

OXYDATION MIT CHROMSÄURE IN DER FUNKTIONELLEN ORGANISCHEN ANALYSE

M. JUREČEK, P. KOZÁK und Mitarbeiter

*Institut für analytische Chemie, Chemisch-Technologische Hochschule,
Pardubice, ČSSR*

ABSTRACT

In the last ten years the oxidation of a series of organic nitrogen compounds from different classes with chromic acid in a medium of dilute sulphuric acid has been systematically investigated. From the consumption of the oxidizing agent, oxidation numbers have been calculated and defined as the amount of oxygen in grammes consumed by the oxidation of 100 grammes of the substance. The oxidation numbers calculated from the experimental data have been compared with the theoretical ones that had been calculated from the oxidation equations for the tested compounds. Usually good agreement was found, the following processes being taken into consideration.

Carbon and hydrogen are oxidized to carbon dioxide and water, respectively, nitro and nitroso groups (attached to carbon or oxygen) being oxidized to nitric acid; two nitrogen atoms attached to each other as in azo compounds, hydrazines, pyrazolones, etc. are split off in the form of elementary nitrogen and aromatic amino groups are converted into ammonia. From halogen compounds, chlorine and bromine are liberated in the form of the elements, while iodine is oxidized to iodic acid. All groups containing sulphur are ultimately oxidized to sulphuric acid.

Amino compounds containing one or two methyl or ethyl groups attached to nitrogen and compounds containing methyl groups attached to carbon gave lower oxidation numbers than would be expected in the case of quantitative formation of the oxidation products mentioned above. This is caused by partial formation of methylamine from the methylamino groups, methylamine and dimethylamine being formed from the dimethylamino groups. *N*-Ethyl and *C*-methyl groups are partially split off as acetic acid. These products are relatively stable to the oxidizing agent.

Because of the different behaviour of various nitrogen functional groups with chromic acid, new semimicro and micro methods for the selective determination of some forms of nitrogen in organic compounds either separated or combined have been developed. Elementary nitrogen, split off during heating of the reaction mixture from groups containing the N—N bond, is collected and measured in a nitrometer. After reducing the chromic acid and rendering the reaction mixture alkaline, the ammonia formed from most types of amino groups is distilled off and titrated acidimetrically. Methylamine or dimethylamine, originating from *N*-methyl groups which may be present, are distilled off and titrated together with ammonia. The nitric acid formed from the nitro or nitroso groups is then reduced in an alkaline medium with Devarda's alloy to ammonia, which is determined as mentioned above.

Oxidation with chromic acid may be used for the determination of halogens and various nitrogen forms from the same sample. Chlorine and bromine are

evolved during heating of the reaction mixture eventually together with nitrogen from the N—N groups; after absorption in hydrogen peroxide the halides are titrated argentometrically. Nitrogen gas is measured in a nitrometer. Amino groups are converted into ammonia, nitro groups into nitric acid and iodine is oxidized to non-volatile iodic acid. The excess of chromic acid together with iodic and nitric acids are reduced with iron(II) sulphate to chromium(III) salt, elementary iodine and ammonia. Iodine is distilled off with steam *in vacuo* and titrated by the Leipert multiplication method. Finally, after making the reaction mixture alkaline, the ammonia which is formed from amino or nitro groups is distilled off and titrated acidimetrically.

By oxidation with chromic acid under milder conditions C-methyl groups and nitrogen functional groups may be determined simultaneously. When the nitrogen gas corresponding to the N—N groups has been transferred into the nitrometer to be measured, the acetic acid formed from the C-methyl groups is distilled off with steam from the acidic reaction mixture to be titrated alkalimetrically. Finally the residual reaction mixture is rendered alkaline and the ammonia, originating from the amino groups or nitro groups (after reduction of nitric acid to ammonia), is distilled off again and titrated acidimetrically. While the results of the nitrogen determination usually correspond to the theory, the yield of acetic acid with the exception of (O,N)-acetyl and ethoxyl groups is lower depending on the structure of the compound; the results for the same substance are, however, well reproducible.

Isonitroso groups, disecundary hydrazo groups and nitro or nitroso groups attached to a nitrogen atom yield several oxidation products when oxidized with chromic acid, so that this procedure cannot be used for the determination of these groups. A new selective volumetric method, for the determination of oxime groups has been elaborated; it is based on the acid hydrolysis of the oxime and simultaneous oxidation of the hydroxylamine formed with iron(III) sulphate to dinitrogen oxide. The substance is heated with a solution of iron(III) sulphate in dilute sulphuric acid in a stream of carbon dioxide and the dinitrogen oxide evolved is reduced on a layer of hot copper to elementary nitrogen and collected in a nitrometer. Amino and nitro groups do not interfere. They may be determined by subsequent oxidation with chromic acid.

The methods developed for determination of various forms of nitrogen have found numerous analytical applications, especially for solving problems of constitution.

Die Oxydationsreaktionen spielen eine bedeutende Rolle in der organischen Analyse. Im Laufe der Zeit sind viele Oxydationsmittel an verschiedenartigen Typen organischer Substanzen untersucht worden. Nach Feststellung bestimmter Gesetzmäßigkeiten im Verhalten verschiedener funktionellen Gruppen gegen Oxydation wurden Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von funktionellen Gruppen, ferner zur Herstellung von Derivaten für die Identifizierung von Stoffen aus verschiedenen Körperklassen und endlich zur Konstitutionsermittlung neuer Substanzen entwickelt.

In meinem Referat werde ich die Methoden zur Ermittlung funktioneller Gruppen behandeln, welche die Oxydation mit Chromsäure ausnützen. Von den Methoden der quantitativen Analyse ist die Bestimmung von den an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen offensichtlich die bedeutsamste.

Manche organische Stoffe werden nämlich durch Einwirkung eines heißen Gemisches von Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure derart abgebaut, daß sich die an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen als Essigsäure abspalten. Essigsäure ist gegen dieses Oxydationsreagens ziemlich widerstandsfähig, dagegen werden übrige Glieder der Kohlenstoffkette zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Auf diesem Prinzip beruht die allgemein anwendbare Makromethode zur C-Methylbestimmung von Kuhn und L'Orsa, die Kuhn und Roth in den Mikromaßstab überführten. Die gebildete Essigsäure wird mit Wasserdampf abdestilliert und alkalimetrisch titriert. So können auch einige, die C-Methylgruppe einschließende funktionelle Gruppen, wie Acetyl- und Äthoxygruppen, bestimmt werden.

Höhere Fettsäuren werden unter milden Reaktionsbedingungen der erwähnten Methode nur unvollständig abgebaut. Auf dieser Erkenntnis beruhen die Methoden zur Identifizierung höherer *n*-Alkylgruppen in alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen¹ und zur Charakterisierung der in Fett- und Seifenindustrie verwendeten Carboxylsäuren². Beide Methoden haben wir in unserem Institut ausgearbeitet. Die erste beruht auf dem stufenweisen Abbau der Seitenfette, wobei ein Gemisch von Fettsäuren entsteht. Die Säuren werden mit Wasserdampf abdestilliert, in Äthylammoniumsalze oder besser in 2,4-Dinitrobenzylester übergeführt und diese papierchromatographisch getrennt. Die höchste, durch Oxydation der alicyclischen Kohlenwasserstoffe gebildete Säure hat um ein Kohlenstoffatom mehr als die höchste der anwesenden Alkylgruppen. Dagegen hat die höchste durch Oxydation von Benzolkohlenwasserstoffen gebildete Säure um ein Kohlenstoffatom weniger als die Alkylseitengruppe; außerdem entsteht hier Benzoesäure. Die zweite Methode beruht auf der alkalimetrischen Titration von wasserdampfflüchtigen, durch oxydative Spaltung der Substanz gebildeten Säuren. Das Ergebnis der Bestimmung, in Milligrammen Kaliumhydroxid ausgedrückt, die zur Neutralisation der aus 1 g Substanz gebildeten flüchtigen Säuren erforderlich sind, haben wir als Kuhn-Roth'sche Zahl bezeichnet. Das Verhältnis der Kuhn-Roth'schen Zahl und der Säurezahl ist für den Typus der ursprünglichen Säure charakteristisch, und es ist möglich, mittels dieses Verhältnisses die Naphtensäuren von den Fett- und Harz-Säuren zu unterscheiden.

