III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Eine neue Reaktion auf organische Basen teilt K. V. Charitschkoff¹⁾ mit. Die hochmolekulare, sogenannte inaktive Naphtensäure wirkt in freiem Zustande auf Kupfervitriol nicht ein, wohl aber reagiert sie unter Bildung von naphtensaurem Kupfer bei Gegenwart geringer Mengen von Anilin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Koniin, Nikotin, Chinin, Kodein oder anderen ätherlöslichen Basen. Als Reagens dient eine Lösung von inaktiver Naphtensäure in Benzin oder Äther und eine 3-prozentige Kupfervitriollösung. Schüttelt man ein Volum der ersteren mit $\frac{1}{2}$ Volum der letzteren, so bleibt die Benzinschicht farblos; sind jedoch nur Spuren der genannten Basen anwesend, so zeigt sich eine grüne Färbung. Koffein und Diphenylamin reagieren nicht.

Statt der Naphtensäure lässt sich auch die Ölsäure verwenden.

Feste kristallisierte, in Äther und Benzin schwer lösliche Basen und Alkaloide kann man mit freier Säure oder Amylalkohol ausziehen.

Neue Reaktionen der Salizylsäure gibt E. Barral²⁾ an.

I. In ein Reagensglas gibt man 2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung, fügt ungefähr 2 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und lässt nach dem Abkühlen unter Umschütteln 10-prozentige Natriumnitritlösung zutropfen. Es treten alsdann nacheinander folgende Färbungen auf: Orangegelb, orangerot, blutrot mit grünlichem Stich und schliesslich johannisbeerrot. Das Spektrum dieser Flüssigkeit ist beinahe identisch mit demjenigen des reduzierten Hämoglobins. Es ist charakterisiert durch ein einziges Absorptionsband zwischen D und E, dessen Mitte ungefähr $\lambda = 552$ entspricht. Diese Reaktion tritt auch mit den Estern der Salizylsäure ein, falls das mit der Salizylsäure verbundene Radikal unter diesen Bedingungen keine Farbenreaktion liefert. Salizylsäuremethylester gibt eine sehr intensive Färbung, während sich bei Salol eine blaue, rote und schwarzviolette Farbe zeigt. Sulfosalizylsäure reagiert nicht. Unter den günstigsten Verhältnissen

¹⁾ Chemiker-Zeitung **36**, 581; vergl. hierzu E. Pyhälä, diese Zeitschrift **53**, 130 (1914).

²⁾ Bull. de la Soc. chim de France (4. série) **11**, 417.

und bei gewissen Vorsichtsmaßregeln lassen sich noch 0,002 g Salizylsäure nachweisen.

II. Zu 2—3 *ccm* einer 0,1-prozentigen Salizylsäurelösung fügt man ein erbsengrosses Stück Ammoniumpersulfat, und erhitzt zum Sieden. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach gelb, dann braun und trübt sich schliesslich unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages, dessen Farbe um so dunkler wird, je mehr Salizylsäure zugegen ist. Beim Erkalten setzt sich der Niederschlag ab, und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos oder gelblich. Setzt man das Kochen längere Zeit unter Hinzufügen von Persulfat fort, so entfärbt sich schliesslich die Flüssigkeit. Die Reaktion ist ziemlich empfindlich, aber auch einige andere Substanzen geben analoge Färbungen.

III. Fügt man auf einem Uhrglas zu einem Tropfen einer verdünnten Salizylsäurelösung einen Tropfen Mandelin'sches Reagens¹⁾, so bilden sich blaue Streifen, welche rasch olivgrün werden.

Die Reaktion ist noch viel empfindlicher, wenn man 3 oder 4 Tropfen der Salizylsäurelösung mit 1 oder 2 *ccm* Schwefelsäure auf 100° erwärmt und zu der erkalteten Flüssigkeit 2 oder 3 Tropfen Mandelin's Reagens hinzufügt; es tritt eine schöne, sehr beständige indigoblaue Färbung auf. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion noch deutlich mit einem Tropfen einer Salizylsäure von 1 : 1000.

IV. Schlagdenhauffen's Reagens²⁾ ruft mit einer Salizylsäurelösung in der Kälte eine gelbe Färbung hervor; bei mäßigem Erhitzen schlägt die Farbe um in orange und orangebraun; schliesslich bildet sich ein roter Niederschlag von Selen unter Entwicklung von Selenwasserstoff. Bei stärkerem Erhitzen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab.

Über die Naphtensäuren und ihre Reaktion mit Eisenoxydul berichtet E. Pyhäälä³⁾. Die Naphtensäuren sind in Wasser unlösliche Säuren, die sich in reinem Zustande trotz ihres hohen Molekulargewichtes durch Beständigkeit bei der Destillation auszeichnen. Sie bilden bei der Einwirkung von Metalloxyden, Hydraten oder Karbonaten entsprechende Salze, indem der Wasserstoff der Karboxylgruppe durch

¹⁾ 1 g Ammoniumvanadat in 200 g Schwefelsäure (Monohydrat); vergl. diese Zeitschrift **23**, 235 (1884).

²⁾ Eine Lösung von seleniger Säure in konzentrierter Schwefelsäure.

³⁾ Chemiker-Zeitung **36**, 869.