

0.1806 g Sbst.: 0.1102 g AgJ.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgJ_2$. Ber. J 33.26. Gef. J 32.94.

Das Bromid wird analog dem Jodid dargestellt. Aus zu wenig Alkohol scheidet es sich in Form eines gelblichen, erstarrenden Öles aus, aus größeren Mengen Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei 108° sintern und zwischen $114-115^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

0.1680 g Sbst.: 0.0890 g Ag Br.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgBr_2$. Ber. Br 22.80. Gef. Br 22.50.

Das Chlorid wurde analog wie die vorher beschriebenen Doppelsalze dargestellt, ließ sich jedoch nur in harziger Form erhalten. Das Harz erstarrt nach 8 Tagen zu einer weißen, amorphen Masse, die bei 83° sintert und gegen 89° geschmolzen war.

0.4320 g Sbst.: 0.2012 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$. Ber. Cl 11.41. Gef. Cl 11.50.

Prag, 16. September 1919.

222. B. M. Margosches und Erwin Vogel: Über den Einfluß der Ortsstellung des Substituenten bei der Kjeldahlisation von aromatischen Nitroverbindungen.

[Aus d. Laborat. f. chem. Technologie f. d. deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 26. August 1919.)

Erster Teil.

Sowohl die ursprüngliche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, wie auch ihre gebräuchlichsten Modifikationen »Kjeldahl-Wilfarth« und »Kjeldahl-Gunning« eignen sich nicht für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Nitroverbindungen — allgemein »Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen« enthaltenden Verbindungen —, und es werden, falls der Stickstoffgehalt in Nitroverbindungen überhaupt auf dem Wege der Kjeldahlisation bestimmt werden soll, die hierfür zweckdienlicheren Modifikationen der Kjeldahl-Methode nach Jodlbauer, Foerster und Scovell empfohlen.

Die Kjeldahlisationsverfahren, nach welchen die Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen unter Mitwirkung von Zusätzen, wie Phenol, Benzoesäure, Oxalsäure, Salicylsäure, Rohrzucker u. a. m. vorgenommen wird, besitzen keine besondere analytische Bedeutung. Greift man jedoch beispielsweise die modifizierten Kjeldahl-Verfahren unter Zusatz von Phenol und von Benzoesäure heraus, so taucht in diesem Zusammenhange die bisher noch nicht behandelte Frage nach dem Verhalten der Nitro-phenole und der Nitro-benzoesäuren bei der Kjeldahlisation auf.

Nicht allein der Systematik wegen, sondern auch um die Beziehungen zwischen den Stellungsisomeren und ihrem Verhalten bei der Kjeldahlisation leichter überblicken zu können, haben wir uns der

Hauptsache nach mit dem Studium des Verhaltens von nitrierten Phenolen und Benzoesäuren beschäftigt.

Die von uns eingehaltene Arbeitsweise bestand darin, daß wir im Kjeldahl-Kolben ca. 0.1—0.3 g der Nitroverbindung unter Zusatz von 20 ccm konz. Schwefelsäure, in Gegenwart von 10 g Kaliumsulfat — ohne Zusatz einer organischen Substanz (Phenol, Rohrzucker u. a. m.) —, zunächst überaus vorsichtig anwärmten (ca. 10 Min.) und dann unter Verstärken der Flamme der Kjeldahlisation unterzogen. Die Entfärbung trat durchschnittlich nach 2 Stdn. ein. Die Kjeldahlisationsdauer selbst betrug im Mittel 3—3½ Stdn. Das gebildete Ammoniak wurde unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln abdestilliert und der Überschuß der vorgelegten gestellten Säure, unter Anwendung des hierfür empfehlenswertesten Indicators, des »Methylrots«, mit Lauge zurücktitriert.

Die drei isomeren Mononitro-phenole zeigen, wenn man sie der Kjeldahlisation in der beschriebenen Art unterwirft, ein verschiedenes Verhalten, indem nur beim *o*-Nitro-phenol die gefundenen Stickstoffwerte mit dem berechneten übereinstimmen.

