

Einfache Methode zur Analyse von Reineckeaten aliphatischer Amine*

Von

Friedrich Kuffner, Sonja Sattler-Dornbacher und Cornelia Humer

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 31. Dezember 1961)

Durch kurzes Erhitzen mit alkalischer Tartratlösung wird das Chrom umkomplexiert und das Rhodanidion direkt gegen einen Fluoreszenzindikator mit AgNO_3 titriert.

Das Reineckesalz, das Ammonium-tetraisothiocyanatodiamminchromat(III)¹, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, fand in der organischen Chemie zuerst zur Isolierung bestimmter Basen Interesse², später z. B. zur Abscheidung des Streptothricins und Streptomycins³. Ein recht ausgeprägter Löslichkeitsunterschied zwischen den Reineckeaten primärer, sekundärer, tertiärer und quartärer Basen, der dem des 2-Nitroindandions⁴ entgegengesetzt verläuft, hat Bedeutung erlangt^{5a, b}. Die Reineckeate werden in neutraler oder saurer Lösung gefällt^{5a, b}, können bei Temperaturen bis 60° umkristallisiert werden und zeigen recht scharfe Schmelz- oder Zersetzungspunkte; diese liegen leider oft in Gruppen beieinander, und man kennt Fälle, in denen eine Schmelzpunktsdepression ausbleibt⁶, so daß der Schmelzpunkt weder als Reinheits- noch als Identitätskriterium gut geeignet ist. Die Zusammensetzung der Reineckeate kann unklas-

* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 70. Geburtstag mit vielen herzlichen Wünschen gewidmet.

¹ F. Seel, A. Hauser und D. Wesemann, Z. anorg. allgem. Chem. **283**, 351 (1956).

² J. Kapthammer und R. Eck, Z. physiol. Chem. **170**, 294 (1927).

³ J. Fried und O. Wintersteiner, Science [U. S. A.] a) **101**, 613 (1945); b) **104**, 273 (1946).

⁴ G. Wanag, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1066 (1936).

⁵ a) O. T. Christensen, J. prakt. Chem. [2] **45**, 213, 356 (1892); b) P. Duquenois und M. Faller, Bull. Soc. Chim. France [5] **6**, 998 (1939); c) Lee Kum-Tatt, Nature [London] **182**, 655 (1958).

⁶ B. F. Aycock, E. J. Eisenbraun und R. W. Schrader, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1351 (1951).

sisch sein^{3b, 7b, c}. Für Trennzwecke mögen ihre merkwürdigen Verteilungsverhältnisse zwischen wäßrigen und organischen Phasen nützlich sein^{7a, b}.

Nahezu alle Komponenten des Komplexes sind zur Analyse herangezogen worden, so das Chrom^{5a, b}, das Ammoniak^{7a}, der Schwefel^{8a}, der Gesamtstickstoff^{8b}. 24 Äquivalente Jod verbrauchten die Rhodanidionen bei der bromometrischen Bestimmung^{8a}, welche freilich bei organischen Basen Komplikationen ergeben kann^{8b}.

Wir haben deshalb lange nach *Carlsohn* und *Neumann*^{8c} gearbeitet, d. h. das durch alkalische Spaltung ausfallende Chromhydroxyd abfiltriert und ausgewaschen, dann im Filtrat Rhodanid mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und durch Rücktitration mit Rhodanidlösung die Bestimmung vollendet.

Die Methode gibt gute Werte, erfordert aber das mühsame Auswaschen des gelartigen Niederschlags und das Aufstellen der Rhodanidlösung, welche im organischen Laboratorium sonst nicht benötigt wird.

Wir haben daher nach dem bei anderen Chrom-rhodankomplexen bewährten Verfahren⁹ auch die Reineckeate mit alkalischer Tartratlösung zersetzt, wobei das Chrom einen Tartratkomplex bildet; während aber *Kahane* und *Coupechoux*^{8a} nun bromatometrisch weiter arbeiten, haben wir das Rhodanion gegen einen von *Kolthoff*^{10a, c} für die Halogenbestimmung vorgeschlagenen Fluoreszenzindikator, Dichlorfluorescein, direkt mit gestellter AgNO₃-Lösung titriert. Diese überaus einfache, schnelle Methode hat bei zahlreichen von uns untersuchten aliphatischen Aminen sehr gute Resultate gezeigt. Auf die Schwierigkeiten, welche Fluoreszenzindikatoren gegenüber manchen Basen zeigen^{10b, c}, wurde hingewiesen; wir haben sie (beim Nicotin) bestätigen können.

Manche Basen mögen gegenüber anderen, für die Rhodantitration vorgeschlagenen Fluoreszenzindikatoren¹¹ ein günstigeres Verhalten zeigen.

Experimenteller Teil

Etwa 0,2 mMol des Reineckeates wurden mit einem Gemisch von 4 ml 10proz. Kaliumtartratlösung mit 1 ml n-NaOH durch 2—3 min. Kochen zer-

⁷ a) *A. Hantzsch* und *H. Carlsohn*, *Z. Anorg. allgem. Chem.* **156**, 199 (1926); b) *H. Carlsohn* und *F. Rathmann*, *J. prakt. Chem.* [2] **147**, 38 (1937); c) *A. Dansi*, *L. Mameli* und *B. Ciocca*, *Ann. Chimica appl.* **22**, 561 (1932).

⁸ *E. Kahane* und *R. Coupechoux*, *Bull. Soc. Chim. France* [5] **3**, 1588 (1936); b) *J. Kapfhammer* und *C. Bischoff*, *Z. physiol. Chem.* **191**, 179 (1930); c) *H. Carlsohn* und *P. Neumann*, *J. prakt. Chem.* [2] **147**, 38 (1937).

⁹ *R. Montequi* und *J. G. Carreró*, *Chem. Zbl.* **1933** I, 3987.

¹⁰ a) *I. M. Kolthoff*, *W. M. Lauer* und *C. J. Sunde*, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 3273 (1929); b) *G. Kainz* und *M. Pöhm*, *Mikrochem.* **35**, 189 (1950); c) *I. M. Kolthoff*, *Z. analyt. Chem.* **71**, 240 (1927).

¹¹ *I. M. Kolthoff* und *L. H. van Berk*, *Z. analyt. Chem.* **70**, 369 (1927); *R. C. Mehrotra*, *Analyt. Chim. Acta* [Amsterdam] **2**, 36 (1948); **3**, 69 (1949); *J. Bognár* und *J. Veresköi*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **5**, 91, 105 (1955).

setzt, die klare, rein grüne Lösung mit 5n Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und unter Zusatz von 3 Tropfen Dichlorfluoresceinlösung mit n/10-AgNO₃ titriert. Der Umschlag erfolgt im Niederschlag von Weiß auf Rosa. 1 ml der n/10-Maßlösung zeigt 7,900 mg Reineckeation an.

Die Indikatorlösung wurde durch Auflösen von 0,1 g Dichlorfluorescein in 100 ml 70proz. Alkohol und Zusatz von 2,5 ml 0,1n NaOH hergestellt.

Einige Beispiele für die erreichbare Genauigkeit im Rhodangehalt sowie bei der Bestimmung des Äquivalentgewichts der Base seien hier angeführt:

Base des Reineckeats	Rhodanidion		Äquivalentgewicht der Base	
	ber.	gef.	ber.	gef.
Isopropylamin	61,5	61,0	59,11	61,45
Diisopropylamin	55,3	55,5	101,19	99,2
3-Aminononan	50,2	50,1	143,27	144,3
5-Dimethylaminononan . . .	47,4	47,3	171,32	171,6