

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und PREGL-Laboratorium  
der Universität Graz, Österreich (Vorstand: Prof. Dr. H. LIEB).

## Die mikroanalytische Bestimmung der Carbonylgruppe.

Von

W. SCHÖNIGER und H. LIEB unter Mitwirkung von K. GASSNER.

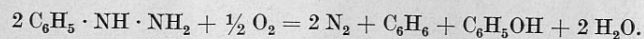
(Eingegangen am 6. August 1951.)

Für die Bestimmung von Carbonylgruppen in organischen Verbindungen sind zahlreiche Methoden angegeben worden. Ein Teil dieser Verfahren beruht auf der Abscheidung schwerlöslicher Derivate der Carbonylverbindungen, wie der Phenylhydrazone<sup>1</sup>, Semicarbazone<sup>2-4</sup>, Dinitrophenylhydrazone<sup>5</sup> und der anschließenden quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen nach ihrer Isolierung. Nach anderen Methoden bringt man die carbonylgruppenhaltige Verbindung mit Natriumbisulfid oder Hydroxylaminchlorhydrat zur Reaktion und bestimmt den Überschuß an Reagens oder die freiwerdenden Reaktionsprodukte (Natriumhydroxyd, Salzsäure) maßanalytisch<sup>6-19</sup>. Die meisten der erwähnten Verfahren benötigen Einwaagen zwischen 0,1 und 0,5 g.

Mikromethoden mit Einwaagen von 5—15 mg sind nur in geringer Zahl vorgeschlagen worden. Sie eignen sich meist nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen. Die einzige Methode, welche allgemeinere Anwendung finden kann, hat F. v. FALKENHAUSEN<sup>20</sup> nach dem Makroverfahren von H. STRACHE<sup>21</sup> ausgearbeitet; doch weist auch diese Methode verschiedene Mängel auf, die ihre Anwendbarkeit wesentlich beeinträchtigen.

Das Prinzip des Verfahrens von STRACHE-FALKENHAUSEN ist folgendes:

Die carbonylgruppenhaltige Verbindung wird nach dem Auflösen in Pyridin mit einer bekannten Menge Phenylhydrazinchlorhydrat zur Reaktion gebracht und das überschüssige Phenylhydrazinchlorhydrat ohne vorherige Abtrennung des Hydrazons quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Bestimmung in dem Apparat zur Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffes nach ZEREWITNOFF-FLASCHENTRÄGER<sup>22</sup> durchgeführt, das überschüssige Phenylhydrazinchlorhydrat mit heißer FEHLINGScher Lösung zersetzt und der freiwerdende Stickstoff gasvolumetrisch erfaßt.

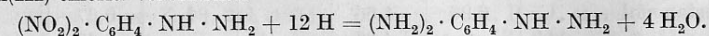


Wir haben uns vor einiger Zeit mit dieser Methode unter Verwendung einer etwas abgeänderten Apparatur von A. SOLTYS<sup>23</sup> zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes genauer befaßt und konnten eine Fehlerquelle aufdecken<sup>24</sup>. Die Resultate waren aber trotz der Eliminierung des Blindwertes nicht besser als die von FALKENHAUSEN erhaltenen, weil eben die Umsetzung mit Phenylhydrazin zum Hydrazon durchaus nicht immer quantitativ verläuft.

Verschiedene Autoren<sup>25-28</sup> empfehlen für die qualitative und quantitative Bestimmung von Carbonylgruppen 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagens, das Hydrazone von sehr geringer Löslichkeit in quantitativer Ausbeute liefert. Wir versuchten nun eine maßanalytische Mikromethode auszuarbeiten, bei der von dieser Eigenschaft des 2,4-Dinitrophenylhydrazins Gebrauch gemacht wird.

Das Prinzip unserer Methode, über die wir in einer vorläufigen Mitteilung<sup>29</sup> kurz berichteten, ist folgendes:

Die zu untersuchende Substanz (3—5 mg) wird in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgelöst und mit einem Überschuß einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin bekannten Gehaltes zur Reaktion gebracht. Nach quantitativer Abtrennung des entstandenen Dinitrophenylhydrazons wird das überschüssige 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Titan(III)-chlorid zu der entsprechenden Diaminoverbindung reduziert und das dabei nicht oxydierte Titan(III)-chlorid mit einer Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung quantitativ erfaßt. Parallel mit jeder Versuchsserie wird eine *Leerwertbestimmung* ausgeführt. Zur vollständigen Reduktion werden für 1 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin 12 Äquivalente Titan(III)-chlorid verbraucht:



Die Differenz beider Titrationen — der Leerwertbestimmung und der eigentlichen Analyse — entspricht der Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin, welche zur Hydrazonbildung verbraucht wurde. Durch einfache Rechnung kann nun die Zahl der mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Reaktion getretenen Carbonylgruppen ermittelt werden.

