

141. Robert Clauser: Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbindungen.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.]

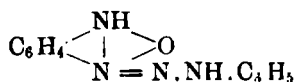
(Eingegangen am 9. März 1901.)

Eine kürzlich erschienene Notiz E. Bamberger's¹⁾ veranlasst mich, diese vorläufige Mittheilung zu veröffentlichen, obgleich ich mir noch vorbehalte, für die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe weitere analytische Belege zu erbringen. O. Spitzer²⁾ hat in diesem Laboratorium eine Vorstudie zu dieser Arbeit durchgeführt. Die Vorversuche ergaben das Resultat, dass eine quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Nitrosoverbindung unter Anwendung passender Reactionsbedingungen zu ermöglichen ist.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosoverbindungen ist bereits von mehreren Seiten, jedoch mit verschiedenem Erfolge bearbeitet worden³⁾.

O. Fischer und L. Wacker beobachteten einen von den Versuchsbedingungen abhängigen Reactionsverlauf.

In neutraler (alkoholischer oder ätherischer) Lösung konnte die Entwicklung von Stickstoff constatirt werden. Die Nitrosoverbindungen unterlagen jedoch complicirten Reductionsprocessen, welche die Aufstellung von Reactionsgleichungen unmöglich machten. Anders verläuft der Process in schwach saurer Lösung. Dem wohlcharakterisirten Reactionsproduct, das beispielsweise aus Phenylhydrazin und Nitrosoanilin entsteht, erkennen O. Fischer und L. Wacker die Formel:



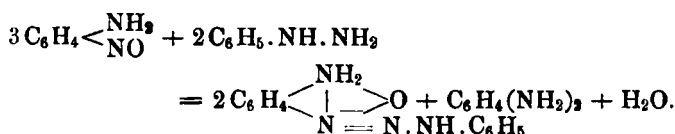
zu und bezeichnen es als Diazobenzolnitrosoanilin.

¹⁾ E. Bamberger, diese Berichte 33, 3508 [1900].

²⁾ O. Spitzer, Oesterr. Chem.-Zeitung Nr. 20 [1900].

³⁾ Ziegler, diese Berichte 21, 864 [1888]. O. Fischer u. L. Wacker, diese Berichte 21, 2609 [1888]; 22, 622 [1889]. R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 141 [1895]. E. Bamberger, diese Berichte 29, 103 [1896]. Mills, diese Berichte 28, Ref. 982 [1895]. E. Bamberger und Stiegelmann, diese Berichte 32, 3554 [1899].

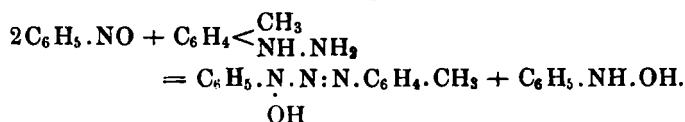
Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass diese Diazobenzol-nitrosobenzolderivate beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Benzol, Stickstoff und die ursprünglichen Nitrosoverbindungen zerfallen.

Aus den Mittheilungen Bamberger's sind die Bedingungen, die bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrosoderivate eingehalten wurden, nicht ersichtlich.

Dagegen wird der Reactionsverlauf bei Gegenwart von Tolyldiazin und Nitrosobenzol durch folgende Gleichung gekennzeichnet:



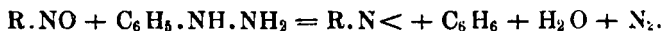
Ausser Phenylhydroxylamin entsteht noch Tolyldiazohydroxyanilid.

Es ist wahrscheinlich, dass die correspondirenden Derivate des Diazobenzolnitrosobenzols und Phenylazohydroxyanilides entweder identisch oder tautomer sind.

O. Spitzer beobachtete nun die Entstehung von Stickstoff und Benzol beim gelinden Erwärmen der Lösungen von Phenylhydrazin und Nitrosobenzol in Eisessig.

Aus dem Volumen beziehungsweise dem Gewichte des entwickelten Stickstoffes ergab sich der quantitative Verlauf der Reaction in dem Sinne, dass für eine Nitrosogruppe zwei Atome Stickstoff entwickelt werden.

Diese Beobachtung bestätigte sich mittlerweile für eine Anzahl einfacher Nitrosoverbindungen. Die Reaction muss daher bei Einhaltung der beschriebenen Versuchsanordnung wie folgt vor sich gehen:



Der Rest R.N: dürfte sich wahrscheinlich zu R.N:N.R verdoppeln.

