

Arbeiten, da er doch annähernd die gleiche Ausbeute erreichen kann und soll als mit größeren Ansätzen.

Mit einer solchen Arbeitstechnik sollen keineswegs die bisher üblichen Methoden ausgeschaltet werden. Es soll im Gegenteil in entsprechend sinnvoller Auswahl ein Teil des organisch-präparativen Programms nach den alten Verfahren, ein Teil nach den neuen Arbeitsvorschriften durchgeführt werden. Auf diese Weise lernt der Anfänger am besten die vielfachen Vorteile des Arbeitens mit kleinen Substanzmengen kennen, gleichzeitig lernt er aber auch die in den chemischen Laboratorien allgemein üblichen und für viele Zwecke unentbehrlichen Geräte und Glasapparate kennen. Die Aufteilung des Stoffes wird sich dabei nach dem jeweiligen Chemikalienbestand und den vorhandenen Geräten richten. Bei schwer zu beschaffenden Ausgangsstoffen wird man jedenfalls die kleinen Mengen wählen. In solchen Fällen, wo das erhaltene Reaktionsprodukt zur Darstellung weiterer Präparate dienen soll, wird man selbstverständlich zur Gewinnung des ersten Präparates einen etwas größeren Ansatz wählen. Wie sehr an Material gespart werden kann, ergibt sich, um nur ein Beispiel anzuführen, daraus, daß die für die Darstellung von Anilin in der Vorschrift von *Gattermann-Wieland*<sup>1</sup> angegebene Menge Nitrobenzol ausreicht, um 40 Studenten das gleiche Präparat herstellen zu lassen.

Für die Aufgaben, die der Studierende im organisch-chemischen Praktikum zu leisten hat und die in erster Linie in der Synthese bestimmter Substanzen aus bestimmten Ausgangsmaterialien, sowie in der Untersuchung von Naturstoffen, weiters in der Isolierung und Reinigung der dabei erhaltenen Produkte sowie in ihrer Identifizierung und Charakterisierung bestehen, sind eine Reihe von Glasgeräten erforderlich. Da diese den verwendeten Mengen angepaßt sein müssen, war es notwendig, bei unseren Versuchen mit Substanzmengen von etwa  $\frac{1}{40}$  Mol Glasgeräte von entsprechend kleinen Dimensionen zu entwickeln und diese möglichst einfach zu gestalten, damit sie der Praktikant, zum Teil wenigstens, selbst anfertigen kann. Den Aufwand an verschiedenartigen teuren Glasgeräten konnten wir dadurch umgehen, daß wir für die Durchführung der meisten Reaktionen *kurze Reagenzgläser* benützten und um das Filtrieren mit Filterpapier möglichst zu vermeiden, zur Trennung fester von flüssigen Stoffen die *Zentrifuge* heranzuziehen.

Da wir für die Synthesen organischer Präparate die Arbeitsvorschriften von *Gattermann-Wieland* meistens ohne Abänderung übernehmen konnten, verweisen wir auf diese und bringen am Schluß nur einige Beispiele davon.

Im Folgenden beschreiben wir die für die verschiedenen synthetischen Arbeiten, insbesondere für das Einwiegen, Lösen, Kondensieren, Kristalli-

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

## Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen.

Von

H. Lieb und W. Schöniger.

Mit 14 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juni 1949.)

Den Anstoß zur Ausarbeitung von Methoden zur Darstellung organischer Präparate unter Verwendung geringer Substanzmengen gaben die Beobachtungen, die im organisch-präparativen Praktikum bei dem seit mehreren Jahren bestehenden Mangel an Chemikalien und an Material jeder Art gemacht wurden. Es zeigte sich nämlich, daß einerseits viele Präparate wegen des Fehlens der notwendigen Chemikalien überhaupt nicht dargestellt werden können, andererseits infolge der großen Zahl von Studierenden die vorhandenen gewöhnlichen Chemikalien oft nicht ausreichen, um die in den gebräuchlichen Praktikumsbüchern vorgesehenen Mengen ( $\frac{1}{2}$  bis 1 Mol und darüber) auszugeben. Außerdem sind die Anschaffungskosten der notwendigen Glasgeräte derzeit so hoch, daß viele Studenten sie nicht aufbringen können. Es wurde daher der Versuch unternommen, die Mengen der Ausgangsmaterialien auf etwa den 40. Teil derjenigen herabzusetzen, die in dem Werk von *Gattermann-Wieland*<sup>1</sup> Die Praxis des organischen Chemikers<sup>2</sup> angegeben sind. Damit konnte gleichzeitig der Aufwand an Glasgeräten wesentlich verringert werden. Die meisten Präparate lassen sich mit einfachen Glasapparaten darstellen, die der Student bei einiger Fertigkeit im Glasblasen selbst herstellen kann.