Die Gegenüberstellung der von FALKENHAUSEN und der von uns erhaltenen Resultate zeigt die Überlegenheit der neuen Methode.

Wie aus der Betrachtung der Carbonylwerte, bzw. noch deutlicher aus den Werten über die Anzahl Carbonylgruppen hervorgeht, sind die mit der Dinitrophenylhydrazinmethode ermittelten Werte genauer als die auf gasvolumetrischem Wege nach STRACHE-FALKENHAUSEN erhaltenen.

Carbonylgruppenfreie Substanzen, die nach STRACHE-FALKENHAUSEN positive Carbonylwerte ergaben — in einem Falle wurde sogar ein Carbonylwert von 7,5% erhalten —, zeigten mit dem maßanalytischen Verfahren keine Carbonylgruppen an.

Ein weiterer Vorteil der Dinitrophenylhydrazinmethode ist die leichte Durchführbarkeit von Analysen flüssiger Verbindungen, sowie die Möglichkeit, die Umsetzung zum Dinitrophenylhydrazon der Art der Substanz mehr anpassen zu können, da ja dieser Teil des Verfahrens beliebig lang und bei beliebiger Temperatur ausgeführt werden kann, was bei Anwendung von Phenylhydrazinchlorhydrat nicht möglich ist, da sich dieses sehr bald zersetzt.

Während bei der Phenylhydrazinmethode lediglich Pyridin als Lösungsmittel verwendet wird, kann bei dem neuen Verfahren jedes mit Wasser mischbare Lösungsmittel gebraucht werden.



Tabelle 1.

Substanz	% Carbonyl			Zahl der Carbonylgruppen		
	ber.	a	b	ber.	a	b
Vanillin. . . . .	18,4	15,6	19,4	1	0,86	1,05
		18,9	19,1		1,03	1,08
		19,0	19,0		1,03	1,03
		16,6	19,4		0,91	1,05
Benzoin. . . . .	13,2	10,2	12,8	1	0,77	0,97
		10,9	12,6		0,82	0,95
		10,6	12,7		0,80	0,96
Benzophenon . . . .	15,4	6,6	14,9	1	0,43	0,97
		3,5	13,8		0,23	0,90
		4,5			0,29	
p-Aminoacetophenon .	20,7	16,5	19,7	1	0,80	0,95
		19,4	19,6		0,94	0,95
		15,1			0,73	
Benzil . . . . .	26,6	13,1	13,3	2	0,99	1,00
		15,0	12,7		1,13	0,96
Cholestanonol . . . .	6,96	4,66		1	0,67	
		4,36			0,63	
Cholestanon . . . . .	7,25		7,23	1		1,00
Phloroglucin. . . . .	0,00	7,5	0,00			
		1,9				
Resorcin . . . . .	0,00	0,8	0,00			
Diphenylharnstoffchl..	0,00	5,3	0,00			
p-Oxybenzaldehyd . .	22,9		23,4	1		1,02
			23,1			1,01
			23,7			1,03
Retenchinon. . . . .	21,2		10,1	2		0,95
			10,0			0,94
Phthalaldehydsäure .	18,5		18,5	1		1,00
Piperonal . . . . .	18,6		18,2	1		0,98
			17,7			0,95
Salicylaldehyd. . . .	22,9		21,6	1		0,94
			21,0			0,91
Zimtaldehyd . . . . .	21,2		20,9	1		0,99
			20,5			0,97
Acetophenon . . . . .	23,0		23,0	1		1,00
			22,7			0,99

a = Werte von FALKENHAUSEN<sup>20</sup>. — b = Werte nach unserer Methode.

Sämtliche Mängel, die einem mikrogasvolumetrischen Verfahren anhaften und die Genauigkeit der Methodik ungünstig beeinflussen, fallen bei der neuen Methode weg, da ja maßanalytisch gearbeitet wird.

Die neue Methode ist nicht allein auf die Verwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschränkt, es können sowohl p-Nitrophenylhydrazin, als auch 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin angewendet werden, worüber zur Zeit Versuche im Gange sind.

## Zusammenfassung.

An Hand einer Vergleichstabelle wird die Überlegenheit der mikroanalytischen Bestimmung von Carbonylgruppen in organischen Verbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nach SCHÖNIGER-LIEB gegenüber der gasvolumetrischen Mikromethode von STRACHE-FALKENHAUSEN gezeigt. Während diese Autoren Phenylhydrazinchlorhydrat als Reagens verwenden und den Stickstoff gasvolumetrisch erfassen, wird nach unserer Methode das überschüssige Reagens maßanalytisch ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Dinitrophenylhydrazin mit Titan(III)-chlorid reduziert und das nicht oxydierte Titan(III)-chlorid mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung bestimmt.