Es ist interessant, daß bisher nur wenig Aufmerksamkeit der Oxydation von Stickstoffverbindungen hinsichtlich des Schicksales der funktionellen stickstoffhaltigen Gruppen gewidmet wurde. Dies war eine Veranlassung dazu, daß wir uns vor zehn Jahren mit der systematischen Untersuchung der Oxydation organischer Stickstoffverbindungen mit Chromsäure zu befassen begonnen haben^{3, 4}. Wir setzten voraus, daß verschiedene Stickstoffgruppen bei dem oxydativen Abbau der Substanz unterschiedliche Produkte liefern werden, was vielleicht verschiedene Stickstoffformen selektiv zu bestimmen ermöglichen würde.

Bei den Orientierungsversuchen haben wir eine Reihe von gewählten Modellsubstanzen aus verschiedenen Körperklassen mit einem Überschuß an Chrom- und Schwefelsäure unter Standardbedingungen oxydiert. Aus dem Verbrauch an Oxydationsreagens haben wir die Oxydationszahlen errechnet, die wir als die zur Oxydation von 100 g Substanz erforderliche Sauerstoffmenge in Gramm definierten.

Bei der Wahl der Standardbedingungen bemühten wir uns den maximalen Oxydationseffekt zu erreichen, ohne daß die Beständigkeit des Oxydationsgemisches einbüßt. Es ist bekannt, daß sich Chromsäure im Gemisch mit konz. Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung zersetzen kann. Darum war es notwendig, am Anfang der Arbeit die Beständigkeit der Chromsäure in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration der Schwefelsäure zu beurteilen. Die Beständigkeit bzw. Zersetzung der Chromsäure wurde im Temperaturbereich 100°C – 150°C und in den Konzentrationsgrenzen 40–70 Vol.-% Schwefelsäure im Gemisch bei der konstanten Reaktionsdauer von 30 Minuten durch Titration mit Eisen(II)-Sulfat gemessen. Wir haben festgestellt, daß für die Konzentrationen von 40 und 50 Vol.-% Schwefelsäure im Temperaturbereich 100°C – 150°C , 0,5–1,0 % bzw. 0,8–1,4 % Chromsäure zersetzt wird (Abb. 1). Ferner wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von Silbersulfat in Mengen bis 1 g keinen Einfluß auf die Beständigkeit der Chromsäure ausübt. Die geeignetsten Bedingungen zur Oxydation sind die maximale Konzentration der Schwefelsäure und die höchste Temperatur, bei denen noch kein erheblicher Zerfall der Chromsäure eintritt. Wir erwählten deshalb die Temperatur 150°C , die Konzentration der Schwefelsäure 50 Vol.-% und die Reaktionsdauer 30 Minuten als Standardbedingungen.

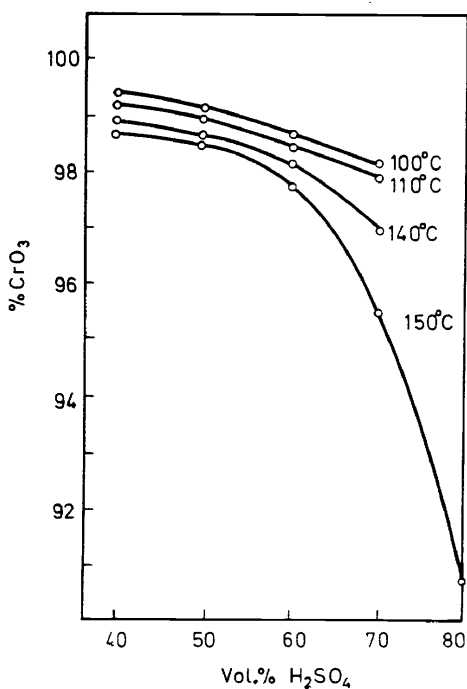


Abb. 1. Abhängigkeit des Zersetzungsgrades der Chromsäure von der Konzentration der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen

Unter diesen Bedingungen oxydierten wir dann die Modellsubstanzen. Das Reaktionsgemisch wurde in Reagensgläsern unter Rückflußkühler in einem Aluminiumblock mit einstellbarer Temperatur erhitzt. Nach Verdünnung mit Wasser wurde die unverbrauchte Chromsäure mit Eisen(II)-sulfat titriert. Aus den gefundenen Oxydationszahlen war es möglich, die Art der Oxydationsprodukte aus einzelnen Stickstoffgruppen zu ermitteln. Für alle untersuchten Substanzen stellten wir Oxydationsgleichungen unter folgender Voraussetzung zusammen: Kohlenstoff und Wasserstoff werden zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert, Chlor und Brom als Elemente abgespalten, Jod zu Jodsäure und alle schwefelhaltigen Gruppen zu Schwefelsäure oxydiert. Der Stickstoff geht je nach der Bindungsart in Salpetersäure, Ammoniak oder Elementarstickstoff über. Aus diesen Gleichungen wurden theoretische Oxydationszahlen errechnet und mit den experimentell ermittelten Oxydationszahlen verglichen. Nun möchte ich unsere Versuchsergebnisse und die daraus hervorgehenden Schlußfolgerungen kurz behandeln.

AROMATISCHE NITRO- UND NITROSOVERBINDUNGEN⁵

Die gefundenen Oxydationszahlen stimmten meistens mit den theoretischen überein unter der Voraussetzung, daß sich die an Kohlenstoff gebundenen Nitro- und Nitrosogruppen quantitativ zu Salpetersäure oxydieren. Die Ausnahmen waren Dinitro- und Polynitrobenzole, die sich unter Standardbedingungen nur schwierig oxydieren. Zum Beispiel erfordert *m*-Dinitrobenzol zur völligen Oxydation das Milieu von 80%iger Schwefelsäure und den Zusatz von Silbersulfat als Katalysator, symmetrisches Trinitrobenzol oxydiert sich sogar unter diesen drastischen Bedingungen nur in kleinem Maße. Dagegen Polynitroverbindungen, die gleichzeitig positive Substituenten oder eine Seitenkette am aromatischen Ring enthielten, z.B. 2,4-Dinitrophenol, 2,4,6-Trinitrodiphenylamin oder 2,4,6-Trinitrotoluol wurden unter Standardbedingungen glatt oxydiert. Dieses Verhalten stimmt mit der bekannten Tatsache überein, daß elektronegative Gruppen die Resistenz des aromatischen Ringes erhöhen, positive Gruppen dagegen setzen sie herab (*Tabelle 1*).

PRIMÄRE UND SEKUNDÄRE AROMATISCHE AMINE⁶

Bei der Auswertung unserer Versuche mit der Oxydation einer Reihe von Aminoverbindungen, die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthielten, fanden wir gute Übereinstimmung der experimentellen und der theoretischen Oxydationszahl, vorausgesetzt, daß Aminostickstoff in Ammoniak übergeht. Das ist übrigens begreiflich im Hinblick auf die Ähnlichkeit des Aufschlusses mit Chromsäure und der Kjeldahlisierung. Wenn die Substanz gleichzeitig Nitro- oder Nitrosogruppen enthielt, werden diese Gruppen quantitativ zu Salpetersäure oxydiert. Wir werden später sehen, daß es bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Nitrogruppen und primären Aminogruppen nicht genau gilt (*Tabelle 2*).

Tabelle 1. Oxydationszahlen von aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen

Substanz	Oxydationszahl		Prozente der Oxydation
	theor.	gef.	
Nitrobenzol	194,9	192,1	98,6
1,3-Dinitrobenzol	141,9	55,1	38,8
1,3-Dinitrobenzol	141,9	117,7	82,9 ^{a,c}
1,3-Dinitrobenzol	141,9	148,7	104,8 ^{b,c}
1,3,5-Trinitrobenzol	112,6	31,6	28,1 ^{b,c}
4-Nitrotoluol	210,0	207,4	98,8
2,4-Dinitrotoluol	158,1	158,9	100,6
2,4,6-Trinitrotoluol	126,8	127,3	100,4
1-Nitronaphthalin	221,7	221,1	99,7
2-Nitrophenol	161,0	160,4	99,6
2,4-Dinitrophenol	121,7	121,9	100,2
2,5-Dinitrophenol	121,7	123,7	101,6
2,6-Dinitrophenol	121,7	122,5	100,7
2,4,6-Trinitrophenol	97,8	96,2	98,4
4-Nitrobenzaldehyd	169,4	172,0	101,5
4-Nitrobenzoesäure	143,6	140,7	98,0
3-Nitrophthalsäure	113,7	112,3	98,8
Nitrobenzol	164,0	163,6	99,8
2-Nitroso-1-Naphthol	221,7	224,5	101,3

^a Oxydation wurde im Medium 60%iger Schwefelsäure durchgeführt.

