

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Über die Unterscheidung einatomiger aliphatischer Alkohole verschiedener Art berichtet L. Henry¹⁾.

Beim Behandeln mit Azetylchlorid liefern die primären und sekundären Alkohole unter Bildung von Salzsäure Essigsäureester, während die tertiären Chlorwasserstoffsäureester bilden unter Freiwerden von Essigsäure. Diese Reaktion tritt auch ein bei einem Gemisch von primären und tertiären Alkoholen, und zwar reagiert ein jeder von ihnen, als ob er allein wäre.

Rauchende Salzsäure kann ebenfalls als Unterscheidungsreagens für Alkohole dienen. Tertiäre Alkohole lösen sich darin auf, plötzlich tritt Trübung ein und es scheiden sich die entsprechenden Ester aus. Primäre und sekundäre Alkohole gehen mit Salzsäure auch in Lösung, bleiben entweder gelöst oder scheiden sich langsam wieder aus; ihre Veresterung vollzieht sich aber erst nach mehr oder weniger lang andauerndem Erhitzen.

Als Reagens auf isomere, sekundäre und tertiäre aliphatische Alkohole empfiehlt L. Henry²⁾ das Brom, nachdem er beim Studium der Einwirkung von Brom auf diese Alkohole mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen ein verschiedenes Verhalten beobachtet hatte.

Sekundäre Alkohole reagieren lebhaft schon bei gewöhnlicher Temperatur; das Brom verschwindet schnell unter Entwicklung von Wärme, aber ohne Bildung von Bromwasserstoff; dieser entsteht erst in einer zweiten Phase.

Tertiäre Alkohole reagieren zunächst nicht, auch nicht im Sonnenlicht. Die durch das Brom hervorgerufene Braunfärbung bleibt bestehen. Erst in der Wärme tritt hier Reaktion ein.

Als Reagens auf Phenole können nach N. A. Orlov³⁾ Salze des Cers verwendet werden. Andererseits dienen Phenole zum Nachweis

¹⁾ R. tr. ch. P.-B. 26, 88; durch Bull. de la Soc. chim. de France [4. série] 4, 139.

²⁾ R. tr. ch. P.-B. 26, 116; durch Bull. de la Soc. chim. de France [4. série] 4, 139.

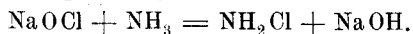
³⁾ Pharm. Journ. f. Russland 1907, S. 98; durch Pharm. Zentralhalle 48, 493.

von Cerverbindungen. Ceroxydsulfat gibt mit gewöhnlichem Phenol eine rote Färbung, mit Phlorogluzin einen orangeroten, mit Sulfo-salizylsäure einen rotbraunen und mit Natriumsalizylat einen olivbraunen Niederschlag. Mit Tannin wird ein rasch farblos werdender, violetter Niederschlag erhalten, der jedoch bei Gegenwart von überschüssigem Ammonazetat beständiger ist.

Umgekehrt lassen sich Spuren von Ceroxydsalzen durch Phenole nachweisen. Bei einer Verdünnung von 1:2000 erhält man mit Sulfo-salizylsäurelösung eine deutliche, dunkelgelbe Färbung. Die Reaktion wird empfohlen zur Prüfung der Reinheit von Salzen des Praeseodyms, Lanthans, Samariums, Neodyms und Yttriums. Die geglühten Oxyde löst man in Schwefelsäure und weist eventuell vorhandenes Ceroxyd mit Phenol nach. Auch neben Ceroxydulsalzen lässt sich Ceroxyd mit Hilfe von Phenolen erkennen.

Über die Eisenchloridreaktion des Phenols, sowie über die Chlorkalkreaktion des Anilins veröffentlicht F. Raschig¹⁾ folgendes: Die Eisenchloridreaktion des Phenols beruht nicht, wie früher angenommen wurde, auf einer Oxydation des Phenols und Bildung eines höhermolekularen Farbstoffs, sondern auf einer ganz gewöhnlichen Ferrisalz-bildung. Beim Phenol selbst und bei den Kresolen ist die blaue Färbung mit Eisenchlorid nicht sehr intensiv und beständig, weil der saure Charakter dieser Körper noch wenig ausgeprägt ist. Je mehr aber durch Einführen von Sulfogruppen oder Anhäufung von Hydroxylgruppen die Säurenatur wächst, desto stärker fallen die Eisenfärbungen aus. Auch der Farbton verschiebt sich mit Zunahme des Säurecharakters des Phenols immer mehr. So ist er bei der Parakresoldisulfosäure tief dunkelblau und bei der Gallussäure fast schwarz (Tinte). Zu demselben Resultate sind später Hantzsch und Desch²⁾ bei ihren Arbeiten über die Eisenchloridreaktion der Salizylsäure gelangt.

Bei seinen Untersuchungen über die Natur der bei der Chlorkalkreaktion des Anilins entstehenden, blauvioletten Färbung hat Raschig zunächst die Einwirkung von Chlorkalk auf das einfachste Amin, das Ammoniak studiert und gefunden, dass dabei Monochloramin gebildet wird:



Da sich auch bei Einwirkung von Chlorkalk auf andere Amine eine (allerdings nur intermediäre) Bildung von Monochloramin hat nachweisen

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 20, 2065.

²⁾ Liebigs Annalen 323, 1.