## Literatur.

- <sup>1</sup> ARDAGH, E. G. R., u. J. G. WILLIAMS: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2983 (1925); vgl. diese Z. **82**, 393 (1930). — <sup>2</sup> VEIBEL, St.: Bull. Soc. Chim. France [4] **41**, 1410 (1927); vgl. diese Z. **89**, 458 (1932). — <sup>3</sup> VEIBEL, St.: J. chem. Soc. Lond. **1929**, 2423; vgl. diese Z. **99**, 241 (1934). — <sup>4</sup> HOBSON, R. P.: J. chem. Soc. Lond. **1929**, 1384. — <sup>5</sup> SIMON, E., u. C. NEUBERG: Biochem. Z. **232**, 479 (1931); vgl. diese Z. **97**, 50 (1934). — <sup>6</sup> ROMEO, G., u. E. D'AMICO: Ann. Chim. Appl. **15**, 320 (1925); vgl. diese Z. **71**, 206 (1927). — <sup>7</sup> CLIFT, F. P., u. R. P. COOK: Biochem. J. **26**, 1788 (1932). — <sup>8</sup> MEYER, R. E.: Dtsch. Parfüm. Ztg **19**, 3 (1933); vgl. diese Z. **104**, 152 (1936). — <sup>9</sup> BRYANT, W. M. D., u. D. M. SMITH: J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935); vgl. diese Z. **112**, 302 (1938). — <sup>10</sup> RECLAIRE, A., u. R. FRANK: Parfüm. Essent. Oil Rec. **29**, 212 (1938). — <sup>11</sup> SABETAY, S.: Bull. Soc. Chim. France [5] **5**, 1419 (1938). — <sup>12</sup> MITCHELL, J. JR., D. M. SMITH u. W. M. D. BRYANT: J. Amer. chem. Soc. **63**, 573 (1941). — <sup>13</sup> HÄHNEL, S., u. M. LENNERSTRAND: Svensk Kem. Tidsk. **53**, 336 (1941). — <sup>14</sup> HÄHNEL, S.: Svensk Kem. Tidsk. **53**, 348 (1941). — <sup>15</sup> LIGHT, A. E.: Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **14**, 42 (1942). — <sup>16</sup> EITEL, A.: J. prakt. Chem. [N. F.] **159**, 292 (1942). — <sup>17</sup> MARTIN, M. E., K. L. KELLY u. M. W. GREEN: J. Amer. pharmaceut. Assoc. **35**, 220 (1946). — <sup>18</sup> DIDDING, E., u. H. HELLBERG: Farm. Revy **47**, 109 (1948). — <sup>19</sup> SMITH, D. M., u. J. MITCHELL jr.: Analyt. Chem. **22**, 750 (1950); vgl. diese Z. **132**, 315 (1951). — <sup>20</sup> FALKENHAUSEN, F. v.: Diese Z. **99**, 241 (1936). — <sup>21</sup> STRACHE, H.: Mh. Chem. **12**, 524 (1891); **13** 299 (1892); vgl. diese Z. **31**, 573, 576 (1892). — BENEDIKT, R., u. H. STRACHE: Mh. Chem. **14**, 270 (1893); vgl. diese Z. **33**, 105 (1894). — STRACHE, H., u. A. BRANDL: Brennstoffchemie **7**, 341 (1926); Z. Unters. Lebensmitt. **55**, 50 (1928); vgl. diese Z. **72**, 74 (1927); **81**, 340 (1930). — <sup>22</sup> FLASCHENTRÄGER, B.: Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925); vgl. diese Z. **99**, 243 (1934). — <sup>23</sup> SOLTYS, A.: Mikrochem. **20**, 107 (1936); vgl. diese Z. **112**, 47 (1938). — <sup>24</sup> LIEB, H., u. W. SCHÖNIGER: Mikrochem. **35**, 407 (1950); vgl. diese Z. **132**, 186 (1951). — <sup>25</sup> FERNANDEZ, O., L. SOCAS u. C. TORRES: Ann. Soc. Española Física Quim. **30**, 37 (1932). — <sup>26</sup> IDDLIS, H. A., u. C. E. JACKSON: Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **6**, 454 (1934); vgl. diese Z. **106**, 70 (1936). — <sup>27</sup> HOUGHTON, R. E.: Amer. J. Pharmacy **106**, 62 (1934); vgl. diese Z. **110**, 218 (1937). — <sup>28</sup> PERKINS, G. W., u. M. W. EDWARDS: Amer. J. Pharmacy **107**, 208 (1935); vgl. diese Z. **110**, 218 (1937). — <sup>29</sup> SCHÖNIGER, W., u. H. LIEB: Mikrochem. **38**, 165 (1951).