

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Eine neue Reaktion auf Alkohole und eine Anzahl verschiedener Körper beschreibt Gavard¹⁾. Schichtet man eine kleine Menge der zu untersuchenden (gelösten) Substanz vorsichtig auf konzentrierte Schwefelsäure, die 5—20 % Kaliumnitrit enthält, so färbt sich die ganze Flüssigkeit blau. Beim Schütteln verschwindet diese Blaufärbung unter Stickstoffdioxydentwicklung; die Färbung kehrt jedoch beim Stehen mehrmals wieder. Am besten nimmt man die Reaktion bei 15—30° vor. 4-prozentige Äthylalkohol- oder Formaldehydlösung zeigte die Reaktion nur noch sehr schwach. Ausser Äther geben diese Reaktion noch folgende Körper: Formaldehyd, Trioxymethylen, Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, und Isobutylalkohol; ferner Sorbit, Dulcit, Mannit, Erythrit, Benzylalkohol, Ameisensäure, Trichloressigsäure, Milchsäure, Essigäther, Amylazetat, Äthyloxalat, Azetal, Lävulose, Glykose, Xylose, Arabinose, Raffinose und Saccharose.

Über die Einwirkung des Ozons auf dreifache Bindungen hat C. Harries²⁾ gearbeitet. Er legt gegen den Inhalt einer Veröffentlichung von Ettore Molinari³⁾ Verwahrung ein, nicht nur, weil diese Prioritätsansprüche des Verfassers verletze, sondern hauptsächlich deshalb, weil die ausserordentlich dürftigen experimentellen Angaben Molinaris entweder ungenau oder falsch seien.

Nach Molinari soll man imstande sein, mit Hilfe von Ozon aliphatische Doppelbindungen von aromatischen doppelten und von dreifachen Bindungen scharf zu unterscheiden. Er will gefunden haben, dass nur die aliphatischen Verbindungen und diejenigen Benzolderivate, welche aliphatische Struktur besitzen, leicht mit Ozon reagieren, während die eigentlichen Benzole, wie Benzol, Toluol etc., nicht oder nur ganz wenig verändert und die Azetylenkörper, wie Stearolsäure und Phenylpropionsäure, durch Ozon gar nicht angegriffen werden. Die Prüfung hat Molinari so vorgenommen, dass er in eine Röhre, durch die

1) Répert de Pharm. 1903, S. 315; durch Pharm. Zentralhalle 44, 615.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 40, 4905.

3) ibid. 40, 4154.

das Ozon geleitet wird, die zu ozonisierende Substanz und hinter diese einen Streifen Jodkaliumstärkepapier legte. Wenn die Substanz Ozon absorbiert, wird das Papier nicht gebläut, andernfalls tritt sofort Bläunung ein.

Im Gegensatz zu Molinari's Angaben hat Harries in Gemeinschaft mit V. Weiss¹⁾ gefunden, dass erstens die Benzole keineswegs in nur geringem Mafse ozonisiert werden, zweitens die Stearolsäure beim Ozonisieren in Gegenwart von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff quantitativ in Azelaänsäure und Pelargonsäure zerfällt²⁾. Auch beim Auflösen in Hexan, dem von Molinari angewandten Lösungsmittel, wird die Stearolsäure rapid ozonisiert. Drittens erfolgte bei Behandlung der in Hexan suspendierten Phenylpropionsäure mit Ozon eine starke Explosion; weniger heftig ging die Ozonisierung in Tetrachlorkohlenstoff vor sich.³⁾

Aus den angeführten Tatsachen schliesst Harries, dass die Molinari'sche Methode zum Nachweis des Absorptionsvermögens für Ozon kaum einen Wert besitzt, und dass das Ozon sich nicht zur Unterscheidung von aliphatischen, aromatischen und Azetylenbindungen benutzen lässt.

Über Enol- und Ketonverbindungen liegt eine zweite Mitteilung von A. Michael und H. Hibbert vor.⁴⁾ Sie haben gefunden, dass auch bei dem Enol-Diazetbernsteinsäureester, dem Enol-Tribenzoylmethan und dem Keto-Dibenzoylazetylmethan die »Ammoniakreaktion« zur Unterscheidung von Enol- und Ketonderivaten nicht geeignet ist.

Bei Einwirkung von Ammoniak wurde nämlich der Diazetbernsteinsäureester als Keton nach einigen Sekunden ausgefällt, während Hantzsch und Dollfus⁵⁾ sowie Knorr⁶⁾ mit demselben Körper nur eine vorübergehende oder gar keine Fällung erhielten. Auch in indifferenten Lösungsmitteln tritt nach Hantzsch⁷⁾ keine Fällung ein. Der zweite Körper, das Tribenzoylmethan, wurde in Chloroformlösung durch Ammoniak teils als Enol-Salz, teils als Keton gefällt und das

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 3431 und Annalen der Chemie **343**, 335 und 369.

²⁾ Vergl. C. Thieme, Inaugural-Dissertation, Kiel 1906.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 3728 und 2848 Anm.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **40**, 4916; vergl. auch diese Zeitschrift **47**, 254.

⁵⁾ *ibid.* **35**, 243.

⁶⁾ *ibid.* **37**, 3490.

⁷⁾ *ibid.* **40**, 3801.