Das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen bringt aber auch noch den Vorteil, daß der Zeitaufwand für ein Präparat meistens viel geringer ist und daher in der gleichen Zeit wesentlich mehr organische Verbindungen dargestellt werden können, was jedenfalls im Sinne einer gründlichen Ausbildung liegt. Die Verwendung geringer Substanzmengen zwingt ferner den Praktikanten zu einem besonders sorgfältigen und sauberen

sieren, Destillieren, Ausschütteln, Extrahieren und Sublimieren notwendigen Glasgeräte. Sie wurden zum größten Teil von uns entwickelt, zum Teil aber auch den Arbeiten anderer Autoren entnommen. Die Angaben über die Maße und die beigegebenen Abbildungen sollen die Selbsterstellung erleichtern.



Abb. 1.

Die *Zentrifuge*. Zur Trennung fester Stoffe von Flüssigkeiten ist beim Arbeiten mit geringen Substanzmengen die *Zentrifuge* (Hand- oder Laboratoriumszentrifuge) unentbehrlich.

Denn nur dadurch lassen sich Substanzverluste auf ein Minimum einschränken. Der flüssige Anteil läßt sich nach dem Zentrifugieren meistens leicht abgießen, dekantieren oder mittels eines selbstverfertigten Hebers abhebern oder absaugen. Zur Vermeidung des Aufwirbelns und Mitsaugens von Niederschlag ist der Heber an dem einen Ende nach oben kurz aufgebogen. Der Rückstand wird im Zentrifugenglas auch ausgewaschen.

*Zentrifugengläser* verschiedener Größe von 100 bis 115 mm Länge und 14 bzw. 35 mm Durchmesser.

*Reaktionsgefäße*. Zur Durchführung der meisten Reaktionen bedient man sich kurzer Reagenzgläser (70 mm lang, 16 mm Durchmesser), die man sich durch Halbieren von Reagenzgläsern normaler Länge selbst herstellen kann. Zum Abstellen derselben dienen entsprechend gebohrte Korke.

*Schnabelgläser*. Reagenzgläser von etwa 55 mm Länge und 16 mm Durchmesser mit Schnabel dienen zum Auffangen von Destillaten, insbesondere auch zum Abwiegen von Substanzen. Hiefür ist es zweckmäßig, sich ein Paar zu markieren, das leichtere gegen das schwerere mit Schrot auszutarierten und die Tara am Grund des Glasgefäßes anzukleben (Abb. 1).

*Bechergläser* von 10, 25 und 50 ccm Inhalt (je zwei Stück) und *Rundkölbchen* von 50 ccm Inhalt (drei Stück).

*Ausgezogene Glasröhrchen* zum Zutropfen von Flüssigkeiten und *Glasstäbe* zum Umrühren, die an einem Ende verjüngt sind.

*Rückfußkühler*. Hiefür genügt ein etwa 30 cm langes Glasrohr (3 bis 4 mm Durchmesser), das mehrere kugelförmige Erweiterungen aufweist (Abb. 2). Zur Kühlung wird dieses mit zwei bis drei Lagen Filterpapier umwickelt und mit kaltem Wasser je nach Bedarf feucht gehalten.

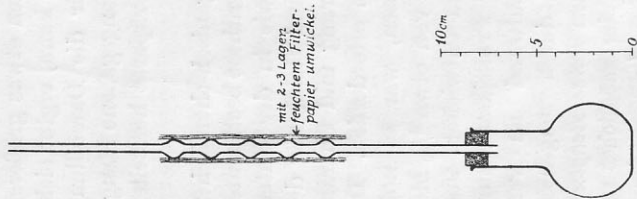


Abb. 2.