^b Oxydation wurde im Medium 80%iger Schwefelsäure durchgeführt.

^c Oxydation wurde in Gegenwart von Silbersulfat durchgeführt.

DIE MIT METHYL- ODER ÄTHYLGRUPPEN AM STICKSTOFF SUBSTITUIERTEN AMINE

Diese Amine zeigten bedeutende Abweichungen von der Theorie⁶. Die Oxydationszahlen der sekundären oder tertiären aromatischen Amine mit einer oder zwei Methylgruppen am Stickstoff waren meistens niedriger, als die Theorie verlangte (Tabelle 3). Dagegen entsprachen die Resultate der Aminostickstoffbestimmung durchwegs der Theorie. Daraus konnte man erkennen, daß bei der oxydativen Spaltung solcher Stoffe neben Ammoniak auch Methylamin oder Dimethylamin entstehen, welche gegen das

Tabelle 2. Oxydationszahlen der primären und sekundären aromatischen Amine

Substanz	Oxydationszahl		Prozente der Oxydation
	theor.	gef.	
Anilin	240,5	238,8	99,3
β -Naphthylamin	257,0	263,0	102,3
Benzidin	234,5	234,9	100,2
<i>m</i> -Aminophenol	190,6	191,7	100,6
<i>p</i> -Anisidin	207,9	202,6	97,5
<i>o</i> -Aminobenzoesäure	163,3	163,7	100,2
Diphenylamin	264,7	269,0	101,6
Carbazol	258,4	260,4	100,8
<i>N,N'</i> -Diphenylbenzidin	261,6	259,5	99,2

OXYDATION MIT CHROMSÄURE IN DER ANALYSE

Tabelle 3. Oxydationszahlen der mit Methyl- oder Äthylgruppen am Stickstoff substituierten Amine

Substanz	Oxydationszahl		Prozente der Oxydation
	theor.	gef.	
Methylamin	154,6	15,63 ^a	10,10
Dimethylamin	212,8	13,30	6,25
		12,35 ^a	5,80
Trimethylamin	243,3	12,70	5,20
<i>N</i> -Methylanilin	253,8	222,7	87,7
		239,7 ^a	94,4
<i>N</i> -Äthylanilin	264,1	217,1	81,5
		257,2 ^a	97,6
<i>N,N</i> -Dimethylanilin	264,1	241,3	90,5
		234,6 ^a	88,5
<i>N,N</i> -Diäthylanilin	278,8	214,4	77,2
		264,3 ^a	92,4
<i>p-N,N</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	225,2	197,3	87,6

^a Die Oxydation wurde in Gegenwart von Silbersulfat durchgeführt.

Oxydationsgemisch verhältnismäßig beständig sind. Die Bildung von Methylamin oder Dimethylamin äußert sich in der Oxydationszahl, denn zur Oxydation der Substanz wird weniger Sauerstoff verbraucht, bei der Titration jedoch kommt sie nicht zum Ausdruck, da beide Basen dem Ammoniak äquivalent sind. Zwecks des Nachweises dieser Basen in den Oxydationsprodukten von *N*-Methylanilin und *N,N*-Dimethylanilin haben wir das Reaktionsgemisch nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf destilliert, flüchtige Basen in 3,5-Dinitrobenzamide übergeführt, papierchromatographisch getrennt und mit Testsubstanzen identifiziert⁷. Durch oxydative Spaltung von *N*-Methylanilin fanden wir Ammoniak und Methylamin, *N,N*-Dimethylanilin lieferte Ammoniak, Monomethylamin

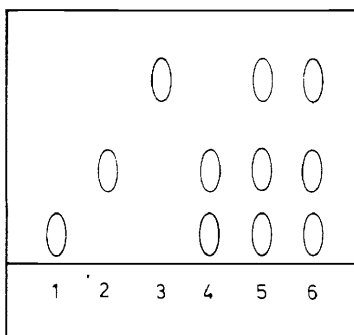


Abb. 2. Chromatogramm der 3,5-Dinitrobenzamide flüchtiger basischer Oxydationsprodukte. Whatman-Papier No. 2, imprägniert mit 20%iger Formamidlösung in Äthanol; fließende Phase Cyclohexan-Benzol (1:2), *t* = 22°C. (1) Ammoniak (Testsubstanz); (2) Methylamin (Testsubstanz); (3) Dimethylamin (Testsubstanz); basische Oxydationsprodukte aus (4) *N*-Methylanilin, (5) *N,N*-Dimethylanilin, (6) *p-N,N*-Dimethylaminoazobenzol

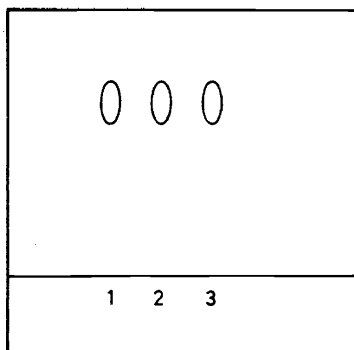


Abb. 3. Chromatogramm der 2,4-Dinitrobenzylester flüchtiger saurer Oxydationsprodukte. Whatman-Papier No. 2, imprägniert mit 20%iger Formamidlösung in Äthanol; fließende Phase Cyclohexan-Benzol (10:1); $t = 22^{\circ}\text{C}$. (1) Essigsäure (Testsubstanz); saueres Oxydationsprodukt aus (2) *N*-Äthylanilin, (3) *N,N*-Diäthylanilin

sowie Dimethylamin (Abb. 2). Ähnlich verhielten sich aromatische, am Stickstoff mit Äthylgruppen substituierte Amine. Die gefundenen Oxydationszahlen stimmten annähernd mit den theoretischen Werten überein, welche unter der Voraussetzung errechnet wurden, daß sich die Äthylgruppen zu Essigsäure oxydieren und das angeknüpfte Stickstoffatom in Ammoniak übergeht (Abb. 4). Essigsäure wurde aus dem Reaktionsgemisch nach der Oxydation von *N*-Äthylanilin und *N,N*-Diäthylanilin durch Wasserdampfdestillation isoliert und teils in *p*-Bromphenacylester, teils in 2,4-Dinitrobenzylester übergeführt⁷. Das erste Derivat wurde durch den Schmelzpunkt, das zweite papierchromatographisch identifiziert. Ammoniak wurde ähnlich wie im vorangehenden Falle isoliert und identifiziert. Außer Ammoniak wurden erwartungsgemäß keine aliphatischen Amine in den Oxydationsprodukten gefunden (Abb. 3, 4).

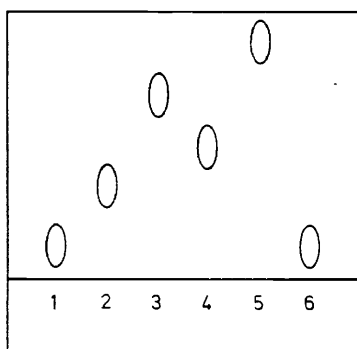


Abb. 4. Chromatogramm der 3,5-Dinitrobenzamide flüchtiger basischer Oxydationsprodukte. Whatman-Papier No. 2, imprägniert mit 20%iger Formamidlösung in Äthanol; fließende Phase Cyclohexan-Benzol (1:2); $t = 22^{\circ}\text{C}$. (1) Ammoniak (Testsubstanz); (2) Methylamin (Testsubstanz); (3) Dimethylamin (Testsubstanz); (4) Äthylamin (Testsubstanz); (5) Diäthylamin (Testsubstanz); (6) basischer Oxydationsprodukt aus *N*-Äthylanilin und *N,N*-Diäthylanilin

STOFFE MIT DER N—N-GRUPPE

Ein weiterer Typ der von uns untersuchten Substanzen enthielt im Molekül zwei aneinander gebundene Stickstoffatome. Es waren unter ihnen Azoverbindungen⁸, Hydrazinderivate⁹, Semikarbazone¹⁰ und heterocyclische Verbindungen mit zwei aneinander geknüpften Stickstoffatomen im Ring¹¹. Die gefundenen Oxydationszahlen wiesen darauf hin, daß das Paar der Stickstoffatome als Elementarstickstoff abgespalten wird, abgesehen davon, ob die Substanz außerdem Nitro-, Nitroso- oder Aminogruppen enthält. Diese Gruppen gehen in Salpetersäure bzw. Ammoniak über. Die am Stickstoff gebundenen Methylgruppen liefern, wie schon gesagt, zum Teil auch Methylamin bzw. Dimethylamin (*Tabelle 4*).