Einer Beobachtung von R. Walther¹⁾ zu Folge wirkt jedoch Phenylhydrazin unter gewissen Bedingungen selbst auf Azoverbindungen in der Weise ein, dass aus dem Phenylhydrazin Stickstoff und Benzol

¹⁾ R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 141 [1895].

abgespalten werden, während ausserdem Hydrazo- und Amino-Derivate entstehen.

Hiernach würde sich bei Anwendung eines Ueberschusses von Phenylhydrazin ein Plus von Stickstoff ergeben.

Versuche, die mit einem 4–5-fachen Ueberschuss von Phenylhydrazin durchgeführt wurden, bestätigten diese Befürchtung nicht; eine Mehrentwicklung von Stickstoff war nicht zu bemerken, wohl aber ging die Reaction, wie es dem Massenwirkungsgesetz entspricht, viel glatter und rascher zu Ende, weshalb sich die Anwendung des angegebenen Ueberschusses geradezu empfiehlt.

Vorläufig wurden nur einfache Nitrosoverbindungen in Untersuchung gezogen. In wie weit Nitrosamine, Polynitroso-Verbindungen, Salpetrigsäure-Ester, sowie Isonitrosokörper — die nicht tautomer reagiren können — die quantitative Bestimmung der Nitroso-Gruppe gestatten, ist noch zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe wurde das Volumen des mit Benzol und Wasserdämpfen völlig gesättigten Stickstoffes gemessen, der sich bei der Reaction entwickelt. Der hierzu benutzte Apparat ist aus nachstehender Skizze zu ersehen.

Ein 300 ccm fassender Reaktionskolben *R* ist mit einem 3-fach durchgebohrten Pfropfen versehen. Durch die eine Bohrung ragt der Tropftrichter in den Kolben hinein, die zweite Bohrung fasst das Gaszuleitungsrohr für die aus einem Kipp'schen Apparat stammende Kohlensäure. Der aufsteigende Kühler ragt in die dritte Bohrung. Nach dem Kühler ist noch ein mit Wasser gefüllter Liebig'scher Kali-Apparat angeschaltet, sodann folgt der bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen allgemein übliche Absorptionsapparat.

An die centrale Bohrung des später beschriebenen Dreiweghahnes anstossend, ist das Glasrohr befestigt, durch welches das Gas in das Messrohr eingeführt werden kann.

Die Ausführung der Analyse ist sehr einfach. 0.1–0.2 g des Nitrosokörpers werden in den Kolben eingewogen und in 20–30 ccm Eisessig gelöst. Sodann wird der Apparat zusammengefügt und daraus die Luft durch mehrstündiges Einleiten eines langsamen Kohlensäurestromes verdrängt. Hierbei schaltet man jedoch den Absorptionsapparat noch nicht ein. Ist so die Luft zum allergrössten Theile aus dem Apparat entfernt, muss man nunmehr den unteren Theil des Tropftrichters mit Kohlensäure füllen. Zu diesem Zwecke verschliesst man den Quetschhahn *O* und öffnet den Hahn des Tropftrichters, ohne jedoch den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Hierdurch verdrängt die eintretende Kohlensäure langsam die Luft aus dem Tropf-

trichter. Die Kohlensäure kann, wie einige Controllversuche ergaben, aus einem Kipp'schen Apparat entnommen werden. Zur ungestörten Durchführung des Versuches empfiehlt es sich, einen möglichst grossen Apparat zu benutzen; auch ist es sehr zweckmässig, kurze Zeit vor dem Gebrauch dem Apparat einen sehr kräftigen Kohlensäurestrom zu entnehmen, da hierdurch die in der Salzsäure absorbirte und den Marmorstückchen oberflächlich anhaftende Luft sehr rasch völlig verdrängt wird. Unter diesen Umständen kann man die, dem Apparat entnommene Kohlensäure wohl als luftfrei bezeichnen.

Ist nunmehr der Apparat völlig mit einer Kohlensäureatmosphäre erfüllt, so schaltet man den Absorptionsapparat ein, der mit Verbrennungslauge (Kalilauge 2:3) gefüllt ist. Derselbe besitzt die übliche Form. Nur an Stelle eines gewöhnlichen Glashahnes ist ein Dreiweghahn eingeschliffen, der es gestattet, bei der geeigneten Einstellung das im Rohre aufgefangene Gas durch dessen centrale Bohrung unter Anwendung eines kleinen Druckes austreten zu lassen. Unter fortwährendem Zuleiten von Kohlensäure beobachtet man, ob sich während 10—15 Minuten noch ausser einer leichten Schaumdecke, die nicht mehr als 0.1 ccm betragen soll, noch merkliche Gasblasen ansammeln.

Sofern dies nicht der Fall ist, sperrt man den Absorptionsraum durch passende Einstellung des Dreiweghahnes ab.