*Destillation*. Zum Abdestillieren dienen als Kühler verschieden geformte Glasröhrchen, wie die Abbildungen 3 und 4 zeigen. Die Kühlung erfolgt auch hier dadurch, daß das Rohr mit mehreren Lagen Filter-

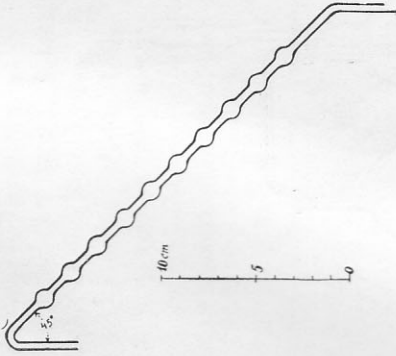


Abb. 3.

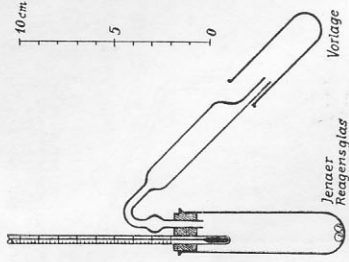


Abb. 4.

papier umwickelt und dieses feucht gehalten wird. Für hochsiedende, bei Zimmertemperatur erstarrende Substanzen eignet sich der Destillationsaufsatz nach Abb. 4. Für die Wasserdampfdestillation, wobei die Filterlage dauernd mit kaltem Wasser bespült werden muß, wird die Filterumwicklung mit einer „Fahne“ versehen, damit das Wasser an dieser abtropfen kann und nicht in die Vorlage rinnt (vgl. Abb. 7).

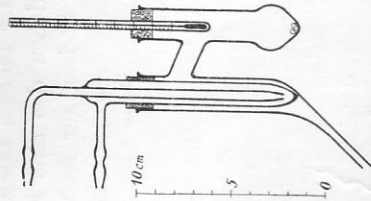


Abb. 5.

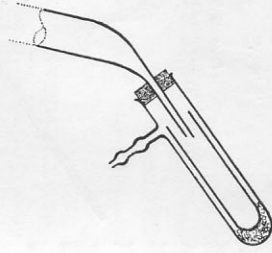


Abb. 6.

*Fraktionierte Destillation und Destillation im Vakuum*. Hiefür dient der Apparat Abb. 5, der auch gestattet, ein Thermometer einzuführen. Die Kühlung wird durch einen sogenannten Innenkühler erreicht. Als Vorlage werden Schnabelgläser verwendet. Der gleiche Apparat, dessen

Destillationsgefäß für 2 cem Flüssigkeit reicht, dient auch zur Rektifikation und zur *Destillation im Vacuum*. Zu diesem Zweck wird eine Saugprouvette mittels eines Gummistopfens angeschaltet, in welcher sich ein Becher ohne Schnabel zum Auffangen des Destillates befindet (Abb. 6).

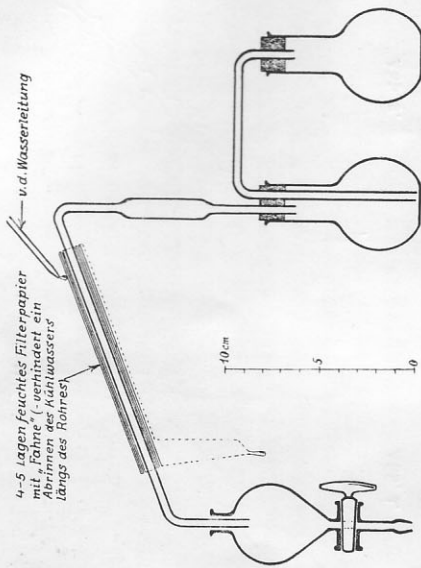


Abb. 7.

*Destillation mit Wasserdampf.* Für dieses wichtige Reinigungsverfahren sind mehrere Apparate geeignet. Für die Destillation mit nicht allzu geringen Mengen, wie wir sie im Anfängerpraktikum zur Verarbeitung vorschlagen, bedient man sich zweier 50 cem fassender Stehkölbchen, von denen das eine als Dampfentwickler, das andere zur Aufnahme der Wasserdampf abzutreibenden Substanz dient. Der Kühler besitzt im aufsteigenden Schenkel eine Erweiterung, um ein Überspritzen von Destilliergut zu verhindern. Er wird am absteigenden Ast mit mehreren Lagen Filterpapier umwickelt und durch kontinuierliches Befeuften gekühlt. Die Destillation erfolgt zweckmäßig direkt in einen Scheidetrichter, um Substanzverluste zu vermeiden (Abb. 7).