Versuchsreihe I.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Verbr. ccm % ₁₀ -Säure	% N ber. 10.07 gef. %
1. <i>o</i> -Nitro-phenol	0.2623	18.98	10.14
2. <i>o</i> -Nitro-phenol	0.2110	15.35	10.19
3. <i>m</i> -Nitro-phenol	0.2550	15.90	8.75
4. <i>m</i> -Nitro-phenol	0.2042	12.75	8.75
5. <i>p</i> -Nitro-phenol	0.2250	9.39	5.85
6. <i>p</i> -Nitro-phenol	0.2278	9.20	5.66

Führt man die Kjeldahlisation mit den drei isomeren Mononitro-benzoesäuren durch, so liefert auch hier nur das *o*-Derivat den seiner Zusammensetzung entsprechenden Stickstoffwert, während die Kjeldahlisation der *m*- und *p*-Nitro-benzoesäure — in erhöhterem Maße als dies beim *m*- und *p*-Nitro-phenol der Fall ist — vom berechneten abweichende Werte ergibt.

Versuchsreihe II.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Verbr. ccm % ₁₀ -Säure	% N ber. 8.385 gef. %
1. <i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.2124	12.72	8.39
2. <i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.2334	13.92	8.36
3. <i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.2406	6.06	3.53
4. <i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.2483	6.36	3.59
5. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2076	2.93	1.98
6. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2577	3.84	2.08

Eine Bestätigung der günstigen Wirkung der Hydroxylgruppe und sogar der Alkoxygruppe in benachbarter Stellung zur Nitrogruppe liefern die mit 2-Nitro-resorcin (OH:OH:NO₂ = 1:3:2), 3-Nitro-

p-kresol ($\text{CH}_3:\text{OH}:\text{NO}_2 = 1:4:3$), 2- und 4-Nitro-phenetol angeführten Kjeldahlisationsversuche¹⁾.

Versuchsreihe III.

Vers.- Nr.		Einwage in g	Verbr. ccm n/10-Säure	% N	
				gef.	ber.
1.	2-Nitro-resorcin	0.2686	17.25	9.00	9.035
2.	3-Nitro- <i>p</i> -kresol	0.2000	13.08	9.12	9.15
3.	3-Nitro- <i>p</i> -kresol	0.2006	13.02	9.09	9.15
4.	<i>o</i> -Nitro-phenetol	0.2834	16.78	8.30	8.383
5.	<i>o</i> -Nitro-phenetol	0.3506	20.95	8.37	8.383
6.	<i>p</i> -Nitro-phenetol	0.2025	9.02	6.24	8.383
7.	<i>p</i> -Nitro-phenetol	0.2012	8.60	5.99	8.383

Das günstige Verhalten des *o*-Nitro-phenols und der *o*-Nitro-benzoesäure führte zur Prüfung des Kjeldahlisations-Verhaltens des *o*-Substitutionsproduktes gemischt mit dem *m*- oder *p*-Produkt. Die Kjeldahlisation solcher »Gemische« ergab, daß ein Zusatz der *o*-Verbindung stets eine günstige Wirkung ausübt²⁾.

Versuchsreihe IV.

Mononitro-phenol ber. **10.07** % N, Mononitro-benzoesäure ber. **8.385** % N.

Vers.- Nr.		Einwage in g	Verbr. ccm n/10-Säure	% N gef.	% N
1.	<i>m</i> -Nitro-phenol . .	0.0502	10.56	9.80	daraus ber. für <i>m</i> -Nitro-phenol 9.26
	<i>o</i> -Nitro-phenol . .	0.1006			
2.	<i>m</i> -Nitro-phenol . .	0.1013	14.29	9.97	daraus ber. für <i>m</i> -Nitro-phenol 9.88
	<i>o</i> -Nitro-phenol . .	0.1004			
3.	<i>m</i> -Nitro-phenol . .	0.1496	18.59	9.99	daraus ber. für <i>m</i> -Nitro-phenol 9.98
	<i>o</i> -Nitro-phenol . .	0.1112			
4.	<i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.0515	16.50	9.68	daraus ber. für <i>p</i> -Nitro-phenol 8.25
	<i>o</i> -Nitro-phenol . .	0.1874			
5.	<i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.1233	10.94	8.07	daraus ber. für <i>p</i> -Nitro-phenol 7.00
	<i>o</i> -Nitro-phenol . .	0.0662			
6.	<i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.1365	13.42	7.55	daraus ber. für <i>m</i> -Nitro-benzoesäure 6.86
	<i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.1126			
7.	<i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.1440	21.27	8.28	daraus ber. für <i>m</i> -Nitro-benzoesäure 7.88
	<i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.2159			
8.	<i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.1024	12.08	8.15	daraus ber. für <i>p</i> -Nitro-benzoesäure 7.90
	<i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.1053			
9.	<i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.1051	18.79	8.31	daraus ber. für <i>p</i> -Nitro-benzoesäure 8.16
	<i>o</i> -Nitro-benzoesäure	0.2118			