Tabelle 4. Oxydationszahlen der die N—N-Gruppe enthaltenden Verbindungen

Substanz	Oxydationszahl		Prozente der Oxydation
	theor.	gef.	
Azobenzol	254,6	253,7	99,6
4-Methoxyazobenzol	233,7	231,0	98,8
4-Aminoazobenzol	227,2	229,4	101,0
4-N,N-Dimethylaminoazobenzol	241,5	228,0	94,4
Benzol-(1,1')-azo-2-naphthol	238,4	240,1	100,7
4-Nitrobenzol-(1,1')-azo-2'-naphthol	201,8	200,2	99,2
2,4-Dinitrobenzol-(1,1')-azo-2'-naphthol	174,9	174,3	99,7
Phenylhydrazin	236,7	230,8	97,5
4-Nitrophenylhydrazin	167,2	168,6	100,8
2,4-Dinitrophenylhydrazin	129,2	129,0	99,8
Salicylaldehyd-Phenylhydrazon	233,7	234,8	100,5
Cyklohexanon-2,4-Dinitrophenylhydrazon	183,9	181,9	98,9
3-Nitrobenzylidenformhydrazid	157,4	153,3	97,4
3,5-Dinitrobenzhydrazid	120,3	20,8	17,3
3,5-Dioxo-6-cyklohexyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin	172,1	168,1	97,7
3-Mercapto-5-oxo-6-styryl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin	186,8	190,7	102,1
3-Mercapto-5-oxo-6-(2-methoxybenzyl)-2,5-dihydro-1,2,4-triazin	173,3	172,0	99,3

STICKSTOFFHALTIGE STOFFE MIT C-METHYLGRUPPEN⁶⁻¹¹

Auch solche Verbindungen, die außer den stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen die an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen enthielten, gaben zu niedrige Oxydationszahlen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Kuhn und Mitarbeitern, die festgestellt haben, daß C-Methylgruppen bei der Oxydation unter milden Bedingungen Essigsäure liefern. Unter unseren Reaktionsbedingungen wird etwa 50% der gebildeten Essigsäure weiter zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Nach dem Zusatz von Silbersulfat zum Oxydationsgemisch boten diese Substanzen fast theoretische Oxydationszahlen (*Tabelle 5*).

Einige stickstoffhaltige funktionelle Gruppen verhalten sich bei der Oxydation mit Chromsäure nicht eindeutig. Nach unseren bisherigen

Tabelle 5. Oxydationszahlen der die C-Methylgruppen enthaltenden Verbindungen

Substanz	theor.		Oxydationszahl		gef.		Prozente der Oxydation	
	$\text{CH}_3\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \rightarrow \text{AcOH} \\ \rightarrow 2\text{AcOH} \end{matrix}$	Standardbedingungen	Standardbedingungen	Katalysator Ag_2SO_4	Standardbedingungen	Katalysator Ag_2SO_4	
<i>o</i> -Toluidin	253,80	253,80	208,50		254,30	82,20	100,20	
2-Aminobenzoessäureäthylester	163,30		163,70			100,20		
<i>o</i> -Phenitidin	221,60		191,40			86,40		
4-Methylazobenzol	260,89	228,93	244,37		253,48	93,67	97,16	
2-Hydroxy-5-methylbenzol-azo-2'-methylbenzol	240,41	212,13 (183,84)	189,74		239,65	78,92	99,68	
2-Methyl-5-nitrobenzol-azo-2'-hydroxynaphthalin	208,25	187,43	202,62		204,06	96,92	97,99	
Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon	149,88	121,33	113,12			75,47		
Crotonaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon	166,25	140,68	139,07			83,65		
Äthylidenbenzhydrazid	217,07	177,56	194,93		214,74	89,80	98,95	
2-Hydroxybenzylidenacetylhydrazid	188,56	152,64	153,87		186,22	81,60	98,76	
Aceton-Semikarbazon	138,96	83,38	90,49			65,12		
3-Mercapto-5-oxo-6-methyl-2,5-dihydro-1,2,4-triazin	122,93	78,23	113,31		115,79	92,12	94,19	
1-Phenyl-2,3-dimethyl-pyrazolon-5	229,50	195,50	203,34		222,82	88,60	97,09	

Erfahrungen sind es Isonitrosogruppen^{1,2}, diskundäre Hydrazogruppen und an Stickstoff gebundene Nitro- und Nitrosogruppen. Oximgruppen liefern Elementarstickstoff sowie Salpetersäure und in einigen Fällen auch Ammoniak, das offensichtlich durch die Beckmann'sche Umlagerung entsteht. Aromatische Hydrazoverbindungen geben infolge der Benzidinumlagerung völlig oder teilweise Ammoniak. Einige aliphatische und cyklische Nitramine liefern ausschließlich Gas (wahrscheinlich Distickstoffoxid), andere vorwiegend Gas, aber auch Ammoniak und Salpetersäure im Verhältnis 1:1. Dagegen aromatische Nitramine und Nitrosamine geben hauptsächlich Salpetersäure und Ammoniak und nur in geringerem Maße Gas.

Von den festgestellten Unterschieden im Verhalten verschiedener Stickstoffformen bei der Oxydation mit Chromsäure ausgehend, haben wir neue Methoden zur Bestimmung von Nitro- und Nitrosogruppen, Aminogruppen und N—N-Gruppen entwickelt. Die Bestimmung dieser Gruppen kann man mit der Bestimmung der Oxydationszahl vereinigen. Diese Methoden haben wir ursprünglich als Halbmikromethoden ausgearbeitet und später in den Mikromaßstab übergeführt.

DIE BESTIMMUNG DES AMINOSTICKSTOFFES^{6,13}

Die Bestimmung des Aminostickstoffes ist sehr einfach. Die Probe wird unter Standardbedingungen mit Chrom- und Schwefelsäure in einem Reagensglas mit Schliff unter Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in den Kolben des Destillationsapparates übergeführt, alkalisiert, das freiwerdende Ammoniak (Methylamin, Dimethylamin) überdestilliert und acidimetrisch titriert.

DIE BESTIMMUNG DES NITRO- ODER NITROSOSTICKSTOFFES^{14 13}

Die Oxydation der Substanz wird dieselbe Weise wie bei der Aminostickstoffbestimmung durchgeführt. Nach dem Überführen des Reaktionsgemisches in den Destillierkolben wird der Chromsäureüberschuß mit Eisen(II)-Sulfat oder Formaldehyd reduziert. Nach dem Alkalisieren wird das gebildete Nitrat mit Devarda-Legierung zu Ammoniak reduziert, überdestilliert und acidimetrisch titriert.

DIE BESTIMMUNG DER N—N-GRUPPEN^{8-11,15,16}

Die Substanz wird mit Chrom- und Schwefelsäure in einer geschlossenen Apparat im Strome von Kohlendioxid erhitzt. Das entweichende Gas wird über erhitztes Kupfer in ein mit 50%iger Kaliumhydroxidlösung gefülltes Azotometer geleitet. Das Kohlendioxid wird absorbiert und der Stickstoff gemessen. Bei der Berechnung des Stickstoffgehaltes im Mikromaßstab¹⁶ war es nötig, die konstante und proportionale Korrektur des gefundenen Gasvolumens experimentell zu ermitteln. Zu diesem Zwecke haben wir das theoretische Stickstoffvolumen für jede Einwaage der Testsubstanz errechnet, das unter den Bedingungen der Bestimmung entstehen sollte. Die gefundenen und errechneten Stickstoffvolumina wurden in ein Koordinatensystem eingezeichnet. Die Verbindungslinie der Schnittpunkte der Parallelen mit den

Achsen X und Y hat die der proportionalen Korrektur entsprechende Steigung, während der Abschnitt vom Nullpunkt bis zum Schnittpunkt dieser Linie mit der Ordinatenachse dem konstanten Fehler gleich ist.