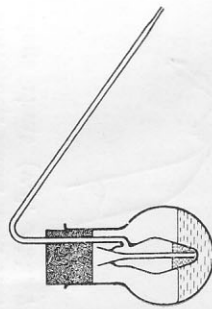
Mikro-Wasserdampfdestillation  
(nach SOLTYS)

Abb. 8.

Für noch kleinere Substanzmengen eignet sich der Apparat von *Pozzi-Escot*.<sup>2</sup> Hier bildet das äußere Gefäß den Dampfentwickler, der zugleich als Heizbad dient. Um ein Rücksaugen der im Innengefäß befindlichen Flüssigkeit zu verhindern, muß dauernd erhitzt werden. Ähnlich gebaut ist der Apparat von *A. Soltys*.<sup>3</sup> (Abb. 8). Da das Innengefäß mit der zu destillierenden Substanz ganz von Dampf umgeben

Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. 341

ist, können auch darin, wie beim Apparat von *Pozzi-Escot*, während der Destillation keine größeren Wassermengen kondensieren. Bei Unterbrechung der Destillation ist hier ein Zurücksaugen des Inhaltes des inneren in das äußere Kölbchen nicht möglich. Als Auffanggefäß verwendet *Soltys* eine kleine Florentinervorlage, die man sich aus einem Reagenzglas selbst herstellen kann. Damit ist die Trennung der wäßrigen von der öligen Schicht ohne Verlust leicht durchführbar.

*Ausschütteln.* Hiefür dienen Scheidetrichter von 30 bis 60 cem Inhalt mit kurzem Abflußrohr. Das bei der Wasserdampfdestillation gewonnene Reaktionsprodukt wird, wie Abb. 7 zeigt, direkt im Scheidetrichter aufgefangen und hier weiter verarbeitet. Zum Ausschütteln

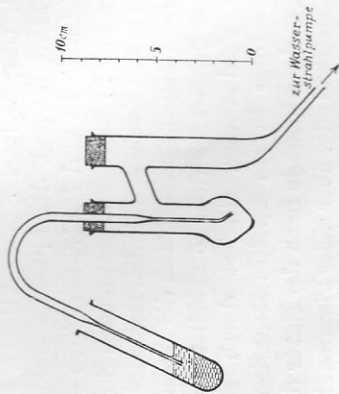


Abb. 9.

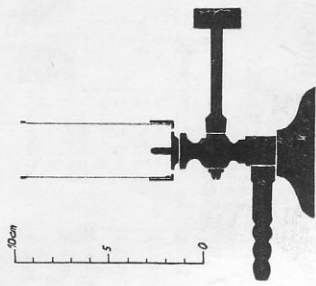


Abb. 10.

von nur 1 bis 2 cem Flüssigkeit benutzt man das kurze Reagenzglas. Nach dem Ausschütteln erfolgt die Trennung mit einem Kapillarheber, d. i. ein gebogenes Glasrohr (3 mm Durchmesser), das an beiden Enden zu Kapillaren ausgezogen ist. Die Überführung erfolgt zweckmäßig direkt in den Destillationsapparat (Abb. 9).

*Heizbäder.* Hiefür verwendet man Bechergläser entsprechender Größe (100 bis 200 cem Inhalt). Für Temperaturen über 100° C bis 130° C benutzt man als Badflüssigkeit konz. Salzlösungen, und zwar Natriumchlorid bis 108° C, Natriumnitrat bis 120° C, Kaliumcarbonat bis 135° C. Für Temperaturen bis 200° C eignet sich Paraffinöl, bis 220° C Glycerin, bis 280° C konz. Schwefelsäure. Zum Erhitzen über freier Flamme dient der Mikrobrenner (Abb. 10) oder die Sparflamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners. Das Arbeiten mit dem Becherglas als Wasser- oder Heizbad zwecks Durchführung einer Reaktion im kurzen Reagenzglas zeigt Abb. 11.

