

X.

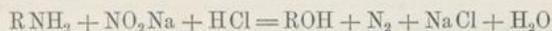
Bestimmung der Amingruppe ($\overset{\text{I}}{\text{N}}\text{H}_2$).

Bei der Bestimmung der primären Amingruppe hat man im Allgemeinen verschiedene Methoden einzuschlagen, je nachdem ein aliphatisches oder ein aromatisches Amin vorliegt.

A. Bestimmung aliphatischer Amingruppen

1. mittelst salpetriger Säure.

Aliphatische Amine werden durch salpetrige Säure nach der Gleichung



unter Abgabe ihres Stickstoffs in Karbinolderivate verwandelt.

Den so entwickelten Stickstoff quantitativ zu bestimmen, haben zuerst R. Sachsse und W. Kormann¹⁾ unternommen, welche die Entwicklung des Stickstoffs in einer Stickoxydatmosphäre vornahmen, und dieses Gas dann durch Eisenvitriollösung absorbirten.

Viel bequemer ist folgendes Verfahren.

Die in verdünnter Schwefelsäure zur Neutralität gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Korke verschlossenen Kölbchen, oder noch besser in einem mit eingeschmolzener Kapillare versehenen Fraktionirkölbchen, dessen Kork einen kleinen Scheidetrichter trägt. Das seitliche Rohr des Fraktionirkölbchens führt bis nahe an den Boden eines zweiten leeren Kölbchens durch einen luftdicht schliessenden Kork. Dieses zweite Fraktionirkölbchen wird

¹⁾ Landwirthsch. Vers.-Stationen, 17, 321. — Z. an. Ch., 14, 380.
Meyer. 6

mittelst seines entsprechend gebogenen Ansatzrohres an einen Liebig'schen Kaliapparat angefügt, der mit einer 3% igen, mit etwa 1 g Soda versetzten Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist.

Der Kaliapparat trägt ein Gasentbindungsrohr, welches, unter Quecksilber mündend, dazu bestimmt ist, in das Messrohr gesteckt zu werden.

Letzteres wird zur Hälfte mit Kalilauge vom spec. Gewichte 1,4, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

Durch den Apparat streicht ein langsamer Strom von Kohlensäure, die man nach Fr. Blau¹⁾ völlig rein und luftfrei aus einer sehr konzentrierten Pottaschelösung vom spec. Gew. 1,45—1,5 durch Eintröpfeln in 50% ige Schwefelsäure (spec. Gew. 1,4) erhält.

Nachdem aus dem Apparate alle Luft vertrieben ist, setzt man das Messrohr auf und lässt aus dem Scheidetrichter etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit einfließen.

Die eintretende Stickstoffentwicklung wird eventuell durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schliesslich noch etwas verdünnte Schwefelsäure einfließen gelassen.

Das Rohr des Scheidetrichters ist am Ende ausgezogen und nach aufwärts gebogen. Es reicht bis unter das Niveau der Flüssigkeit und wird vor Beginn des Versuches mit destillirtem Wasser gefällt.

2. Analyse von Salzen und Doppelsalzen,

3. Acylirungsverfahren,

siehe Arom. Amingruppen Seite 88.

B. Bestimmung aromatischer Amingruppen.

Zur quantitativen Bestimmung der primären aromatischen Amingruppe dienen folgende Methoden:

1. Titration der Salze,
2. Diazotirungsmethoden:

¹⁾ M. 13, 280.

- a) Methode von Reverdin und De la Harpe,
 - b) Indirekte Methode,
 - c) Azoimidmethode,
 - d) Sandmeyer-Gattermann'sche Reaktion.
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen.
 4. Acylirungsverfahren.

1. Titration der Salze (Menschutkin¹).

a) Aromatische Aminalsalze zeigen in wässriger oder alkoholischer Lösung saure Reaktion gegen Rosolsäure- oder Phenolphthaleinlösung.

Man löst das Salz, am besten das Chlorhydrat oder Sulfat, in Wasser oder wässrigem Alkohol, setzt Phenolphthalein hinzu und titriert wie gewöhnlich mit Kalilauge.

b) Viele freie Basen lassen sich auch direkt mit Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titrieren.

2. Methoden, welche auf der Diazotirung der Amingruppe beruhen.

a) Ueberführung der Base in einen Azofarbstoff. (Reverdin und De la Harpe².)

Zur Bestimmung der Base, z. B. Anilin, löst man 0,7 bis 0,8 g in 3 ccm Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm unter Zusatz von etwas Eis.