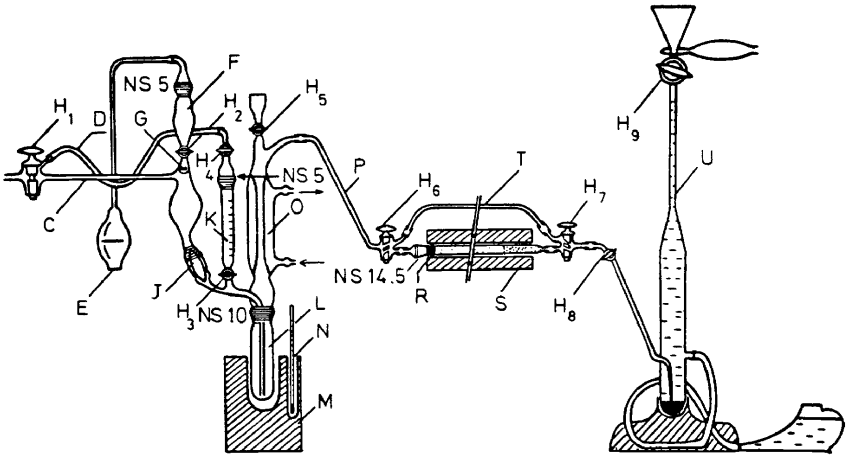


Abb. 5. Apparat zur Mikrobestimmung von N—N-Gruppen. C, P, T Verbindungskapillaren (lichte Weite 2 mm); D Verbindungsschlauch; E Gummiballon; E Spültrichter; G Brause; H₂, H₃, H₄, H₅, H₈, H₉ einfache Hähne; H₁ Dreiweghahn; H₆, H₇ Zweiweghähne; J Rückschlagventil; K Bürette (Inhalt 5 ml, geteilt in 0,1 ml); L Oxydationsgefäß (10 ml); M Heizblock; N Kontrollthermometer; O Rückflußkühler; R Absorptionsrohr aus Quarzglas (Länge ohne Schliff und Schnabel 130 mm, lichte Weite 8 mm); S elektrischer Heizofen für 500° bis 550°C (Länge 120 mm); U Mikroazotometer

Die Apparatur (Abb. 5) besteht im wesentlichen aus der Kohlendioxidquelle (Dewar-Gefäß mit Trockeneis oder Apparat von Hochenegger), dem Oxydationsgefäß, der Absorptionsröhre für Sauerstoff, dem Azotometer und dem Kommunikationssystem. Bei der Entlüftung der Apparatur wird das Gas durch einen Umweg geleitet, damit sich das Kupfer nicht überflüssig oxydiert.

Einige Beispiele der Bestimmung der angeführten Stickstoffgruppen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Alle drei ausgearbeiteten Methoden haben wir an großen Serien von Verbindungen aus verschiedenen Körperklassen erprobt. Die Methoden wurden statistisch ausgewertet und als richtig und genau gefunden. Die Bestimmung einer Stickstoffgruppe ist durch die Anwesenheit der zwei anderen nicht beeinflusst, mit der Ausnahme der Kombination von Nitro- und primären Aminogruppen, wie wir weiter sehen werden.

Die Methoden können auch zur indirekten Bestimmung des Äquivalentgewichtes einiger stickstofffreier Stoffe über ihre stickstoffhaltige Derivate, z.B. der Carbonylverbindungen über Phenylhydrazone⁹, Nitrophenylhydrazone⁹ oder Semicarbazone¹⁰ verwendet werden. Auch in der anorganischen Analyse können sie Verwendung finden. Wir haben eine indirekte chromatometrische Methode zur Bestimmung von mit 8-Hydroxychinolin quantitativ fällbaren Metallen ausgearbeitet¹⁷. Das isolierte

DIE GLEICHZEITIGE BESTIMMUNG VERSCHIEDENER STICKSTOFFGRUPPEN

Die gleichzeitige Bestimmung von N—N-Gruppen und Aminogruppen ist mit keinem Problem verbunden. Nach der Oxydation der Substanz in der geschlossenen Apparatur wird das Volumen des entwickelten, den N—N-Gruppen entsprechenden Stickstoffes gemessen, danach das Reaktionsgemisch in den Destillationsapparat übergeführt und nach dem Alkalisieren das den Aminogruppen entsprechende Ammoniak abdestilliert. Bei der gleichzeitigen Bestimmung von N—N-Gruppen und Nitro- oder Nitrosogruppen wird nach dem Ablesen des Stickstoffvolumens der Überschuß an Chromsäure reduziert und danach das gebildete Nitrat im alkalischen Medium mit Devarda-Legierung zu Ammoniak reduziert und abdestilliert.

Auch die gleichzeitige Bestimmung von Nitrogruppen und sekundären oder tertiären Aminogruppen^{18, 14} macht keine Schwierigkeiten. Nach der Oxydation der Substanz reduziert man den Überschuß der Chromsäure und destilliert das den Aminogruppen entsprechende Ammoniak ab. Dann reduziert man das Nitrat mit Devarda-Legierung und wieder destilliert das den Nitrogruppen entsprechende Ammoniak ab. Wenn dagegen die Substanz gleichzeitig primäre Aminogruppen und Nitrogruppen enthält, fielen die Bestimmungsergebnisse beider Gruppen gegen die Theorie zu niedrig aus^{18, 14}. Wenn wir die Oxydation von Mononitroanilinen und Dinitroanilinen in der Apparatur zur N—N-Gruppenbestimmung durchgeführt haben, zeigte es sich, daß eine kleine Menge von Elementarstickstoff entsteht, welche gerade das Defizit des Aminostickstoffes plus Nitrostickstoffes deckt. Die Bildung des Elementarstickstoffes kann man höchst wahrscheinlich folgendermaßen erklären: Durch die Einwirkung von Schwefelsäure tritt zuerst die hydrolytische Abspaltung der Nitrogruppe als salpetrige Säure ab, die sich mit Chromsäure zu Salpetersäure oxydiert. Außerdem reagiert salpetrige Säure mit der primären Aminogruppe der bisher noch unzersetzten Substanz unter Bildung von Diazoniumsalz, das bei höherer Temperatur Elementarstickstoff abspaltet. Dabei ist es notwendig, daß die Diazotierung schneller vor sich gehe als die Oxydation der salpetrigen Säure, und zugleich müsse die Geschwindigkeit der Abspaltung der Nitrogruppe größer sein als die der Oxydation der ursprünglichen Substanz. Da Nitrogruppen den aromatischen Ring gegen den Oxydationsabbau stabilisieren, kann diese Nebenreaktion bei Nitroanilinen bedeutend zur Geltung kommen. Durch Acetylierung der Aminogruppe vor der Oxydation kann man die Nebenreaktion unterdrücken und analytisch brauchbare Ergebnisse erreichen.

Einige Beispiele der gleichzeitigen Bestimmung verschiedener Stickstoffformen zeigt *Tabelle 8*.

Den Chromsäureaufschluß kann man auch zur gleichzeitigen Bestimmung der Halogene und verschiedener Stickstoffformen ausnützen. Wir haben Methoden zur Bestimmung von Chlor oder Brom und Amino-¹⁹, Nitro-¹⁹ und N—N-Gruppen²⁰ sowie von Jod und stickstoffhaltigen Gruppen²¹ aus einer Einwaage entwickelt. Zuerst wird das aus den N—N-Gruppen gebildete Stickstoffvolumen gemessen. Das gleichzeitig entweichende Chlor oder Brom wird in Wasserstoffperoxid absorbiert und das Halogenion

OXYDATION MIT CHROMSÄURE IN DER ANALYSE

Tabelle 8. Gleichzeitige Bestimmung einiger Stickstoffformen

Substanz	%N (amino)		%N (nitro)		%N (N—N)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
3-Nitroanilin	10,14	10,11*	10,14	10,07		
2-Nitrodiphenylamin	6,54	6,38	6,54	6,61		
4-Nitrodimethylanilin	8,43	8,33	8,43	8,57		
4-Nitrosodiphenylamin	7,07	7,02	7,07	6,94		
4-Aminoazobenzol	7,10	7,07			14,20	14,37
1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon	6,06	6,04			12,11	12,07
Cyklohexanon-Semikarbazon	9,03	9,07			18,05	18,25
3-Mercapto-5-oxo-6-methyl-2,5-dihydro-1,2,4,-triazin	9,79	9,68			19,57	19,59
Acetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon			9,33	9,25	9,33	9,37
3-Nitrobenzol-(1,1')-azo-2'naphthol			4,78	4,73	9,55	9,55
4-Nitrobenzhydrazid			7,73	7,71	15,47	15,54
1-Phenyl-3-methyl-4(4-nitrophenylazo)-5-pyrazolon			4,15	4,21	16,61	16,65
3-Nitrobenzyliden cyanacetylhydrazid	6,03	5,94	6,03	5,89	12,07	12,20
2-(4-Nitrophenyl)naphthol-(1,2)-triazol	4,83	4,71	4,83	4,85	9,65	9,63

