III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **P. Dobriner**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Ueber eine Farbenreaction der Säureanilide berichtet J. Tafel¹⁾. Für die Phenylhydrazide der Säuren hat C. Bülow²⁾ und für die Phenylhydrazone und Phenyllosazone haben R. Neufville und H. Pechmann³⁾ angegeben, dass diese Substanzen bei der Oxydation mit Kaliumbichromat, Bleisuperoxyd oder Eisenchlorid rothe bis violette Färbungen erzeugen.

Ähnliche Färbungen werden nach Angabe des Verfassers mit Kaliumbichromat oder Bleisuperoxyd, aber nicht mit Eisenchlorid für die Säureanilide erhalten. Die Färbungen der Anilide sind weniger intensiv und vergänglicher als die der Hydrazide und Hydrazone.

Man führt die Reaction am besten aus, indem man einige Milligramme der Anilide in concentrirter Schwefelsäure löst und etwas gepulvertes Kaliumbichromat zusetzt. In diesem Falle geben Anilid und Phenylhydrazid derselben Säure die gleiche Farbenreaction.

Die Reaction ist allen einfachen Aniliden sowie Phenylcarbamiden eigenthümlich. Eine Ausnahme fand Verfasser bei den Einwirkungsproducten von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf Aethyl- und Methylanilin. Diese geben im Gegensatz zu den entsprechenden Derivaten des Tetrahydrochinolins und dem Aethylphenylharnstoff keine Färbungen. In ähnlicher Weise zeigt Acetyl-p-Toluidin im Gegensatz zum Acetyl-o-Toluidin die Reaction nicht. Auch die Derivate des p-Tolylhydrazins geben die Bülow'sche Reaction nicht.

Die Acetyl- und Benzoylderivate des α - und β -Naphtylamins geben bei der Reaction schmutzig braune Färbungen.

Ausser den erwähnten Aniliden hat der Verfasser die folgenden Substanzen geprüft und die beistehenden Färbungen erhalten.

Acetanilid rothviolett. — Propionanilid blutroth. — Oxanilsäureester fuchsinroth. — Oxanilid violett. — Oxalacetanilid fuchsinroth. —

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 412.

²⁾ Annalen d. Chemie u. Pharm. **236**, 195.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 3384.

Benzanilid violett. — Symmetrischer Diphenylharnstoff blauviolett. — Symmetrischer Aethylphenylharnstoff rosenroth. — Unsymmetrischer Aethylphenylharnstoff kirschroth. — Acetylhydrazobenzol blutroth. — Acetyl-o-Toluidin kirschroth. — Dibenzoyl-m-Phenylendiamin blutroth. — Benzoyltetrahydrochinolin blutroth. — Acetyltetrahydrochinolin rosenroth.

Zum Nachweis von Guanidin empfiehlt E. Schulze¹⁾ das Nessler'sche Reagens. Dasselbe erzeugt in Lösungen von Guanidinsalzen eine weisse bis schwach gelbliche Fällung; diese ist anfangs flockig und voluminös, nach einiger Zeit jedoch wird sie dicht. Von der bekannten Ammoniakreaction lässt sich diese leicht durch die Farbe des Niederschlages unterscheiden.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist eine sehr grosse. Eine 0,05-procentige Lösung von salpetersaurem Guanidin gab mit dem Reagens noch einen ziemlich starken Niederschlag, eine 0,01 procentige Lösung noch eine Trübung.

Das Arginin, eine von Guanidin leicht zu unterscheidende Base, gibt mit dem Nessler'schen Reagens gleichfalls einen weissen Niederschlag.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Die zur Bestimmung des Stickstoffs von Stock²⁾ empfohlene Methode hat P. Skertchly³⁾ auf ihre Tauglichkeit geprüft. Die Untersuchungen des Verfassers führen zu dem Schlusse, dass die Bedingungen für die Ausführung der Analyse noch nicht so genau festgestellt sind, dass sie in der Hand jedes Analytikers zu richtigen Resultaten führen könne. Insbesondere scheint es einen Unterschied zu machen, ob man nach Stock die Gesamtmenge des anzuwendenden Mangansuperoxydes, mit der Substanz gemengt, unter Zusatz von Schwefelsäure bis zum Erscheinen der grünen Färbung erhitzt, oder ob man zu der mit Schwefelsäure erhitzten Substanz allmählich den Braunstein zugibt. Nur im letzteren Falle erhielt der Verfasser Zahlen, die mit den nach Kjeldahl erhaltenen gut übereinstimmten. Dagegen

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **25**, 661.

2) Diese Zeitschrift **32**, 237.

3) The Analyst **17**, 209.