¹⁾ Die Reinheit der angewandten »Kahlbaum-Präparate« wurde durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl-Jodlbauer unter gleichzeitigem Zusatz von 10 g Kaliumsulfat (Kjeldahlisationsdauer 3 Stunden) überprüft.

²⁾ Die Verhältnisse komplizieren sich, wenn man versucht, »Gemische« von *p*-Nitro-phenol mit 2-Nitro-resorcin in oben genannter Art zu kjeldahlisieren.

Zum Vergleiche wurden auch Kjeldablisationen der Mononitrophenole und der Mononitrobenzoesäuren unter Zusatz von Phenol bzw. Benzoesäure vorgenommen. (Kjeldablisationsdauer 5 Stdn.)

Versuchsreihe V.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Zusatz	Verbr. cem			% N
			$\frac{1}{10}$ -Säure	gef.	ber.	
1. <i>m</i> -Nitro-phenol . .	0.3807	1 g Phenol	26.59	9.79	10.07	
2. <i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.2114	1 g Phenol	14.14	9.37	10.07	
3. <i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.1115	0.1 g Phenol	5.45	6.85	10.07	
4. <i>m</i> -Nitro-benzoesäure .	0.2118	1 g Benzoesäure	9.00	5.95	8.38	
5. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure .	0.2050	1 g Benzoesäure	9.74	6.66	8.38	

Die gekennzeichnete günstige Wirkung des *o*-Nitro-phenols und der *o*-Nitro-benzoesäure bei den obigen Kjeldablisations-Versuchen (Versuchsreihe IV) kann somit nicht allein auf den Gehalt an Phenol oder Benzoesäure zurückgeführt werden.

Die Tatsache, daß *ortho*-Derivate befähigt sind, Kondensationsprodukte zu bilden, führte zur Vornahme einiger Kjeldablisations-Versuche unter Zusatz von Phthalsäure und ferner auch von Phthalsäure-anhydrid und Phenol-phthalein. Die vermutete Wirkung blieb aus.

Versuchsreihe VI.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Zusatz	Verbr. cem			% N
			$\frac{1}{10}$ -Säure	gef.	ber.	
1. <i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.2006	1 g Phthalsäure	8.80	6.15	10.07	
2. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2016	"	5.52	3.84	8.38	
3. <i>m</i> -Nitro-phenol . .	0.2014	1 g Phthalsäure anhydrid	12.03	8.36	10.07	
4. <i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.2000	"	8.60	6.02	10.07	
5. <i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.2042	"	7.95	5.46	8.38	
6. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2018	"	7.36	5.11	8.38	
7. <i>p</i> -Nitro phenol . .	0.2000	1 g Phenol-phthalein	12.18	8.53	10.07	
8. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2020	"	12.05	8.35	8.38	

An Stelle von Phenol bzw. Benzoesäure wurde bekanntlich als günstige Kombination einer Hydroxyl- und Carboxylgruppe die Salicylsäure empfohlen¹⁾. Wie aus den folgenden Versuchen (Kjeldablisationsdauer 5 Stunden) zu entnehmen ist, bewährte sich Salicylsäure besonders bei den *meta*-Verbindungen.

¹⁾ Über unsere eingehenden vergleichenden Untersuchungen mit anderen Zusätzen organischer Natur berichten wir demnächst an anderer Stelle, wir möchten aber schon hier darauf hinweisen, daß sich Zimtsäure und insbesondere Cumaronharz als sehr günstig wirkende Zusätze erwiesen haben.