Das Erhitzen unter *Druck* erfolgt entweder in einem zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhrchen, einem sogenannten *Bombenröhrchen* (etwa

100 mm lang, 9 mm Durchmesser) oder für Mengen bis 30 ccm in einem besonderen *Autoklaven*, den der eine von uns für präparative Zwecke entwickelt hat.<sup>4</sup>

*Sublimation.* Diese läßt sich behelfsmäßig mittels zweier Uhrgläser mit einer dazwischengelegten, durchlochtem Filterscheibe durch Erhitzen auf dem Sandbad durchführen. Das obere Uhrglas wird mit feuchtem Filterpapier gekühlt.

Für die *fraktionierte Vakuumsublimation* mit geringen Mengen hat sich der Apparat von *Soltys-Hurka*<sup>5</sup> bewährt, worauf hier nur hingewiesen wird. Über weitere Konstruktionen für sehr kleine Mengen vergl. die Literaturangabe.

Das *Kristallisieren* und *Umkristallisieren* erfolgt mit den hier in Betracht kommenden Substanzmengen in den früher erwähnten Reaktionsgefäßen (kurze Reagenzgläser). Muß die Lösung mit Tierkohle geklärt werden, so arbeitet man in größerer Verdünnung, filtriert durch ein kleines Faltenfilter in ein zweites Reaktionsgefäß und engt das Filtrat je nach der Natur des Lösungsmittels vorsichtig entweder im Heizbad oder über freier Flamme ein.

*Gewinnung der reinen Substanz.* Die durch Zentrifugieren im Reaktionsgefäß oder Zentrifugenglas gesammelte feste Substanz wird durch Dekantieren (*a*) von der Mutterlauge befreit, durch wiederholtes Aufwirbeln in der geeigneten Waschflüssigkeit und durch anschließendes abermaliges Zentrifugieren gewaschen, von der Waschflüssigkeit durch Dekantieren befreit und dann, wie aus der Abb. 12 ersichtlich ist, zunächst unter Verwendung eines Filterpapierstreifens (*b*), dann noch einer „Filterpapierrolle“, die man in das Reaktionsgefäß einschiebt (*d*), von den Resten der Waschflüssigkeit abgesondert.

Die so vorgetrocknete Substanz wird dann gewöhnlich im Vakuumexsikkator entweder bei Zimmertemperatur oder wenn erforderlich, bei

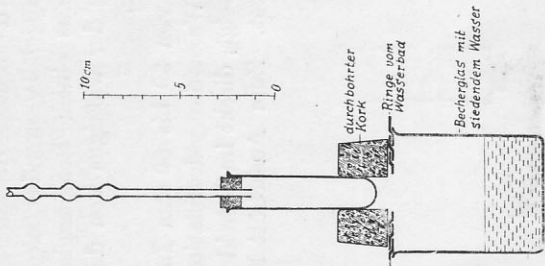


Abb. 11.

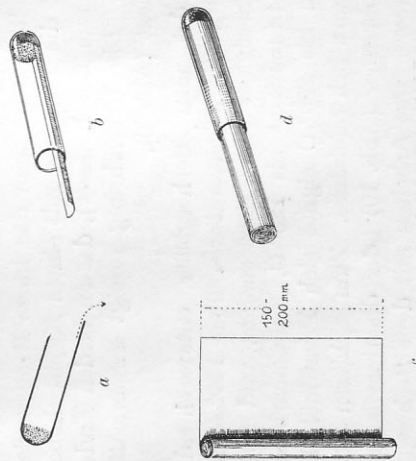


Abb. 12.

erhöhter Temperatur vollständig getrocknet. Die Entfernung der Reste von Lösungsmittel und das Trocknen insbesondere bei höherer Temperatur wird zweckmäßig auch in folgender Weise erzielt: Das Reaktionsgefäß mit der durch die Filterpapierrolle vorgetrockneten Substanz wird mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen und mit Hilfe eines rechtwinklig gebogenen Glasröhrchens an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und längere Zeit abgesaugt. Unter Verwendung eines Heizbades läßt sich so das Trocknen auch bei höherer Temperatur in einfacher Weise durchführen (Abb. 13).

*Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmung.* Die zur Prüfung der Reinheit und zur Identifizierung des gewonnenen Reaktionsproduktes notwendige Bestimmung des Schmelzpunktes wird, da im Studentenzentrum wohl kaum ein Mikro-

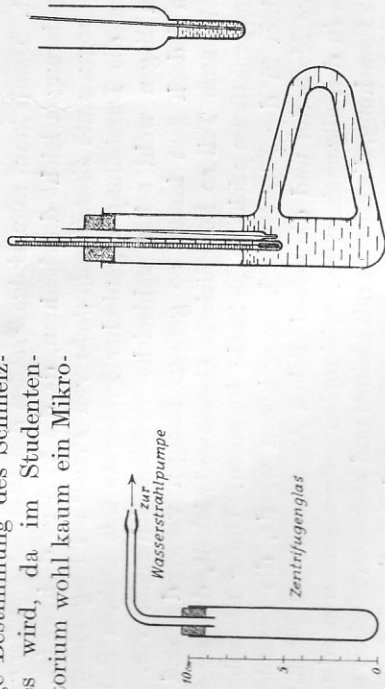


Abb. 13.

Abb. 14.

Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach *L. Kofler*<sup>6</sup>, 7 zur Verfügung stehen dürfte, in der üblichen Weise im Kapillarröhrchen durchgeführt.

Die *Siedepunktsbestimmung* mit kleinen Flüssigkeitsmengen läßt sich nach der Methode nach *Sivoloboff*<sup>8</sup> durchführen, und zwar unter Benützung eines gewöhnlichen Schmelzpunktsapparates (z. B. Modell nach *Thiele*), vgl. Abb. 14. Da diese Methode wenig bekannt ist, beschreiben wir sie an dieser Stelle.

Ein etwa 100 mm langes Glasröhrchen von 5 bis 6 mm Innendurchmesser ist an einem Ende in 10 mm Länge auf die Hälfte seines Durchmessers verjüngt und zugeschmolzen. In die Verjüngung wird mittels einer Kapillarpipette soviel von der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben, daß diese fast gefüllt ist (etwa 0,1 ccm). In die Flüssigkeit wird dann ein haarfein ausgezogenes Kapillarröhrchen eingetaucht. Dieses wird hergestellt, indem es an einer Stelle verschmolzen und knapp unter der verschmolzenen Stelle abgebrochen wird. Es soll dann noch annähernd so lang sein, wie das Siederöhrchen. Das Siederöhrchen mit der Kapillare wird dann am Thermometer mittels einer Stahlrahtfeder befestigt und in den Schmelzpunktsapparat gebracht. Bei Annäherung an den Siedepunkt beginnen einzelne Luft-

bläschen aus dem Kapillarröhrchen auszutreten. Als Siedetemperatur gilt jene, bei der in regelmäßiger Folge Gasbläschen durch die Flüssigkeit entweichen. Für die Wiederholung der Bestimmung muß nach Abkühlung ein neues Kapillarröhrchen verwendet werden.

In diesem Zusammenhang sei noch auf einige weitere Apparate hingewiesen, die beim Arbeiten mit kleinen Mengen Verwendung finden. Für die Extraktion von Stoffen fester oder halbfester Konsistenz (50 bis 100 mg) eignet sich besonders der *Mikroextraktor* von G. Gorbach,<sup>9</sup> der für Mengen von mehreren 100 mg bis 1 g von *Volkmann-Bartelt*<sup>10</sup> etwas abgeändert wurde. Zum Extrahieren von Flüssigkeiten bis 20 ccm ist der Apparat von *Barronscheen*<sup>11</sup> sehr gut geeignet. Zur *Vakuumdestillation* sehr kleiner Mengen wird vorteilhaft die Apparatur von *Ellis-Weygand*<sup>12</sup> benutzt. Damit kann man einige Tropfen des Destillates auffangen und Fraktionierungen leicht durchführen, da die Vorlage drehbar ist. Auch auf die sogenannte *Zentrifugalutsche* von *Pregl*<sup>13</sup> sei hingewiesen.