* nach Acetylierung.

argentometrisch titriert. Die durch Oxydation der Jodverbindungen gebildete Jodsäure wird mit Eisen(II)-Sulfat zu elementarem Jod reduziert, mit Wasserdampf abdestilliert und nach Leipert titriert. In dem Reaktionsgemisch werden zuletzt aus den Aminogruppen bzw. Nitrogruppen stammende Ammoniak bzw. Salpetersäure bestimmt. Da Eisen(II)-Sulfat unter den Bedingungen der Bestimmung Salpetersäure quantitativ zu Ammoniak reduziert, ist es unmöglich, neben Jod Aminogruppen und Nitrogruppen abgetrennt zu bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Oxydation stickstoffhaltiger Stoffe mit Chromsäure zur gleichzeitigen Bestimmung von C-Methylgruppen und den früher angeführten Stickstoffgruppen dar²²⁻²⁴. Zu diesem Zwecke war es aber nötig, die Reaktionsbedingungen zu ändern, weil die bisher angewandten Standardbedingungen (1 Vol. 5-n-Chromsäure + 1 Vol. konz. Schwefelsäure, 150°C, 30 Minuten) zu drastisch sind. Die aus den C-Methylgruppen gebildete Essigsäure wird schon teilweise zu Kohlendioxid oxydiert. Dagegen sind die Reaktionsbedingungen zur Bestimmung von C-Methylgruppen nach Kuhn und Roth (4 Vol. 5-n-Chromsäure + 1 Vol. konz. Schwefelsäure, 120°C, 90 Minuten) zu mild und genügen nicht zur völligen Oxydation mancher aromatischer Stickstoffverbindungen. Durch eigene Versuche mit Berücksichtigung der Literaturangaben haben wir optimale Reaktionsbedingungen ermittelt, die zur vollständigen Oxydation der meisten untersuchten Stoffe genügen und bei denen Essigsäure noch beständig war. Es sind: Oxydationsgemisch von 2 Vol. 5-n-Chromsäure + 1 Vol. konz. Schwefelsäure, Temperatur 125°–130°C, Reaktionsdauer 2–3 Stunden.

Unter diesen Bedingungen haben wir eine Reihe von Substanzen verschiedenartiger Typen mit verschiedenen Kombinationen der C-Methylgruppen und stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen oxydiert. Flüchtige Substanzen oder flüchtige Zwischenprodukte liefernde Stoffe wurden im verschlossenen Rohre oxydiert. Bei Anwesenheit von C-Methylgruppen neben den Amino- oder Nitrogruppen wurde das Reaktionsgemisch zuerst der Wasserdampfdestillation unterworfen und Essigsäure im Destillat alkalimetrisch titriert. In dem Destillationsrückstand wurde dann Ammoniak oder Salpetersäure auf die schon angeführte Weise bestimmt. Wenn die Substanz gleichzeitig die C-Methyl- und N—N-Gruppe enthielt, wurde die Oxydation in der Apparatur zur N—N-Gruppenbestimmung durchgeführt; nach dem Ablesen des Stickstoffvolumens wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert.

Bekanntlich nur die an Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen Acetyl- und Äthoxylgruppen werden nach Kuhn und Roth quantitativ als Essigsäure abgespalten, wogegen sich die Ausbeuten an Essigsäure bei anderen Bindungsarten der C-Methylgruppen nur in einigen Fällen der Theorie nähern, meistens sind sie wesentlich niedriger. Bei derselben Bindungsart und bei strenger Beibehaltung von Oxydationsbedingungen sind sie jedoch ziemlich gut reproduzierbar. Das gilt auch für die Oxydation der Stickstoffverbindungen unter unseren Bedingungen. Die an Sauerstoff oder Stickstoff gebundene Acetylgruppe gab 1 Mol, die Äthoxylgruppe 0,9–1 Mol und die an Stickstoff gebundene Äthylgruppe 0,8–0,9 Mol Essigsäure. Das mit der Acetyl- oder Äthylgruppe verknüpfte Stickstoffatom geht erwartungsgemäß quantitativ in Ammoniak über²² (Tabelle 9).

Die Bestimmung der N-Äthylgruppen durch Oxydation mit Chromsäure ist von besonderer Bedeutung. Sie ist wesentlich einfacher und viel schneller als die bisher übliche, auf der thermischen Zersetzung der Alkylammoniumjodide beruhende Methode von Herzig und Meyer. Bei Abwesenheit anderer C-Methylgruppen gibt dieses neue Verfahren eindeutige Ergebnisse. Man kann die Chromsäureoxydation mit anderen Methoden kombinieren und dadurch einige funktionelle Gruppen nebeneinander bestimmen. Enthält die Substanz z.B. gleichzeitig eine (O,N)-Acetylgruppe und eine N-Äthylgruppe, so wird die Summe beider Gruppen durch Oxydation mit Chromsäure und die Acetylgruppe durch saure Hydrolyse bestimmt. Bei dem Vorhandensein einer O-Äthyl- und einer N-Äthylgruppe werden beide Gruppen durch die Chromsäureoxydation und die Äthoxylgruppe durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel bestimmt. Sollen N-Methyl- und N-Äthylgruppen nebeneinander bestimmt werden, so wird die Summe beider Gruppen nach Herzig und Meyer und die Äthylimidgruppe durch Oxydation mit Chromsäure bestimmt.

Am aromatischen Kern gebundene Methylgruppen, der gleichzeitig eine Amino- oder Azogruppe eventuell noch eine Hydroxylgruppe trägt, lieferten 0,4–0,8 Mol Essigsäure²³ (Tabelle 10). Die angeführten Stickstoffgruppen werden dabei quantitativ als Ammoniak bzw. Elementarstickstoff abgespalten. Die Ergebnisse der C-Methylgruppenbestimmung in Toluidinen haben gezeigt, daß die Essigsäureausbeute durch die Lage der Aminogruppe stark beeinflußt ist. *o*-Toluidin gab 0,77, *m*-Toluidin 0,66 und *p*-Toluidin 0,46 Mol Essigsäure. Diese Unterschiede kann man dadurch erklären, daß

OXYDATION MIT CHROMSÄURE IN DER ANALYSE

 Tabelle 9. Bestimmung der Acetyl-, Äthoxyl- oder *N*-Äthylgruppen und der funktionellen Stickstoffgruppen

Substanz	Essigsäure (Mol)		%N (amino) ^a		%N (nitro nitroso)		%N (N—N)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Acetanilid	1	0,991	10,36	10,31				
<i>N</i> -Acetyldiphenylamin	1	1,01	6,63	6,78				
<i>o</i> -Nitroacetanilid	1	0,979	7,77	7,42	7,77	7,46		
<i>N</i> -Acetylhydrazobenzol	1	0,981	12,37	11,16			12,37	11,43
<i>o</i> -Phenetidin	1	0,999	10,21	10,11				
<i>N</i> -Acetyl- <i>p</i> -phenetidin	2	1,911	7,81	7,92				
<i>p</i> -Nitrophenetol	1	0,988			8,38	8,48		
<i>p</i> -Aminobenzoesäure- äthylester	1	0,985	8,48	8,20				
<i>N</i> -Äthylanilin	1	0,859	11,56	11,34				
3,5-Dinitrobenz- <i>N</i> - äthylanilid	1	0,895	4,44	4,61	8,88	2,60		
<i>N,N</i> -Diäthylanilin	2	1,55	9,39	9,19				
<i>p</i> -Nitroso- <i>N,N</i> - diäthylanilin	2	1,61	7,85	7,40	7,85	7,47		
<i>N,N</i> -Diäthyl-4-amino- 3',5'-diamino- azobenzol	2	1,80	14,83	14,66			9,88	9,44
<i>p</i> -Aminobenzoesäure <i>N,N</i> -diäthyl- aminoäthylester hydrochlorid	2	1,57	10,26	9,93				

