

247. Benedikt Linke, Heinrich Preissecker und Josef Stadler: Über eine neue quantitative Bestimmung von Anilin mittels Pikrylchlorids (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Hochschule für Bodenkultur in Wien.]

(Eingegangen am 9. Juli 1932.)

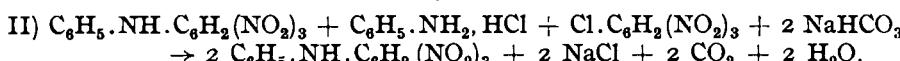
Von C. Clemm¹⁾ wurde beobachtet, daß Pikrylchlorid mit bemerkenswerter Leichtigkeit auf Anilin unter Bildung von Trinitro-diphenylamin einwirkt. E. Wedekind²⁾, B. Linke³⁾ und H. J. van Opstall⁴⁾ studierten die Umsetzung des Pikrylchlorids mit substituierten Aminen und den Einfluß der Stellung der Substituenten auf den Gang der Reaktion. Stets wurde das aromatische Amin (2 Mol.) mit Pikrylchlorid (1 Mol.), beide in alkohol. Lösung, vermischt und 1 Stde. unter Rückflußkühlung gekocht, wobei die Reaktion nach Gleichung I verläuft:



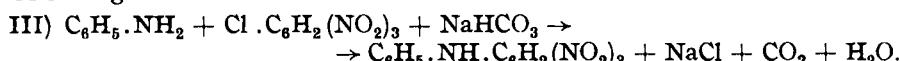
Wir suchten diese Reaktion zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der aromatischen Amine zu verwerten: 2 Mol. des Amins geben bei der Umsetzung nach Gleichung I 1 Mol. Chlorhydrat, in welchem das ionisierbare Chlor durch Silbernitrat bestimmt werden kann. Hierbei muß noch die Bedingung erfüllt werden, daß das Lösungsmittel nicht etwa mit Pikrylchlorid Salzsäure abspaltet. Daher ist z. B. Alkohol oder Aceton nicht geeignet, sehr gut jedoch Essigester, der überdies Pikrylchlorid schon in der Kälte löst.

Läßt man bei Zimmer-Temperatur 1 Mol. Pikrylchlorid auf 2 Mol. Anilin einwirken, beide in Essigester gelöst, so entsteht bei Gegenwart von ca. 0.1 g Natriumbicarbonat sofort Anilin-Chlorhydrat als weißer, krystallinischer Niederschlag, von dem der Schmp. (198°) und der Chlorgehalt ermittelt wurden. Es geht jedoch nicht an, das erhaltene Silberchlorid auf Amin umzurechnen, da Anilin-Chlorhydrat in Essigester teilweise löslich ist. Man müßte denn Chlor-Ion sowohl im Reaktionsprodukt als auch im Filtrat bzw. in der Waschflüssigkeit bestimmen, was umständlich wäre.

Es wurde nun versucht, 2 Mol. Anilin mit 2 Mol. Pikrylchlorid umzusetzen, was durch eine einfache Abänderung der Versuchs-Bedingungen erreicht werden kann. Fügt man Wasser zu dem aus äquimolekularen Mengen von Pikrylchlorid und Anilin in Essigester-Lösung primär entstandenen Anilin-Chlorhydrat und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so setzt sich das Chlorhydrat mit Natriumbicarbonat um, während das nun freie Amin auf ein zweites Molekül Pikrylchlorid einwirkt:



Das zuerst ölig abgeschiedene Trinitro-diphenylamin wird durch das Erhitzen fest. Nach einigem Stehen kann es filtriert und das Halogen im Filtrat bestimmt werden. Die Reaktion verläuft somit in einem Zuge nach Gleichung III:



¹⁾ C. Clemm, B. 3, 126 [1870]. ²⁾ E. Wedekind, B. 33, 426 [1900].

³⁾ B. Linke, B. 56, 848 [1923]. ⁴⁾ H. J. van Opstall, Dissertat. 1932, Leiden.

Bei Anwesenheit eines geringen Überschusses an Pikrylchlorid ist sie quantitativ. Von der vollständigen Umsetzung des Anilins kann man sich durch den negativen Ausfall eines Versuches der Diazotierung und Kupplung mit R-Salz im Filtrate überzeugen.

Wie aus folgenden Tabellen zu ersehen ist, verläuft die Reaktion am raschesten bei geringen Mengen. Ein zu großer Überschuß an Pikrylchlorid ist zu vermeiden, weil dann das Öl erst bei einem größeren Zusatz von Wasser und längerem Erhitzen krystallinisch wird und dabei das Pikrylchlorid in der schwach alkalischen Lösung Salzsäure abspaltet. Zu den Versuchen wurden stets $\frac{1}{10}$ -molare Lösungen von Amin bzw. Pikrylchlorid in Essigester verwendet. Diese Methode besitzt den Vorteil, daß die Reaktion besonders bei kleinen Mengen sehr rasch, einfach und exakt verläuft und keinerlei Apparaturen erfordert.

Tabelle A.

Angewandte Anilin-Lösung		Pikrylchlorid-Lösung		Reaktionsdauer (Zimmer-Temp.)	Zugesetztes Wasser	Reaktionsdauer (Wasserbad)	Auswaage an Silberchlorid	Daraus berechnete Anilin-Menge	Differenz gegen angewendetes Anilin
ccm	g	ccm	g						
1	0.0093	1.5	0.0371	15	50	5	0.0143	0.0093	± 0
							0.0144	0.0094	+0.0001
3	0.0279	5	0.1238	15	100	15	0.0430	0.0279	± 0
							0.0429	0.0278	-0.0001
5	0.0465	8	0.1981	15	100	15	0.0716	0.0465	± 0
							0.0715	0.0464	-0.0001
10	0.0930	15	0.3714	15	250	15	0.1430	0.0929	-0.0001
							0.1435	0.0932	+0.0002
20	0.1860	30	0.7428	30	300	30	0.2864	0.1860	± 0
							0.2870	0.1863	+0.0003

Tabelle B.