Sodann wird durch den Trichter ein 4—5-facher Ueberschuss an Phenylhydrazin in 30—40 ccm concentrirter Essigsäure gelöst, eingetragen und der Kolben schwach erwärmt, wobei nunmehr das Durchleiten von Kohlensäure unterbrochen wird.

Da im Innern des Apparates ein Ueberdruck herrscht, würde die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter nicht in den Kolbeninhalt treten. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wendet man unter Benutzung eines Gabelrohres, wie aus beistehender Zeichnung ersichtlich ist, eine Zweigleitung an, die einen Ausgleich des Druckes und somit die unbehinderte Entleerung des Trichterinhaltes ermöglicht.

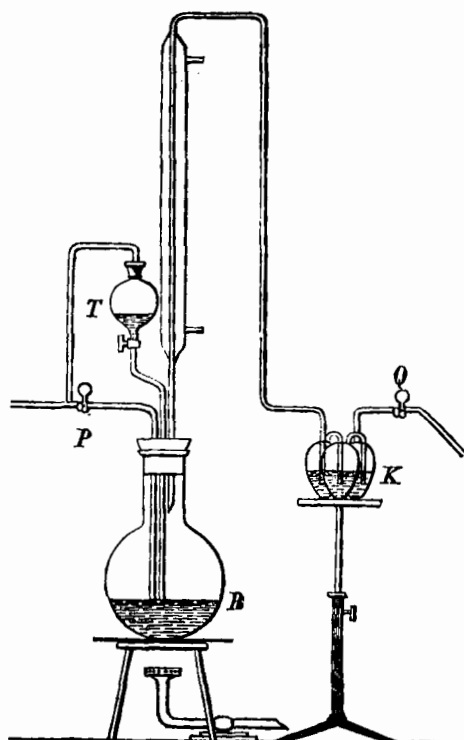
Als bald beginnt eine lebhafte Gasentwicklung und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in Roth um.

In der Regel ist die Reaction nach wenigen (längstens 10 Minuten) beendet. Nur bei der Analyse von Substanzen, die in Eisessig sehr schwer löslich sind, wie dies beim α_1 -Nitroso- α_2 -Naphtol der Fall ist, ist längeres Erhitzen zur Erzielung halbwegs brauchbarer Resultate unerlässlich.

Nach Beendigung der Reaction lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, um abermals den Stickstoff durch Kohlensäure zu verdrängen.

Sobald bei 5 Minuten langem Durchleiten im Absorptionsapparat keine Zunahme des Gasvolumens zu constatiren ist, kann man die

Zuleitung der Kohlensäure abstellen. Die letzten kleinen Mengen unabsorbirter Kohlensäure, die eventuell dem Stickstoff noch beigemischt sind, werden bei längerem Stehen (1—2 Stunden) über der Lauge von derselben aufgenommen.



Nunmehr handelt es sich darum, den Stickstoff aus dem Apparat in ein Messrohr überzufüllen. Hierzu bedarf man des Dreiweghahnes. Man schaltet an die Austrittsstelle der centralen Bohrung ein passend gebogenes Glasrohr mit engen Lumen an, bringt den Hahn in jene Stellung, die es zulässt, dass die Flüssigkeit (Kalilauge, Wasser), welche im Behälter oberhalb des Hahnes enthalten ist, den Hohlraum desselben und des Rohres erfüllt. Sobald dies erreicht ist, stellt man den Hahn in der Weise ein, dass durch die Erzeugung eines kleinen Ueberdruckes (hervorgebracht durch Heben des Niveaufäßes) das Gas durch die centrale Hahnbohrung und das angefügte Glasrohr in das Eudiometerrohr entweicht.

Der Stickstoff ist nun völlig mit Wasser-, theilweise mit Benzol-Dämpfen gesättigt.

Um das Gas in einen bestimmten Zustand zu bringen, kann man dasselbe Verfahren einhalten, das von Benedikt und Strache¹⁾ anlässlich der Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbonylgruppe in Vorschlag gebracht wurde.

Recht zweckmässig ist es jedoch, den angesammelten Stickstoff völlig mit Benzoldämpfen zu sättigen und sodann die Summe Benzol- + Wasser-Dampftension in Rechnung zu ziehen. Zu diesem Behufe lässt man einige Tröpfchen Benzol in das Eudiometerrohr eintreten und liest nach erfolgter Sättigung ab.