Versuchsreihe VII.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Zusatz	Verbr. cem %/10-Säure	% N gef.	ber.
1. <i>m</i> -Nitro-phenol . .	0.2016	1 g Salicylsäure	14.46	10.06	10.07
2. <i>m</i> -Nitro-benzoesäure	0.2030	»	12.13	8.37	8.38
3. <i>p</i> -Nitro-phenol . .	0.1941	»	10.73	7.75	10.07
4. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2008	»	11.90	8.30	8.38
5. <i>p</i> -Nitro-benzoesäure	0.2006	»	11.43	7.98	8.38

Von Interesse sind ferner die mit dem Verhalten der Mononitro-phenole und Mononitro-benzoesäuren gut übereinstimmenden Versuche mit den drei isomeren Mononitro-benzaldehyden.

Versuchsreihe VIII.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Zusatz	Verbr. cem %/10-Säure	% N gef.	ber. 9.27
1. <i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	0.1548	—	10.21	9.24	
2. <i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2522	—	16.63	9.24	
3. <i>o</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2157	1 g Salicylsäure	14.39	9.34	
4. <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	0.1795	—	4.23	3.30	
5. <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	0.3138	—	11.58	5.17	
6. <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2020	1 g Salicylsäure	13.27	9.21	
7. <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2125	—	6.86	4.52	
8. <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2816	—	13.22	6.58	
9. <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2010	1 g Salicylsäure	12.78	8.90	
10. <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	0.2038	»	13.27	9.12	

Die Kjeldahlisation von Mononitroverbindungen fortsetzend, prüften wir das Verhalten der drei isomeren Mononitro-zimtsäuren. Es zeigte sich, daß die eine olefinische Bindung enthaltenden Nitro-zimtsäuren bei der Kjeldahlisation mit Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumsulfat annähernd richtige Stickstoffwerte ergeben.

Versuchsreihe IX.

Vers.- Nr.	Einwage in g	Zusatz	Verbr. cem %/10-Säure	% N gef.:	ber.: 7.25
1. <i>o</i> -Nitro-zimtsäure	0.2022	—	10.04	6.96	
2. <i>o</i> -Nitro-zimtsäure	0.2019	1 g Phenol	9.89	6.88	
3. <i>m</i> -Nitro-zimtsäure	0.2006	—	9.79	6.84	
4. <i>m</i> -Nitro-zimtsäure	0.2004	1 g Phenol	10.29	7.20	
5. <i>p</i> -Nitro-zimtsäure	0.2003	—	9.84	6.88	
6. <i>p</i> -Nitro-zimtsäure	0.2030	1 g Phenol	10.39	7.17	

Die Eigenschaft der Mononitro-zimtsäuren, nach Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Mononitro-benzaldehyde bzw. Mononitro-benzoesäuren zu bilden, ließ es auch angezeigt erscheinen, Vergleichsversuche mit den mit alkalischer Permanganatlösung vorbehandelten Mononitro-zimtsäuren vorzunehmen, die noch nicht abgeschlossen sind.

Das günstige Verhalten der drei Nitro-zimtsäuren ist von prinzipieller Bedeutung und begründet das angedeutete Verhalten der Zimtsäure bei der Kjeldahlisation von Nitroverbindungen.

Zweiter Teil.

Während, wie im vorstehenden ersten Teil dieser Untersuchungen gezeigt wurde, aromatische Mononitroverbindungen bestimmter Konstitution und Ortsstellung der Substituenten bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat richtige Stickstoffwerte ergeben, liegen die Verhältnisse bei den Dinitroverbindungen viel komplizierter. Es ist uns nicht gelungen, bei den in Untersuchung gezogenen Dinitroverbindungen durch Kjeldahlisation mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat analytisch brauchbare Stickstoffwerte zu erzielen. Die Versuchsergebnisse entbehren jedoch nicht eines besonderen Interesses, da sie zum Teil, eine wenn auch indirekte Stütze für das bei der Kjeldahlisation der Mononitroverbindungen dargelegte Verhalten bieten und hiermit den Anwendungsbereich des Kjeldahlisationsprinzips erweitern.

