederschlag gut absetzte.

Nr.	Auswaage	% Chlorbenzaldehyd	% Fehler
I	0·1548	98·81	— 0·69
II	0·1551	99·02	— 0·48
III	0·1546	98·70	— 0·80
IV	0·1553	99·13	— 0·37

#### c) Bestimmung des m-Chlorbenzaldehyds.

m-Nitrobenzaldehyd wurde wiederholt aus Äther umkristallisiert, bis er konstant bei 59° schmolz. Aus diesem wurde nach H. ERDMANN und E. SCHWECHTEN<sup>15</sup> m-Chlorbenzaldehyd hergestellt.

0·7259 g wurden in 20  $cm^3$  Dioxan gelöst, 10  $cm^3$  dieser Lösung verbrauchten 0·19  $cm^3$  n/10 NaOH, dies entspricht einem Säuregehalt von 0·82% und einem Aldehydgehalt von 99·18%. Je 2  $cm^3$  der Lösung wurden analysiert:

Nr.	Auswaage	% Chlorbenzaldehyd	% Fehler
I	0·1636	98·79	— 0·39
II	0·1635	98·72	— 0·46
III	0·1639	98·97	— 0·21
IV	0·1636	98·79	— 0·39

#### d) Bestimmung des p-Chlorbenzaldehyds.

0·8050 g reinsten Aldehyds (Schmp. 51°) wurden in 20  $cm^3$  Dioxan gelöst. 10  $cm^3$  davon verbrauchten keine Lauge. Je 2  $cm^3$  wurden analysiert:

<sup>15</sup> Liebigs Ann. Chem. 260 (1890) 59.

Nr.	Auswaage	% Chlorbenzaldehyd	% Fehler
I	0'1828	99'51	— 0'49
II	0'1831	99'68	— 0'32
III	0'1825	99'38	— 0'62
IV	0'1833	99'79	— 0'21

Aus obigen Versuchen geht hervor, daß diese Methode sehr brauchbare Werte liefert, die nur um wenig zu tief liegen, was auf eine Oxydation während der Bestimmung zurückzuführen ist.

e) Über die 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

Von den so erhaltenen 2,4-Dinitrophenylhydrazonen sind bisher beschrieben: das Hydrazon des Benzaldehyds von CURTIUS und DEDICHEN<sup>16</sup> mit Schmp. 235° und von PURGOTTI und CIUSA<sup>17</sup> mit Schmp. 203°; das Hydrazon des o-Chlorbenzaldehyds von K. MACBETH und R. PRICE<sup>18</sup> mit Schmp. 209° und von A. PICCARD und L. MAYLAN<sup>19</sup> mit Schmp. 213'6°.

Bei der Fällung ergaben alle vier untersuchten Aldehyde hellgelbe amorphe Niederschläge. Sie wurden aus Xylol umgelöst, es zeigte sich, daß die sich bildenden Kristalle in der Farbe gut voneinander zu unterscheiden sind. Der Mischschmelzpunkt mit der amorphen Substanz ergab selbstverständlich keine Depression. Anbei eine Zusammenstellung über diese vier Substanzen:

2,4-Dinitrophenylhydrazone des	Farbe	Schmelzpunkt (korr.)
Benzaldehyds . . . . .	rotgelb	238° C
o-Chlorbenzaldehyds . . . . .	ziegelrot	209° C
m-Chlorbenzaldehyds . . . . .	bordeauxrot	248° C
p-Chlorbenzaldehyds . . . . .	hellbraun	264° C

<sup>16</sup> J. prakt. Chem. [2] 50 (1895) 264.

<sup>17</sup> Gazz. chim. Ital. 24 I (1894) 565.

<sup>18</sup> J. chem. Soc. London 1935, 151.

<sup>19</sup> Americ. J. Pharmac. 105 (1933) 381.

2'133 mg Subst. (Metaprodukt): 0'340  $cm^3$  N (23°, 728 mm)

$C_{13}H_9O_4N_4Cl$ . Ber. N 17'47.

Gef. „ 17'61.

2'617 mg Subst. (Paraprodukt): 0'404  $cm^3$  N (15°, 728 mm).

Gef. N 17'54.

### Zusammenfassung.

Eine von R. E. HOUGHTON<sup>11</sup> angegebene Analysenvorschrift zur Bestimmung von Aldehyden wurde in obiger Arbeit verbessert und sodann als sehr genaues Verfahren erkannt, welches, wie nachfolgend berichtet, bei kinetischen Messungen ausgezeichnete Dienste leistet.