

## 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 chlorfrei 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.<sup>1)</sup>).

[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 bestimmbar ist. Im Gegensatz hierzu ist Methy-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. Linke, H. Preissecker u. J. Stadler, voranstehend.

lierung im Carboxyl bei Anthranilsäure wirkungslos. *o*-Anisidin reagiert wie *p*-Anisidin quantitativ (s. Tabellen).

3. Sekundäre Amine (Monomethyl-anilin, Diphenylamin) reagieren fast gar nicht.

4. Die Umsetzung des Benzidins, das mit beiden Aminogruppen in die Reaktion eintritt, verläuft nahezu quantitativ. Es ist jedoch nicht möglich, diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Benzidins zu benutzen, da das sich bildende Kondensationsprodukt sehr schwer filtrierbar und daher eine einwandfreie quantitative Halogen-Bestimmung nicht durchführbar ist.

5. Während sich  $\alpha$ -Naphthylamin mit Pikrylchlorid, wenn auch nicht quantitativ, so doch ziemlich regelmäßig in Ausbeuten von 97% umgesetzt, ist der Reaktionsverlauf bei  $\beta$ -Naphthylamin ganz unregelmäßig. Dieser Unterschied dürfte nicht nur auf die Stellung des Substituenten zurückzuführen sein, sondern auf eine grundsätzliche Verschiedenheit der Naphthalin-Derivate gegenüber den Benzol-Derivaten im Verhalten gegen Pikrylchlorid wie auch aus den Reaktionsgeschwindigkeiten hervorgeht: Anilin reagiert sofort auf Zusatz von Pikrylchlorid;  $\alpha$ -Naphthylamin gibt zuerst eine Rotfärbung, erst nach längerem Stehen scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. 6. Die Bestimmung der Diamine (*m*- und *p*-Phenylendiamine) ist auf diesem Wege nicht möglich, da die Umsetzung ganz unregelmäßig vor sich geht und die Reaktionsprodukte sich kaum filtrieren lassen.

Die Durchführung der Bestimmungen erfolgte wie beim Anilin angegeben, nur wurde die Reaktionsdauer bei Zimmer-Temperatur auf 1 Stde. ausgedehnt.

Tabelle der gewichts- und maßanalytischen Bestimmung von *o*- und *p*-Toluidin.

			Gewichtsanalytisch			maßanalytisch		
Angewandte Amin-Lösung		Pikryl- chlorid- Lösung	Auswaage an Silber- chlorid	Daraus be- rechnete Amin- Menge	Differenz gegen an- gewandtes Amin	Ver- brauchte $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> - Lösung	Daraus be- rechnete Amin- Menge	Differenz gegen an- gewandtes Amin
ccm	g	ccm	g	g	g	ccm	g	g
o-Toluidin.								
1	0.0107	1.5	0.0143	0.0107	± 0	1.00	0.0107	± 0
			0.0145	0.0108	+0.0001	1.00	0.0107	± 0
3	0.0321	5	0.0430	0.0321	± 0	3.00	0.0321	± 0
			0.0431	0.0322	+0.0001	3.00	0.0321	± 0
5	0.0535	8	0.0717	0.0536	+0.0001	4.95	0.0530	—0.0005
			0.0719	0.0537	+0.0002	4.95	0.0530	—0.0005
10	0.1071	15	0.1440	0.1075	+0.0004	9.95	0.1065	—0.0006
			0.1439	0.1075	+0.0004	10.00	0.1071	± 0
p-Toluidin.								
1	0.0107	1.5	0.0144	0.0108	+0.0001	1.02	0.0109	+0.0002
			0.0146	0.0109	+0.0002	1.00	0.0107	± 0
3	0.0321	5	0.0432	0.0323	+0.0002	3.05	0.0326	+0.0005
			0.0435	0.0325	+0.0004	3.02	0.0323	+0.0002
5	0.0535	8	0.0720	0.0538	+0.0003	4.99	0.0534	—0.0001
			0.0716	0.0535	± 0	5.03	0.0538	+0.0003
10	0.1071	15	0.1437	0.1073	+0.0002	10.00	0.1071	± 0
			0.1433	0.1071	± 0	10.02	0.1072	+0.0001

Tabelle der gewichts- und maßanalytischen Bestimmung von *o*- und *p*-Anisidin.

		Gewichtsanalytisch				maßanalytisch		
Angewandte Amin-Lösung		Pikrylchlorid-Lösung	Auswaage an Silberchlorid	Daraus berechnete Amin-Menge	Differenz gegen angewandtes Amin	Verbrauchte $n/10$ -AgNO <sub>3</sub> -Lösung	Daraus berechnete Amin-Menge	Differenz gegen angewandtes Amin
ccm	g	ccm	g	g	g	ccm	g	g
<i>o</i> -Anisidin.								
1	0.0123	1.5	0.0143	0.0123	± 0	1.00	0.0123	± 0
			0.0142	0.0122	—0.0001	1.05	0.0129	+0.0006
3	0.0369	5	0.0434	0.0373	+0.0004	3.05	0.0375	+0.0006
			0.0432	0.0371	+0.0002	3.00	0.0369	± 0
5	0.0615	8	0.0714	0.0613	—0.0002	5.05	0.0621	+0.0006
			0.0715	0.0614	—0.0001	5.00	0.0615	± 0
10	0.1231	15	0.1428	0.1226	—0.0005	10.05	0.1236	+0.0005
			0.1430	0.1228	—0.0003	10.00	0.1231	± 0
<i>p</i> -Anisidin.								
1	0.0123	1.5	0.0148	0.0127	+0.0003	0.99	0.0122	—0.0001
			0.0145	0.0125	+0.0002	0.99	0.0122	—0.0001
3	0.0369	5	0.0432	0.0371	+0.0002	3.00	0.0369	± 0
			0.0426	0.0366	—0.0003	2.95	0.0363	—0.0006
5	0.0615	8	0.0715	0.0614	—0.0001	4.95	0.0609	—0.0006
			0.0715	0.0614	—0.0001	5.00	0.0615	± 0
10	0.1231	15	0.1432	0.1230	—0.0001	9.99	0.1229	—0.0003
			0.1435	0.1332	+0.0001	10.02	0.1232	+0.0001

Die Faktoren für die Umrechnung lauten:

1 g Silberchlorid entspr. 0.7470 g *o*- bzw. *p*-Toluidin.

1 g Silberchlorid entspr. 0.8587 g *o*- bzw. *p*-Anisidin.

1 ccm  $n/10$ -Silbernitrat-Lösung entspr. 0.0107 g *o*- bzw. *p*-Toluidin.

1 ccm  $n/10$ -Silbernitrat-Lösung entspr. 0.0123 g *o*- bzw. *p*-Anisidin.

Alle Analysen-Ergebnisse wurden auch mit der Bestimmung aromatischer Amine mittels des Diazotierungsverfahrens verglichen; dabei wurde eine gute Übereinstimmung festgestellt.

Für die Durchsicht der Arbeiten sprechen wir Hrn. Prof. M. J. Stritar unseren herzlichsten Dank aus.