Über die Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen liegen wohl schon zahlreiche Veröffentlichungen vor. Dabei wurden jedoch fast immer so geringe Mengen verwendet und hierfür geeignete, zum Teil so komplizierte Geräte entwickelt, daß sie für das Anfängerpraktikum nicht in Betracht kommen. Unser Bestreben war, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, die organisch-präparative Methodik und die erforderlichen Apparate so zu vereinfachen, daß sie in den allgemeinen Unterrichtsplan aufgenommen werden kann. Für die Forschung, die sehr oft mit kleinen und kleinsten Mengen arbeiten muß, bestehen eine Unzahl von Apparaten und Arbeitsvorschriften, die teilweise gesammelt veröffentlicht wurden.<sup>3, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21.</sup>

Folgende Präparate wurden mit kleinen Substanzmengen ( $\frac{1}{40}$  Mol) bisher hergestellt und die Arbeitsvorschriften ausgearbeitet: Äthylbromid, Äthyljodid, Benzylchlorid, Brombenzol, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid, Acetamid, Acetonitril, Essigsäureäthylester, Benzoesäureäthylester, Methylamin, Nitromethan, Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol, Anilin, Diphenylthioharnstoff, Phenylhydroxylamin, Hydrazobenzol, Benzidin,  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, Sulfanilsäure, Formaldehyd, Benzoin, Benzil, Mandelsäure, Zimtsäure, Anisol, o- und p-Nitrophenol, Pikrinsäure, p-Tolunitril, Helianthin, p-Nitrosodimethylamin, Fluorescein, Eosin, Phthalocyanin, Alizarin, Benzhydrol, Triphenylcarbinol, Benzophenon, Chinizarin, Chinolin, Indigo.<sup>22</sup> In fast allen Fällen wurde prozentuell die gleiche Ausbeute erreicht, wie sie von *Gattermann-Wieland*<sup>1</sup> angegeben ist. Abschließend führen wir für drei Präparate die Arbeitsvorschriften an.

#### I. Methylamin aus Acetamid (*Hofmannscher* Abbau):

Reagenzien: 0,75 g Acetamid, 2,0 g Brom, Lösung von 1,25 g Kaliumhydroxyd in 9 ccm Wasser, Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 4 ccm Wasser, 2,5 ccm 5 n-Salzsäure.

0,75 g Acetamid werden in einem Reagenzglas mit 2 g Brom versetzt, dazu unter Kühlung (unter der Wasserleitung) eine Lösung von 1,25 g KOH in 9 ccm Wasser gegeben, bis die Farbe ins Hellgelbe umschlägt. Dabei rühre man mit einem Glasstab um. Nun gießt man das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 2 g KOH in 4 ccm Wasser, die in einem Kölbchen auf 70 bis 75° C erwärmt und auf dieser Temperatur gehalten wird, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist, was gewöhnlich nach 5 Minuten der Fall ist. Man destilliert nun das Methylamin mit Wasserdampf über. Als Vorlage verwendet man ein Erlennmeyerkölbchen, welches mit 5 ccm 5 n-HCl beschriftet ist. Die Vorlage steht in einem Becherglas mit kaltem Wasser, der Vorstoß taucht in die Salzsäure ein. Reagiert das Kondensat im Kühler nicht mehr alkalisch, so bricht man die Destillation ab, gießt den Inhalt der Vorlage in eine Porzellanschale und dampft am Wasserbad bis zur Trockene ein. Man gibt den Rückstand in ein Zentrifugengläschen und trocknet unter Vakuum, um die letzten Wasserreste zu entfernen. Das ganz trockene Salz wird mit möglichst wenig abs. Alkohol gelöst und nach dem Zentrifugieren vom Rückstand in ein zweites Gläschen dekantiert. Man engt ein und läßt auskristallisieren. Es wird zentrifugiert, mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,4 g Methylammoniumchlorid, Dauer: 2 Stunden.

#### II. Phthalocyanin:

Reagenzien: 0,25 g Phthalsäureanhydrid, 0,05 g Kupfer-II-chlorid, 1,3 g Harnstoff, 1 Spatelspitze Ammoniummolybdat.

Ein Gemisch der oben angeführten Reagenzien wird im Ölbad  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 180° C Innentemperatur in einem kurzen Reagenzglas erhitzt. Es wird gekühlt, mit verdünnter HCl ausgekocht und zentrifugiert. Es wird dekantiert, der blaue Niederschlag mit verdünnter kalter NaOH aufgewirbelt und zentrifugiert. Nach dem Dekantieren wird nochmals mit verdünnter HCl ausgekocht und anschließend mehrere Male mit Wasser gewaschen. Nach dem letzten Dekantieren werden die Wasserreste mit einem Filterpapierstreifen abgesaugt. Der feuchte Farbstoff wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,3 g Phthalocyanin, Dauer:  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

#### III. Chinolin (nach *Skraup*):

Reagenzien: 0,5 g Nitrobenzol, 0,8 g Anilin, 2,5 g wasserfreies Glycerin, 0,8 g Zinkchlorid, 1 ccm konz. Schwefelsäure, 2 n HCl, konz. NaOH, verd. HCl.