Tabelle 10. Bestimmung der C-Methylgruppen und der Amino- oder Azogruppen

Substanz	Essigsäure (Mol)		%N (amino)		%N (azo)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
<i>o</i> -Toluidin	1	0,773	13,07	12,66		
<i>m</i> -Toluidin	1	0,657	13,07	13,05		
<i>p</i> -Toluidin	1	0,464	13,07	13,14		
Acet- <i>o</i> -toluidid	2	1,57	9,39	9,38		
Acet- <i>m</i> -toluidid	2	1,63	9,39	9,74		
Acet- <i>p</i> -toluidid	2	1,420	9,39	9,80		
<i>o</i> -Tolidin	2	1,67	13,18	12,82		
<i>p</i> -Dimethylaminobenzal- <i>p</i> -toluidin	1	0,474	11,75	11,67		
Dibenzal- <i>o</i> -tolidin	2	1,59	7,21	7,15		
2-Methylbenzolazo-2-naphthol	1	0,780			10,68	10,54
3-Methylbenzolazo-2-naphthol	1	0,752			10,68	10,71
4-Methylbenzolazo-2-naphthol	1	0,745			10,68	10,46
4-Methyl-4'-dimethyl- aminoazobenzol	1	0,706	5,85	5,76	11,71	11,87
2-Hydroxy-5-methylazobenzol	1	0,702			13,20	13,21
2,6-Dimethyl-2'-hydroxy- azobenzol	2	1,276			9,86	9,78
4,4'-Dimethylazobenzol	2	1,543			13,32	13,15

die Menge aus einer C-Methylgruppe gebildeten Essigsäure im allgemeinen von der relativen Lage der Methylgruppe zu der Stelle abhängt, wo das Oxydationsreagens angreift und ferner von der Zerfallsgeschwindigkeit des Moleküls. Je näher diese Stelle zur Methylgruppe liegt und je schneller die Substanz zerfällt, desto größere Essigsäuremengen kann man erwarten. Chromsäure greift das Molekül der Toluidine vor allem zwischen der Aminogruppe und dem mit ihr verknüpften Kohlenstoffatom an. Die Essigsäureausbeute ist darum bei dem *o*-Isomer die größte. Die übrigen Aminoverbindungen verhalten sich ähnlich. *o*-Tolidin lieferte eine um etwa 6% höhere Ausbeute an Essigsäure als *o*-Toluidin. Die Überführung des primärenamins in eine Schiff'sche Base beeinflusst die Essigsäureausbeute nur wenig. Z.B. lieferte *p*-Toluidin 0,46 Mol und *p*-Dimethylaminobenzol-*p*-toluidin 0,47 Mol Essigsäure, *o*-Tolidin gab 1,67 Mol und Dibenzal-*o*-tolidin 1,59 Mol Essigsäure.

Die C-Methylgruppenbestimmungen in den Azoverbindungen gaben durchwegs 70–78% der theoretischen Essigsäuremenge. Eine Azogruppe am aromatischen Ring, der gleichzeitig eine Methylgruppe trägt, übt zweifellos einen größeren positiven Einfluß auf die Essigsäureausbeute aus als eine Aminogruppe. In diesem Falle kommt die relative Lage der Azogruppe zur Methylgruppe nicht merklich zum Ausdruck. Diese Tatsache kann man damit erklären, daß sich die Azogruppe durch Einwirkung von Chromsäure sehr leicht als Elementarstickstoff abspaltet und dann ein schneller Zerfall des Moleküls ohne Rücksicht auf die Lage der Methylgruppe eintritt. Darauf deuten auch die Ergebnisse der Oxydation solcher Substanzen, die außer der Azogruppe sowohl eine positive Hydroxylgruppe (2-Hydroxy-5-methylazobenzol) als auch eine negative Nitrogruppe (4-Methyl-3-nitrobenzylazo-2-naphthol) enthielten (Tabelle 11). Die Essigsäureausbeute war in beiden Fällen fast gleich (0,70 und 0,74 Mol). 4,4'-Dimethylazobenzol stellt im Vergleich mit 4-Methylbenzylazo-2-naphthol ein weiteres Beispiel der Additivität von Essigsäureausbeuten dar (1,54 bzw. 0,75 Mol).

Bei gleichzeitiger Bestimmung von C-Methyl- und Nitrogruppen treten oft Schwierigkeiten auf. Substanzen, die im Molekül nur eine C-Methylgruppe und eine Nitrogruppe enthielten (Nitrotoluole), erwiesen sich gegen die Oxydation unter gegebenen Bedingungen als ziemlich resistent. Die Resultate für beide Gruppen bei allen drei Nitrotoluolen waren insgesamt zu niedrig und für dieselbe Verbindung sehr streuend, obwohl die Substanzen in verschmolzenen Röhren oxydiert wurden. Positive Gruppen in aromatischen Nitroverbindungen (2-Hydroxy-3,5-dinitrotoluol, 4-Methyl-3-nitrobenzylazo-2-naphthol) setzen die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation derart herab, daß eine gleichzeitige Bestimmung der C-Methyl- und Nitrogruppe möglich ist. Die Ausbeute an Essigsäure war niedriger, aber gut reproduzierbar, die Nitrostickstoffwerte entsprachen der Theorie. Eine Ausnahme war 3,5-Dinitrobenz-*m*-toluidin. Diese Substanz gab zu niedrige und zerstreute Nitrostickstoffwerte, was zweifellos durch hydrolytische Abspaltung der gegen Oxydation ziemlich resistenten 3,5-Dinitrobenzoesäure verursacht ist. Die Nitrotoluidine gaben 0,6–0,75 Mol Essigsäure und weniger als die theoretische Menge Ammoniak und Salpetersäure. Die Ursache dieser Erscheinung wurde schon früher erklärt (Tabelle 11).

Die gleichzeitige Bestimmung von C-Methyl- und Stickstoffgruppen

OXYDATION MIT CHROMSÄURE IN DER ANALYSE

Tabelle 11. Bestimmung der C-Methylgruppen und der Nitro-, Amino- oder Azogruppen

Substanz	Essigsäure (Mol)		%N (nitro)		%N (azo)		%N (amino)		%N (N ₂)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
3,5-Dinitrobenz- <i>m</i> -toluidid	1	0,705	9,30	3,69			4,65	4,86		
4-Methyl-3-nitrobenzolato-2-naphthol	1	0,744	4,56	4,42	9,12	8,97				
<i>o</i> -Nitrotoluol	1	0,332	10,21	6,93						
<i>m</i> -Nitrotoluol	1	0,093	10,21	4,69						
<i>p</i> -Nitrotoluol	1	0,224	10,21	4,56						
2-Hydroxy-3,5-dinitrotoluol	1	0,596	14,14	14,09						
2-Amino-4-nitrotoluol	1	0,642	9,21	8,25			9,21	7,86	0	2,31
2-Amino-5-nitrotoluol	1	0,603	9,21	6,95			9,21	7,00	0	3,83
3-Amino-5-nitrotoluol	1	0,750	9,21	7,83			9,21	6,89	0	3,72
4-Amino-3-nitrotoluol	1	0,629	9,21	7,42			9,21	7,33	0	3,06

haben wir auf Derivate aliphatischer Carbonylverbindungen erweitert²⁴ (Tabelle 12). Während die Analysenergebnisse für stickstoffhaltige Gruppen durchweg der Theorie entsprachen, sank die Essigsäureausbeute aus den Aldehydderivaten mit der Kettenlänge und war allgemein größer als die aus den Ketonderivaten mit derselben Zahl an Kohlenstoffatomen. Die Analysenergebnisse waren insgesamt gut reproduzierbar.

Aus dem Einfluß der Kettenlänge auf die Essigsäureausbeute ist zu erkennen, daß bei der Oxydation ein stufenartiger Abbau der Kette stattfindet, und zwar von der Stelle, die der Oxydation am besten zugänglich ist. Dies beweist die hohe Essigsäureausbeute (93%) nach der Oxydation des Crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazons. Die Angriffstellen des Oxydationsmittels sind da die Doppelbindungen zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom sowie zwischen beiden Kohlenstoffatomen. Bei der Spaltung der Doppelbindung im Molekül des Crotonaldehyds treten sehr günstige Bedingungen zur Bildung von Essigsäure auf, die unter gegebenen Reaktionsbedingungen nicht weiter oxydiert wird. Daher konnte man auch die 100%ige Essigsäureausbeute aus Acetaldehyd-Nitrophenylhydrazon erwarten.

Pyrazolonderivate lieferten durchwegs verhältnismäßig hohe Ausbeuten an Essigsäure. Bei Stoffen gleicher Struktur mit verschiedener Anzahl der C-Methylgruppen gilt die Regel der Additivität von Essigsäureausbeuten aus einzelnen C-Methylgruppen (1-*p*-Sulfophenyl-3-methylpyrazolon-5- und 1-*p*-Sulfophenyl-3,4-dimethylpyrazolon-5).