Die eingehaltene Arbeitsweise entspricht der bereits geschilderten; die Kjeldahlisation wurde somit ohne Zusatz einer organischen Substanz, wie Phenol, Salicylsäure usw., durchgeführt. Die Kjeldahlisationsdauer betrug auch hier 3—3½ Stunden.

Zum Vergleich wurden auch Versuche mit 2,4,6-Trinitro-phenol (Pikrinsäure) verzeichnet.

Versuchsreihe X.

Vers.- Nr.		Einwage in g	Verbr. cem n/10-Säure	% N	
				gef.:	ber.:
1.	2,4-Dinitro-phenol . . .	0.2000	15.16	10.62	15.22
	» . . .	0.2018	15.51	10.77	15.22
2.	2,4-Dinitro α -naphthol . .	0.2000	6.91	4.85	11.97
	» . . .	0.2006	7.26	5.07	11.97
3.	2,4-Dinitro-benzoesäure . .	0.2006	16.00	11.18	13.22
	» . . .	0.2022	15.61	10.82	13.22
4.	2,4-Dinitro-toluol . . .	0.1526	11.43	10.48	15.39
	» . . .	0.2045	14.92	10.22	15.39
5.	3,5-Dinitro-benzoesäure . .	0.1516	4.32	3.99	13.22
	» . . .	0.2010	5.52	3.85	13.22
6.	2,6-Dinitro-toluol . . .	0.2009	5.42	3.78	15.39
	» . . .	0.2025	5.07	3.51	15.39
7.	2,4,6-Trinitro-phenol . . .	0.1000	10.60	14.85	18.35
	» . . .	0.1026	10.95	14.94	18.35

Die gefundenen Stickstoffwerte weichen zwar stets von den berechneten ab, aber sie sind für jede Einzelverbindung charakteristisch, wie die Kontrollversuche zeigen.

Die Tatsachen, daß bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat 2,4-Dinitroverbindungen bezeichneter Art viel höhere Stickstoffwerte liefern als die ihnen entsprechenden isomeren 3,5- oder 2,6-Dinitroverbindungen und, daß die fast das gleiche Molekulargewicht besitzenden Stoffe 2,4-Dinitro-phenol und 2,4-Dinitro-toluol ungefähr gleiche Stickstoffwerte ergeben¹⁾, erscheinen bemerkenswert und stehen einigermaßen im Einklange mit den Ergebnissen bei den Mononitroverbindungen.

Zusammenfassung.

Die bisher durchgeführte Untersuchung einer geringen Anzahl von Nitroverbindungen gestattet noch nicht die einwandfreie Feststellung einer Gesetzmäßigkeit.

Das Verhalten der drei isomeren Mononitro-phenole, der drei isomeren Mononitro-benzoesäuren und der drei isomeren Mononitro-benzaldehyde bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumsulfat kann zur Kennzeichnung der Isomeren mit herangezogen werden, da nur die betreffenden *ortho*-Substitutionsprodukte die ihrer Zusammensetzung entsprechenden Stickstoffwerte liefern.

Aromatische Mononitroverbindungen, in denen sich die Nitrogruppe in *ortho*- (benachbarter) Stellung zur *Hydroxyl*-, *Carboxyl*-, *Aldehyd*-gruppe befindet, dürften bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Kaliumsulfat — ohne Hinzufügung eines Zusatzes von Phenol, Salicylsäure usw. — richtige Stickstoffwerte ergeben; es könnten daher möglicherweise bei der Behandlung einschlägiger Konstitutionsfragen, unter verschiedenen Umständen durchgeführte Kjeldahlisationen, z. B. in obiger Art und nach »Kjeldahl-Jodlbauer«, gute Dienste leisten.

Fest steht, daß die Ortsstellung des Substituenten einer aromatischen Nitroverbindung einen bestimmten Einfluß bei der Kjeldahlisation mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat ausübt. Weitere systematische Untersuchungen werden eine definitive Klärung dieser Frage ermöglichen.

Brünn, 23. August 1919.

¹⁾ Das Verhalten erinnert an den »orientierenden Einfluß« der Substituenten aromatischer Nitroverbindungen; in verschiedener Art durchgeführte Kjeldahlisationen von Nitroverbindungen könnten möglicherweise bei der Behandlung von Substitutionsfragen Anhaltspunkte bieten.