Andererseits bereitet man eine titrierte Lösung von R-Salz (dem Natriumsalze der β -Naphthol- α -Disulfosäure), welche davon in einem Liter eine mit ungefähr 10 g Naphthol äquivalente Menge enthält. Man fügt nun zu der Lösung der Base, welche auf 0° gehalten wird, soviel Natriumnitrit, als dem Anilin entspricht, und giesst nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumkarbonat versetzte Menge von R-Salzlösung.

¹) B. 16, 316.

²) Ch. Ztg. 13, I, 387. — 407. — B. 22, 1004.

Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzollösung respektive R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft.

Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus der Anilinlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

R. Hirsch¹⁾ hat Anilin, Ortho- und Paratuidin, Metaxyloidin und Sulfanilsäure mit Schäfer'schem Salz (naphtolsulfosaurem Natron) in der Art kombinirt, dass er zu der mit einigen Tropfen Ammoniak und Kochsalz versetzten gemessenen Naphtollösung so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Bürette zufließen liess, als noch eine Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffes eintritt.

Man lässt zweckmässiger Weise von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Naphtollösung auf Fliesspapier gegen einen Tropfen der Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rothfärbung erfolgt; aus der Intensität derselben ist ein Schluss auf die Menge noch unverbundenen Naphtols zulässig. Ist dieselbe sehr gering, so tritt die Rothfärbung nicht mehr am Rande, sondern im Innern des ausgelaufenen Tropfens auf. Wird eine leicht lösliche Verbindung gebildet, z. B. das aus Sulfanilsäure entstehende Produkt, so bringt man auf das Filtrirpapier, das zur Tüpfelprobe dient, ein Häufchen Kochsalz, auf welches man die Lösung auf-tropfen lässt.

b) Indirekte Methode.

Diese in der Fabrikspraxis viel geübte Methode bildet eine Umkehrung der volumetrischen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach A. G. Green und S. Rideal²⁾.

Die Base wird mit ihrem dreifachen Gewichte Salzsäure übergossen und mit soviel Wasser in Lösung gebracht, dass

¹⁾ B. 24, 324.

²⁾ Chem. News 49, 173.

die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ Grammäquivalent der Base enthält.

Diese durch einige Eisstückchen auf 0° gehaltene Lösung wird nun durch eine circa $\frac{1}{10}$ normale Nitritlösung, welche man langsam zufließen lässt, diazotirt und von Zeit zu Zeit eine Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkekleisterpapier gemacht.

An der eintretenden Blaufärbung des Papiers wird das Ende der Titration erkannt.

Zur Titerstellung der Nitritlösung lösen L. P. Kinnicutt und J. U. Nef¹⁾ das Nitrit in 300 Theilen kalten Wassers und fügen zu dieser Lösung nach und nach $\frac{1}{10}$ -Normalchamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine deutliche, bleibend rothe Färbung zeigt.

Man versetzt dann mit zwei bis drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure und hierauf sogleich mit einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali. Die tiefrothe Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und der Ueberschuss an Chamäleonlösung mit $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäure zurücktitirt.

c) Azoimidmethode. (Meldola und Hawkins²⁾.)

Die Autoren empfehlen zur Bestimmung der Anzahl der NH_2 -Gruppen in organischen Basen, namentlich wenn die Amidgruppen in verschiedenen Kernen sich befinden, die Darstellung der Azoimide nach Griess'scher Methode³⁾ (Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoperbromide), deren hoher Stickstoffgehalt sehr geeignet ist, die Zahl der diazotirbaren Gruppen zu erkennen.

Ueber Darstellung von Azoimiden nach Griess vgl. man Nölting, Grandmougin und O. Michel⁴⁾, sowie Curtius und Dedichen⁵⁾.

¹⁾ Am. Chem. Journ. 5, 388. — Fresenius 25, 223.

²⁾ Chem. News 66, 33.

³⁾ Ann. 137, 65.

⁴⁾ B. 25, 3328.

⁵⁾ J. pr. [2], 50, 250.

d) Sandmeyer¹⁾-Gattermann²⁾'sche Reaktion.

Die Ueberführung der primären Amingruppe in die Diazogruppe und Ersatz des Stickstoffs durch Chlor empfiehlt sich oft zur quantitativen Bestimmung des Amins.

Zur Darstellung der Chlorprodukte werden in der Regel die Diazoverbindungen gar nicht isolirt, sondern die Reaktion in einem Zuge durchgeführt.

Beispielsweise werden 4 g Metanitrilanilin³⁾ mit 7 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,17) in 100 g Wasser gelöst und mit 20 g einer 10%igen Kupferchlorürlösung in einem Kölbchen mit Rückflussrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursacht beim Zusammentreffen mit obiger Mischung eine starke Stickstoffentwicklung und zugleich scheidet sich ein schweres braunes Oel ab, das durch Eis zum Erstarren gebracht wird. Man reinigt es durch Destillation.

