III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Eine Reaction auf Formaldehyd hat Enrico Rimini¹⁾ angegeben. Versetzt man 15 cc einer sehr verdünnten Formaldehydlösung mit 1 cc einer verdünnten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, fügt dann einige Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium und endlich einige Tropfen Natronlauge zu, so entsteht eine blaue, nach einiger Zeit in roth übergehende Färbung. Der Verfasser hat die Reaction mit einer Milch, welche nur $\frac{1}{30000}$ Formaldehyd enthielt, bewirkt.

Beim Zusatz von Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure zu der beschriebenen, Formaldehyd enthaltenden Mischung beobachtet man eine rothe, in orange übergehende Färbung.

Dem Verfasser fiel die Aehnlichkeit der von ihm angegebenen Formaldehydreaction mit der Simon'schen Reaction zum Nachweis des Phenylhydrazins²⁾ auf und er prüfte dieselbe deshalb etwas näher.³⁾

Er fand dass die Reaction, bei welcher Phenylhydrazin nachgewiesen wird durch eine blaue Färbung, die beim Zusatz von Trimethylamin, Nitroprussidnatrium und Natronlauge auftritt, auf der Verwendung eines Formaldehyd enthaltenden Trimethylamins beruht, und dass dieser Aldehyd es ist, welcher die Färbung hervorruft.

Wird ein Trimethylamin, welches die Simon'sche Reaction gibt, nach dem Ansäuern mit Wasserdampf destillirt, so erhält man ein Destillat, welches die erwähnte Reaction liefert, während chemisch reines Trimethylamin nicht reagirt.

Diese Reaction ist also identisch mit der oben besprochenen, vom Verfasser zum Nachweis von Formaldehyd angegebenen.

Ueber die Einwirkung von Denigès' Acetonreagens auf die Terpene berichtet C. Glücksmann.⁴⁾ Er studirte das Verhalten des

¹⁾ Ann. di Farmacolog. **3**, 97; durch Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **20**, 896.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **38**, 457.

³⁾ Ann. di Farmacolog. **3**, 102; durch Bull. de la soc. chim. de Paris (3. série) **20**, 875.

⁴⁾ Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **38**, 1083.

erwähnten Reagens¹⁾ zu verschiedenen ätherischen Oelen und fand, dass die meisten derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur bei anhaltendem Schütteln mit Mercurisulfat weisse, zum Theil auch mehr oder weniger gefärbte Niederschläge liefern. Aber nicht die Ketone oder Aldehyde sind die Ursache dieser Fällung, sondern das Terpen für sich gibt schon eine Reaction.

Werden mehrere Cubikcentimeter des Quecksilberreagens mit einigen Tropfen Terpentinöl geschüttelt, so entsteht eine voluminöse, in sehr verdünnter Lösung eine krystallinische, weisse, quecksilberhaltige Abscheidung. Der Verfasser vermuthet, dass hier nur ein Reductionsprocess vor sich geht, und dass der Niederschlag vorwiegend schwefelsaures Quecksilberoxydul ist, welches sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure ausscheidet.

Allerdings wird Mercurichlorid in salzsaurer Lösung selbst beim Erwärmen nur wenig reducirt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die **Acidimetrie der Aldehyde und Ketone** hat A. Astruc gemeinsam mit H. Murco²⁾ einer genauen Prüfung unterzogen. Die Untersuchung bildet eine Fortsetzung seiner früheren Studien³⁾ über die Alkalimetrie und Acidimetrie der Amine, Phenole und der organischen Säuren.

Die Verfasser beobachteten das Verhalten der beiden Körperklassen bei der Titration mittelst Alkalis in Gegenwart der drei Indicatoren Helianthin, Phenolphthaleïn und Poirrier's Blau und gelangten dabei zu folgenden Resultaten:

Die Monoaldehyde der Fettreihe, Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Valeraldehyd, sowie die aromatischen Aldehyde, Benzaldehyd und Cuminaldehyd, verhalten sich wie neutrale Körper. Bei den Dialdehyden, speciell beim Glyoxal, erfolgt die Sättigung durch Alkali sehr langsam, und zwar zeigt nur Phenolphthaleïn und Poirrier's Blau, nicht aber Helianthin die Monobasicität an. Versetzt man das Glyoxal mit einem Ueberschuss an Alkali und bestimmt nach

---

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **40**, 416.

²⁾ Comptes rendus **131**, 943.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **40**, 126 ff. 418; **41**, 776.