Angewandte Anilin-Lösung		Pikrylchlorid-Lösung		Reaktionsdauer (Zimmer-Temp.)	Zugesetztes Wasser	Reaktionsdauer (Wasserbad)	Verbrauchte $n/10$ -AgNO ₃ -Lösung	Daraus berechnete Anilin-Menge	Differenz gegen angewendetes Anilin
ccm	g	ccm	g						
1	0.0093	1.5	0.0371	15	50	5	1.01	0.0094	+0.0001
							1.02	0.0095	+0.0002
1	0.0093	1.5	0.0371	15	50	5	10.05*	0.0094	+0.0001
							10.03*	0.0093	± 0
3	0.0279	5	0.1238	15	100	15	3.00	0.0279	± 0
							3.01	0.0280	+0.0001
5	0.0465	8	0.1981	15	100	15	5.00	0.0465	± 0
							4.99	0.0464	-0.0001
10	0.0930	15	0.3714	15	250	15	10.02	0.0932	+0.0002
							9.99	0.0929	-0.0001
20	0.1860	30	0.7428	30	300	30	20.02	0.1861	+0.0001
							20.04	0.1864	+0.0004

Anm.: * bedeutet titriert mit $n/100$ -Silbernitrat-Lösung.

Arbeitsvorschrift.

A. Gewichtsanalytische Bestimmung: Die (ungefähr $1/10$ -molare) Lösung von Anilin in Essigester wird im Becherglas mit einer etwa gleich konzentrierten Lösung von Pikrylchlorid in Essigester im Verhältnis 1:1.5 und mit ca. 0.1 g gepulvertem Natriumbicarbonat (Merck p. a.) versetzt und bei Zimmer-Temperatur $1/4$ Stde. stehen gelassen. Hierauf fügt man 250 ccm dest. Wasser zu und erhitzt $1/4$ Stde. auf dem Wasserbade. Dabei trübt sich die Lösung, das Öl beginnt zu krystallisieren und wird beim Erkalten vollständig fest. Nach ca. 3 Stdn. langem Stehen wird filtriert und das Reaktionsprodukt auf dem Filter mit dest. Wasser chlorkfrei gewaschen. Im gelblich gefärbten Filtrat wird Chlor-Ion wie üblich durch Fällung mit Silbernitrat in saurer Lösung bestimmt, wobei es vorteilhaft ist, durch einen bei 105° getrockneten und gewogenen Glassintertiegel zu filtrieren. Das Silberchlorid wird zuerst mit salpetersäure-haltigem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105° getrocknet. 1 g Silberchlorid entspricht 0.6492 g Anilin.

B. Maßanalytische Bestimmung: Man arbeitet wie oben, jedoch in einem Titrierkolben. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wird abgekühlt und, ohne zu filtrieren, das Chlor nach Fr. Mohr bestimmt. Man verwendet $n/10$ - und $n/100$ -Silbernitrat-Lösungen und eine Mikro-bürette. In allen Fällen muß die vom Indicator verbrauchte Menge Silbernitrat-Lösung durch einen Blindversuch ermittelt und von der Gesamtmenge abgezogen werden. Der Verbrauch von 1 ccm $n/10$ -Silbernitrat-Lösung entspricht 9.3 mg Anilin und von 1 ccm $n/100$ -Silbernitrat-Lösung entspricht 0.93 mg Anilin.

248. Benedikt Linke, Heinrich Preissecker und Josef Stadler: Quantitative Bestimmung aromatischer Amine mit Pikrylchlorid (II. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Hochschule für Bodenkultur in Wien.]
(Eingegangen am 9. Juli 1932.)

Der Verlauf der Reaktion zwischen aromatischen Aminen und Pikrylchlorid hängt ab: a) von der Art und Stellung der Substituenten im Kern, b) vom Lösungsmittel. Untersucht wurden: 1. primäre aromatische Amine mit negativen Substituenten (Anthranilsäure, *o*-Nitranilin), 2. primäre aromatische Amine mit positiven Substituenten (*o*-, *m*-, *p*-Toluidin, *p*-Amino-phenol, *o*- und *p*-Anisidin), 3. sekundäre aromatische Amine (Monomethyl-anilin, Diphenylamin), 4. Benzidin, 5. Naphthylamine, 6. Diamine (*m*- und *p*-Phenylendiamin).

Ergebnisse: 1. Die Essigester-Lösungen von aromatischen Aminen mit negativen Substituenten reagieren entweder überhaupt nicht (*o*-Nitranilin) oder nur unvollständig (Anthranilsäure). 2. *o*- und *p*-Toluidine reagieren quantitativ. Die Umsetzung mit Pikrylchlorid ist daher zu ihrer quantitativen Bestimmung geeignet. (s. Tabellen). *m*-Toluidin ergibt einen ganz unregelmäßigen Verlauf der Reaktion. *p*-Amino-phenol liefert zu niedrige Werte. Methylierung im phenolischen Hydroxyl steigert die Reaktionsfähigkeit, so daß der Äther quantitativ bestimbar ist. Im Gegensatz hierzu ist Methy-

¹⁾ I. Mitteil.: B. Linke, H. Preissecker u. J. Stadler, voranstehend.