Gewöhnlich lassen sich die gebildeten Produkte mit Wasserdampf übertreiben, sonst reinigt man sie aus Aether oder Benzol.

Mittelst dieser ursprünglichen Sandmeyer'schen Methode lassen sich auch Diamine, die gar nicht normal diazotirbar sind, leicht in die Chlorprodukte verwandeln.

Zur Darstellung der Kupferchlorürlösung werden 25 Theile krystallisirten Kupfervitriols mit 12 Theilen wasserfreiem Kochsalz und 50 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Theil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Theile concentrirte Salzsäure und 13 Theile Kupferspäthe zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange gekocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel kon-

¹⁾ B. 17, 1633.

²⁾ B. 23, 1218.

³⁾ B. 17, 2650.

centrirte Salzsäure zu, dass alles zusammen 203,6 Gewichtstheile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6,4 Theile in Lösung gehen, hat man also im Ganzen 197 Theile einer Lösung, welche $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

In einer mit Kohlensäure gefüllten verschlossenen Flasche ist die filtrirte Lösung sehr lange haltbar. (Feitler¹⁾.)

Gattermann²⁾ empfiehlt, statt des Oxydulsalzes Kupferpulver anzuwenden, wodurch die Reaktion schon in der Kälte verläuft und die Ausbeuten sich zum Theile günstiger gestalten.

Darstellung des Kupferpulvers³⁾.

In eine kalt gesättigte Kupfervitriollösung wird durch ein feines Sieb Zinkstaub eingestreut, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach blau gefärbt ist.

Nach wiederholtem Dekantiren mit grossen Wassermengen entfernt man die letzten Spuren Zink durch Digestion mit sehr verdünnter Salzsäure, saugt das Kupferpulver ab und wäscht bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

Man hebt das Kupferpulver in Form einer feuchten Paste in einem gut schliessenden Gefässe auf.

Man diazotirt beispielsweise 3,1 g Anilin, das mit 30 g 40%iger Salzsäure und 15 ccm Wasser angerührt ist, durch eine gesättigte wässrige Lösung von 2,3 g Natriumnitrit, das in die durch Eis auf 0° gebrachte Lösung, am besten unter Anwendung einer Turbine, rasch einfließen gelassen wird. Die Diazotirung ist in einer Minute beendet.

Die Diazolösung wird nun unter Rühren allmählich mit 4 g Kupferpulver versetzt. Nach einer Viertel- bis halben Stunde ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt, dass das fein vertheilte Metall nicht mehr durch die Stickstoffblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit geführt wird. Das entstandene Chlorbenzol wird mit Wasserdampf übergetrieben.

Da nach A. Cavazzi³⁾ Kupferchlorid durch unterphosphorige

¹⁾ Z. pr. 4, 68.

²⁾ Bd. 23, 1218.

³⁾ Gazz. Chim. 16, 167.

Säure zu Chlorür reducirt wird, kann man auch den Ersatz der Amidogruppe durch Chlor unter Anwendung einer salzsauren Kupfersulfatlösung, welche mit Natriumhypophosphit versetzt wird, mit gutem Erfolge durchführen. Das Verfahren rührt von A. Angeli¹⁾ her.

3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen.

Von Doppelsalzen der organischen Basen sind namentlich die Chloroplatinate und Chloraurate, sowie andererseits die Jodalkyladditionsprodukte häufig zur Analyse geeignet.

Gewöhnlich entfallen auf 1 Atom Platin 2 Amidgruppen und auf 1 Atom Gold eine Amidgruppe. Das Amidopyridin²⁾ indessen giebt ein nach der Formel $2(C_5H_6N_2 \cdot HCl) + PtCl_4$ zusammengesetztes Platindoppelsalz.

Die Addition von Jodalkyl ist bei vielen primären Basen nicht ausführbar (Hofmann³⁾). Pikrate sind namentlich in der Fettreihe charakteristisch (Delépine⁴⁾).

Anwesenheit sekundärer Amine und tertiären Stickstoffs machen die Anwendbarkeit dieser Methode illusorisch.

4. Acylierungsverfahren.

Alle für die Bestimmung der Hydroxylgruppe angeführten Acylierungsmethoden sind auch für die Amingruppe anwendbar. Siehe darüber bei der „Imidgruppe“, S. 89.

¹⁾ Gazz. chim. 21, 2, 258.

²⁾ M. 15, 176.

³⁾ J. 1863, 421.

⁴⁾ Bull. soc. chim. 15, 53.