Wie ich schon erwähnte, verläuft der Oxydationsaufschluß von Isonitrosoverbindungen mit Chrom- und Schwefelsäure nicht eindeutig, so daß man dieses Verfahren zur Bestimmung von Isonitrosogruppen nicht

Tabelle 12. Bestimmung der C-Methyl- und Stickstoffgruppen in Derivaten von Carbonylverbindungen

Substanz	Essigsäure		%N (amino)		%N (nitro)		%N (N—N)	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ^a	1	1,01			12,50	12,20		
Propionaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ^a	1	0,88			11,76	11,51		
Butyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ^a	1	0,86			11,11	11,13		
Isobutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ^a	1	0,77			11,11	11,00	11,11	11,18
Valeraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ^a	1	0,70			10,52	10,02		
Capronaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon	1	0,69			9,99	9,65	9,99	9,78
Aceton-4-nitrophenylhydrazon ^a	1	0,79			7,17	7,20		
Methyläthylketon-4-nitrophenylhydrazon ^a	2	1,70			6,76	6,76		
Acetophenon-semicarbazon ^a	1	0,31	7,90	7,97				
Äthylacetoacetat-2,4-dinitrophenylhydrazon	2	1,67					9,03	9,25
4-Methylcyklohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazon	1	0,63			9,62	9,87	9,62	9,79
Crotonaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon ^a	1	0,93			11,20	10,98		
1- <i>p</i> -Sulfophenyl-3-methylpyrazolon-5	1	0,69					11,02	11,12
1- <i>p</i> -Sulfophenyl-3,4-dimethylpyrazolon-5	2	1,37					10,44	10,15
1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-pyrazolon-5 ^a	1	0,82	6,05	6,07				
1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-5	1	0,99					14,13	14,16

^a durchgeführt im verschlossenen Rohr.

ausnützen kann. Außerdem ist es dadurch unmöglich, andere gleichzeitig anwesende stickstoffhaltige Gruppen selektiv zu bestimmen.

In der letzten Zeit versuchten wir daher ein anderes Reagens zu finden, welches mit den Isonitrosogruppen, bzw. mit dem durch Hydrolyse des Oxims gebildeten Hydroxylamin unter Bildung eines einzigen stickstoffhaltigen Produktes quantitativ reagiert und auf die eventuell anwesende Amino- oder Nitrogruppen ohne Einwirkung ist. Als geeignetes Reagens erwies sich Eisen(III)-Sulfat, das wie bekannt, im sauren Milieu unter bestimmten Bedingungen Hydroxylamin zu Distickstoffoxid quantitativ oxydiert. Auf Grund dieser Reaktion haben wir eine selektive gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Isonitrosogruppen entwickelt. Die Substanz wird mit einer Eisen(III)-Sulfatlösung in verd. Schwefelsäure im Kohlendioxidstrom 30 Min. auf 150°C erhitzt. Das gebildete Distickstoffoxid wird mit Kupfer zu elementarem Stickstoff reduziert und dieser im Azotometer

OXYDATION MIT CHROMSÄURE IN DER ANALYSE

gemessen. Zur Bestimmung dient dieselbe Apparatur wie zur Bestimmung des Stickstoffes in der N—N-Bindung. Amino- und Nitrogruppen reagieren mit dem Reagens nicht. Im Gegenteil ist es möglich, diese Gruppen in derselben Substanzprobe durch nachfolgende Oxydation mit Chromsäure zu bestimmen (Tabelle 13).

Tabelle 13. Bestimmung von Isonitrosogruppen in organischen Verbindungen

Substanz	%N(N—OH)		%N nitro ^a amino ^b	
	ber.	gef.	ber.	gef.
Hydroxylammoniumsulfat	17,07	17,10		
Cyklohexanonoxim*	12,38	12,42		
Benzaldoxim	11,56	11,70		
p-Chlorbenzaldoxim	9,00	9,07		
o-Nitrobenzaldoxim	8,43	8,41	8,43 ^a	8,61 ^a
m-Nitrobenzaldoxim	8,43	8,44	8,43 ^a	8,44 ^a
p-Nitrobenzaldoxim	8,43	8,53	8,43 ^a	8,38 ^a
p-Dimethylaminobenzaldoxim	8,53	8,50	8,53 ^b	8,60 ^b
Benzhydroxamsäure	10,22	10,19		
Acetophenonoxim	10,35	10,39		
p-Nitroacetophenonoxim	7,77	7,79	7,77 ^a	7,77 ^a
Benzophenonoxim	7,09	7,12		
Benzoinoxim	6,16	6,16		
Phenylpyridylketoxim (α-Form)	7,07	7,17		
Diacetyldioxim†	24,13	23,48		
Acetylbenzoyldioxim†	15,72	15,23		

* Als Reagens wurde Eisen(III)-Sulfatlösung in Schwefelsäure 1:9 verwendet.

† Reaktionsdauer wurde auf 60 Min. verlängert.

Zum Schluß möchte ich darauf hinweisen, daß die ausgearbeiteten Methoden zur Bestimmung verschiedener Stickstoffformen durch Oxydation mit Chromsäure wegen ihrer Selektivität, Einfachheit und Genauigkeit in der Praxis, besonders in der Konstitutionsermittlung von Farbstoffen und Arzneimitteln Anwendung fanden. Das vorgetragene Referat zeigte vielleicht, daß eine systematische Verarbeitung einer schon lange bekannten und als geschlossen betrachteten Problematik manchmal neue Erkenntnisse herbeitragen kann, die in der chemischen Praxis benutzt werden können.

LITERATUR

- 1 M. Jureček, M. Souček, J. Churáček und F. Renger, *Z. Anal. Chem.* **165**, 109 (1959).
- 2 M. Jureček und P. Kozák, *Z. Anal. Chem.* **167**, 32 (1959).
- 3 M. Jureček, V. Novák und P. Kozák, *Talanta*, **9**, 72 (1962).
- 4 M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, 926 (1962).
- 5 V. Novák, P. Kozák, P. Matoušek und M. Jureček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **28**, 487 (1963).
- 6 V. Novák, P. Kozák, D. Vaculová und M. Jureček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **28**, 3443 (1963).
- 7 B. Voláková, P. Kozák, V. Novák, V. Bekárek und M. Jureček, *Sci. Pap., College Chem. Technol., Pardubice, Czechoslovakia*, 75 (1963/I)

- ⁸ P. Kozák, V. Novák, Z. Boháčková und M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, 643 (1963).
- ⁹ P. Kozák, V. Novák, A. Luňáková, Z. Boháčková und M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, 341 (1964).
- ¹⁰ P. Kozák, V. Novák, A. Luňáková und M. Jureček, *Sci. Pap., College Chem. Technol., Pardubice, Czechoslovakia*, 75 (1966/I).
- ¹¹ P. Kozák, Z. Boháčková-Kašparová, P. Mencl und M. Jureček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 32, 358 (1967).
- ¹² P. Kozák und M. Jureček, *Sci. Pap., College Chem. Technol., Pardubice, Czechoslovakia*, 21, 43 (1969/III).
- ¹³ M. Jureček und P. Kozák, *Mikrochim. Acta*, 358 (1968).
- ¹⁴ V. Novák, P. Kozák, P. Matoušek und M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, 1101 (1962).
- ¹⁵ P. Kozák, I. Slámová und M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, 1024 (1966).
- ¹⁶ M. Jureček und P. Kozák, *Mikrochim. Acta*, 480 (1967).
- ¹⁷ M. Jureček, P. Kozák und M. Pešáková, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 33, 3888 (1968).
- ¹⁸ M. Jureček, P. Kozák und V. Novák, *Sci. Pap., College Chem. Technol., Pardubice, Czechoslovakia*, 81 (1966/I).
- ¹⁹ P. Kozák und M. Jureček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 34, 521 (1969).
- ²⁰ P. Kozák und M. Jureček, *Sci. Pap., College Chem. Technol., Pardubice, Czechoslovakia*, 19, 43 (1969/I).
- ²¹ P. Kozák, Č. Kodejška und M. Jureček, *Sci. Pap., College Technol., Pardubice, Czechoslovakia*, 19, 55 (1969/I).
- ²² M. Jureček, J. Kalousová und P. Kozák, *Mikrochim. Acta*, 1313 (1968).
- ²³ M. Jureček, J. Kalousová und P. Kozák, *Mikrochim. Acta*, 167 (1969).
- ²⁴ J. Kalousová, P. Kozák und M. Jureček, *Mikrochim. Acta*, 863 (1969).