Die Berechnung geschieht nach der üblichen Formel:

$$P = \frac{3000 \cdot s \cdot V \cdot (b - w)}{760 \cdot 28 \cdot (1 + \alpha t)g} = K \cdot \frac{V(b - w)}{g \cdot (1 + \alpha t)}$$

In dieser Formel bedeutet:

P Procenle Nitroso-Gruppe in der untersuchten Substanz.

V das abgelesene Volumen Stickstoff in Cubikcentimeter.

w Summe der Tensionen von Benzol- und Wasser-Dampf für die Temperatur t in Millimetern.

g Gewicht der analysirten Substanz in Grammen.

Substanz	Substanz-Menge P	ccm N V	Temperatur t	Barometerstand b	Tension, Benzol- + Wasser-Dampf	Zusatz an Phenyl- hydrazin	g N	g NO	Procenle NO gefunden	Procenle NO berechnet
Nitrosobenzol	0.1297	31.5	15°	751	72.7	0.5	0.03348	0.03587	27.65	28.03
Nitrosophenol	0.1437	32.3	16.5°	748.5	78.9	0.28	0.03370	0.03611	25.07	24.89
Nitrosoanilin .	0.1303	29.3	18°	752	85.2	0.4	0.03034	0.03251	24.95	24.59
Nitrosodimethyl- anilin . .	0.1753	31.1	17°	747	80.9	0.4	0.03223	0.03453	19.70	20.0
desgl.(Fabriks- product) . .	0.1555	28.4	19.5°	741	91.5	0.5	0.02845	0.03048	19.6	20.0
salzsaures Ni- trosodimethyl- anilin ²⁾ . . .	0.2077	30.2	16°	752	76.8	1.0	0.03183	0.03407	16.42	16.09
$\alpha_1 \alpha_1$ -Nitroso- Naphthol ³⁾ .	0.1506	20.5	14.2°	737	69	0.24	0.02151	0.02305	15.36	17.34
$\beta_1 \alpha_1$ -Nitroso- Naphthol . .	0.1546	23.6	16°	737	76.8	0.2	0.02431	0.02605	16.85	17.34
$\alpha_1 \beta_1$ -Nitroso- Naphthol . .	0.1874	28.8	18°	749	85.2	0.25	0.02964	0.03176	16.95	17.34

¹⁾ Benedikt und Strache, diese Berichte 14, 273 [1881].

²⁾ Zusatz von entwässertem Natriumacetat zur Lösung in Eisessig.

³⁾ Die Substanz ist in Eisessig sehr schwer löslich.

Die vorstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die bisher in Untersuchung gezogenen Substanzen.

Die constante Grösse

$$K = \frac{3000 \cdot s}{760 + 28},$$

in welcher s das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm in Grammen ausgedrückt bedeutet.

$$\log K = 0.24821 - 4.$$

Die Fehlergrenzen betragen bei in Eisessig löslichen Substanzen kaum mehr als 0.5 pCt. von P . Nur bei in Eisessig unlöslichen Substanzen geht die Reaction schliesslich sehr langsam vor sich, weshalb ein Fehler bis 2 pCt. beobachtet wurde.

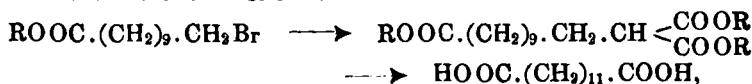
Wahrscheinlich lässt er sich durch Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an Phenylhydrazin verkleinern.

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich Hrn. cand. chem. Gustav Teichner an dieser Stelle für die so schätzbare Unterstützung, die er mir bei der Durchführung dieser Arbeit widmete, meinen wärmsten Dank ausspreche.

142. Gust. Komppa: Ueber die Undekamethyldicarbonsäure und die Elektrosynthese der Dekamethyldicarbonsäure.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Vor ungefähr zwei Jahren wollte ich¹⁾ die Brassylsäure — die als normale Undekamethyldicarbonsäure betrachtet wurde — synthetisch aus dem Bromundecylensäureester Noerdlinger's²⁾ und Natriummalonsäureester darstellen:



da sie aus Erucasäure in reinem Zustande nur unter grossen Verlusten durch Destillation und Krystallisiren des Methylesters zu erhalten war. Ich erhielt dabei auch eine zweibasische Säure, von der erwarteten empirischen Zusammensetzung; sie war aber mit der Brassylsäure nicht identisch, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	Brassylsäure	Die neue Säure.
Schmp. der Säure	114°	82°
» des Methylesters	35°	flüssig
Sdp. » »	326—328°	319—321°
Schmp. » Amids	117°	156°.

¹⁾ Festschrift d. Polyt. Instit. Helsingfors, April 1899. — Chem. Centralblatt 1899, II, 1016.

²⁾ Diese Berichte 23, 2358 [1890].