In einem 50 ccm-Kölbchen wird das Gemisch von Nitrobenzol, Anilin und Glycerin mit der Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt. Man erwärmt vorsichtig über einer klein gestellten Bunsenbrennerflamme bis die Reaktion eintritt. Wenn die Hauptreaktion abgeklungen ist, erhitzt man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde mit aufgesetztem Kühlrohr am Sandbad. Sodann verdünnt man mit wenig Wasser und treibt das nicht in Reaktion getretene Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Der im Kölbchen verbliebene Rückstand wird mit konz. NaOH versetzt und das so in Freiheit gesetzte Chinolin mit unverändertem Anilin mit Wasserdampf überdestilliert. Das im Scheidetrichter befindliche Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung in ein kurzes Reagenzglas gegossen und der Äther abgedunstet. Die zurückbleibenden rohen Basen werden in verdünnter HCl angegebener Konzentration gelöst. Zu der klaren, warmen Lösung gibt man eine Lösung von 0,75 g  $ZnCl_2$  in 1,25 ccm 2 n HCl. Nach dem Erkalten kristallisiert das Chinolindoppelsalz aus, welches zentrifugiert und mit 2 n HCl gewaschen

346 H. Lieb und W. Schöniger: Präparate mit kleinen Substanzmengen.

wird. Anschließend zersetzt man mit starker NaOH, gießt in ein 50 cm<sup>3</sup> Kölbchen und führt abermals eine Wasserdampfdestillation durch. Man äthert das Destillat aus, trocknet die ätherische Lösung mit festem KOH und destilliert nach dem Verdampfen des Äthers das Chinolin ab. Ausbeute: 0,5 g Chinolin, Dauer: 3 Stunden.

#### Literaturverzeichnis.

- 1 L. Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin: Verlag W. de Gruyter (1942).
- 2 Pozzi und Escot, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 932 (1904).
- 3 A. Soltys, Mikrochem., Molisch-Festschrift 393 (1936).
- 4 W. Schöniger, Mikrochem. **34**, 316 (1949).
- 5 W. Hurka, Mikrochem. **30**, 193 (1942).
- 6 L. Kofler, Mikrochem. **15**, 242 (1934).
- 7 L. Kofler und A. Kofler, Mikromethoden, Innsbruck: Universitätsverlag Wagner (1948).
- 8 A. Sawoloff, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 795 (1886).
- 9 G. Gorbach, Mikrochem. **12**, 161 (1932) und Vorratspflege und Lebensmittelforsch. **3**, 272 (1940).
- 10 W. Halden und H. Hinricks, Fette und Seifen **49**, 697 (1942).
- 11 H. K. Barronscheen, Mikrochem. Acta **1**, 319 (1937).
- 12 C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, Leipzig: Verlag J. A. Barth (1938).
- 13 F. Pregl, Mikrochem. **2**, 76 (1924).
- 14 K. Bernhauer, Einführung in die org. chem. Laboratoriumspraxis, Wien: Verlag Springer (1947).
- 15 A. Dadiou und H. Kopper, Angew. Chem. **50**, 367 (1937).
- 16 E. Pfeil, Angew. Chem. **54**, 161 (1941).
- 17 F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, München: Verlag Bergmann (1926).
- 18 F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, München: Verlag Bergmann (1924).
- 19 A. Fuchs, Monatsh. Chem. **43**, 129 (1922).
- 20 A. A. Benedetti-Pichler und H. Lieb, Chem.-techn. Untersuchungs-meth., VIII. Aufl., Erg.-Bd. 1, Berlin: Verlag Springer 268 (1939).
- 21 G. Gorbach, Mikrochem. Praktikum, Graz, im Selbstverlag (1949).
- 22 Die Arbeitsvorschriften wurden als Manuskript veröffentlicht. (Graz, Med.-chem. Inst.)

Sonderabdruck aus Band XXXIV, Heft 5, 1949, der

## MIKROCHEMIE vereinigt mit MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, New York, F. Schneider, New York, und M. K. Zacherl, Wien  
Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten