

Sonderabdruck aus Heft 4, 1953, der

**MIKROCHIMICA ACTA**

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

---

**W. Schöniger, H. Lieb und K. Gassner:**

Mikrobestimmung von Carbonylgruppen mit nitrosubstituierten  
Phenylhydrazinen.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der  
Universität Graz.

## Mikrobestimmung von Carbonylgruppen mit nitrosubstituierten Phenylhydrazinen.

Von

W. Schöniger, H. Lieb und K. Gassner.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Juli 1953.)

Für die Bestimmung von Carbonylgruppen in organischen Verbindungen sind zahlreiche Verfahren angegeben worden, die durchwegs auf der Eigenschaft der Carbonylgruppen beruhen, mit Sulfiten, Aminen oder Hydrazinderivaten Anlagerungsverbindungen bzw. Kondensationsprodukte zu liefern. Nach der jeweils angewandten Methodik können die in der Literatur beschriebenen Verfahren in folgende Gruppen eingeteilt werden:

1. Methoden, die auf der gravimetrischen Bestimmung der Reaktionsprodukte beruhen<sup>1-9</sup>.

2. Methoden, die auf der Bestimmung des Reagensüberschusses beruhen. Dabei kann noch eine Unterteilung unter Berücksichtigung des zur Verwendung gelangenden Reagens getroffen werden. So wenden einzelne Autoren Natriumhydrogensulfit<sup>10,11</sup>, andere Phenylhydrazin<sup>12-19</sup> oder Hydroxylamin<sup>20</sup> an.

3. Methoden, die auf der Bestimmung von Reaktionsnebenprodukten beruhen. Dabei wird entweder die bei der Umsetzung der carbonylgruppenhaltigen Verbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat freiwerdende Menge Säure<sup>21-31</sup> oder das bei der Umsetzung mit Anilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid<sup>32,33</sup> bzw. das bei der Reaktion mit Hydroxylaminchlorhydrat<sup>34</sup> freiwerdende Wasser quantitativ erfaßt.

4. Schließlich sind auch einige Methoden zu erwähnen, die auf einer indirekten Bestimmung des Reaktionsproduktes beruhen, wie z. B. durch Ermittlung des Hydrazinstickstoffes der Hydrazone<sup>35</sup> oder des aus Semicarbazonen gebildeten Ammoniaks<sup>36,37</sup>.

Fast alle Methoden sind nur auf bestimmte Gruppen carbonylhaltiger Verbindungen beschränkt und nur wenige davon sind für kleine Substanzmengen ausgearbeitet. Lediglich die Methode von *Strache-Falkenhausen*<sup>17</sup> ist als Mikromethode allgemeiner anwendbar. Über ihre Grenzen bzw. die ihr anhaftenden Mängel wurde bereits berichtet<sup>18</sup>.

Zwecks Ausarbeitung einer allgemein anwendbaren Methode ging unser Bestreben dahin, durch Verwendung verschiedener substituierter Phenylhydrazine die Hydrazonbildung bei einer möglichst großen Zahl verschiedenartiger Carbonylverbindungen zu untersuchen und festzustellen, bei welchen Gruppen und unter welchen Bedingungen die Hydrazonbildung quantitativ verläuft. In den Fällen, in denen die Hydrazonbildung nicht quantitativ verläuft, sollte die Bestimmung der Carbonylgruppen auf indirektem Weg durch Bestimmung des Stickstoffes in den isolierten Hydrazonen vorgenommen werden. Über die von uns ausgearbeitete Methode zur Carbonylgruppenbestimmung mit kleinen Substanzmengen unter Verwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurde bereits in einer vorläufigen Mitteilung berichtet<sup>18</sup>. Im folgenden wird nun die genaue Arbeitsvorschrift gegeben.

### I. Die direkte Bestimmung von Carbonylgruppen.

*Prinzip:* Die zu untersuchende Substanz wird mit einem Überschuß einer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bekannten Gehaltes zur Reaktion gebracht. Nach quantitativer Abtrennung des entstandenen Dinitrophenylhydrazons wird das überschüssige 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Titantrichlorid zu der entsprechenden Diaminoverbindung reduziert und das nicht oxydierte Titantrichlorid mit einer Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung quantitativ erfaßt. Zur vollständigen Reduktion werden für 1 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin 12 Äquivalente Titantrichlorid verbraucht.

#### *Reagenzien.*

4-Nitrophenylhydrazin (Fp. 156° C),

2,4-Dinitrophenylhydrazin (Fp. 198° C),

2,4,6-Trinitrophenylhydrazin (Fp. 182° C).

Die für die Herstellung einer ungefähr 0,01-m Lösung notwendige Menge (0,15 bis 0,25 g) des entsprechenden Nitrophenylhydrazins wurde in 100 ml 2-n Salzsäure gelöst. (Größere Mengen an Reagenzlösung herzustellen ist nicht zu empfehlen, da die Lösungen nur eine Woche haltbar sind.)

*Titantrichloridlösung.* 500 ml 10%ige Salzsäure werden zum Sieden erhitzt, um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Man setzt dann ungefähr 280 ml 20%iger Titantrichloridlösung zu und verdünnt mit ausgekochtem dest. Wasser auf 1000 ml. Die fertige, etwa 6,5%ige Lösung soll unter Stickstoff aufbewahrt werden.

*0,05-n Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung.* Der Faktor wird in der üblichen Weise jodometrisch bestimmt.

*Ammoniumrhodanidlösung, 10%ig, als Indikator.*

*Salzsäure-Flußsäure-Gemisch.* 150 ml konz. Salzsäure werden mit 10 ml 40%iger Flußsäure versetzt. Das Gemisch muß in einer paraffinierten Flasche aufbewahrt werden.

*2-n Salzsäure* als Waschflüssigkeit.

*Lösungsmittel.* Als solche werden mit Wasser mischbare, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Pyridin verwendet.

*Stickstoff* in Stahlflaschen des Handels.

### Apparat.

Der Apparat (Abb. 1) besteht aus Jenaer Geräteglas. Das Titrationskölbchen *A* mit einem Fassungsraum von 100 ml trägt eine Schliffkappe, die ihrerseits mit zwei kleinen Normalschliffen I und II versehen ist. An den einen (I) ist ein Kapillarrohr *B* so angeschmolzen, daß es 3 bis 4 mm über dem Boden des Kölbchens endet. Der Glasfrittentiegel *C* mit einer G 4 Fritte ist ebenfalls mit einem Schliffansatz versehen. Das Winkelrohr *D* dient einmal zum Anschließen des Gerätes an die Wasserstrahlpumpe, das andere Mal zum Einleiten von Stickstoff während der Titration. Es ist empfehlenswert, für die Titration einen Magnetrührer zu verwenden. Falls dieser nicht vorhanden ist, kann das Kapillarrohr *B* unten etwas abgelenkt werden, so daß der Stickstoff die Durchmischung besorgt.

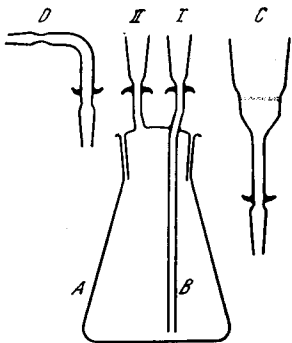


Abb. 1.

### Ausführung der Bestimmung.

2 bis 5 mg fester Substanz werden wie üblich mit einem Wägestäbchen in ein Erlenmeyer-Kölbchen von 25 bis 50 ml Inhalt eingewogen. Man gibt 2 ml eines mit Wasser mischbaren, die Substanz gut lösenden Lösungsmittels zu und erwärmt, falls nötig. Flüssige Substanzen werden nach Pregl in einer Kapillare eingewogen und diese, nachdem man das Lösungsmittel in das Kölbchen gegeben hat, mit einem Glasstab unter der Flüssigkeit zerdrückt. Der Glasstab wird dann mit möglichst wenig 2-n Salzsäure abgespült. Man setzt mit einer geeichten Pipette 5 ml Nitrophenylhydrazinlösung zu und läßt das Gemisch 12 Stunden, am besten über Nacht, bei niedriger Temperatur stehen. Bei Substanzen, deren chemische Natur vollkommen unbekannt ist, ist es empfehlenswert, mehrere Einwaagen verschieden lange Zeit mit der Nitrophenylhydrazinlösung reagieren zu lassen.

Nachdem die quantitative Umsetzung zum Hydrazone erfolgt ist, wird die überschüssige Nitrophenylhydrazinlösung mittels des Schliffkölchens abgesaugt. Auf das mit Chromsäure-Schwefelsäure und dest. Wasser gereinigte und getrocknete Kөлbchen wird die Schliffkappe, nachdem man sie hauchfein gefettet hat, aufgesetzt. Der Glasfrittentiegel *C* wird in den Schliffkonus I, das Winkelrohr *D* in den Schliffkonus II eingesetzt und mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Man gießt nun das Reaktionsgemisch auf und saugt vom gebildeten Nitrophenylhydrazone ab. Das Kөлbchen und der Glasfrittentiegel werden mit möglichst wenig (3 bis 5 ml) 2-n Salzsäure quantitativ ausgespült.

Man nimmt nun den Glasfrittentiegel ab und setzt das Winkelrohr, dessen Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe unterbrochen wurde, in den Schliffkonus I. Mit dieser Anordnung läßt sich Stickstoff durch die Flüssigkeit leiten. Man stellt das Reduzierventil der Stahlflasche so ein, daß die im Kөлbchen aufsteigenden Blasen gerade noch zählbar sind. Jetzt gibt man 2 ml Salzsäure-Flußsäure-Gemisch zu und, nachdem man 5 Minuten lang Stickstoff durchgeleitet hat, mit einer geeichten Pipette 1 ml Titantrichloridlösung. Unter ständigem Durchleiten von Stickstoff wird das Reaktionsgemisch zur vollständigen Reduktion des überschüssigen Nitrophenylhydrazins 10 Minuten lang gekocht. Anschließend kühlt man durch Einstellen in Leitungswasser und gibt für die nun folgende Titration 2 ml Ammoniumrhodanidlösung zu.

Zur Titration wird, wenn man magnetisch rührt, der Rührer in die Flüssigkeit eingebracht und unter fortwährendem Durchleiten von Stickstoff das nicht oxydierte Titantrichlorid mit der Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung bis zur ersten bleibenden Rosafärbung titriert. Um die Titration bequem durchführen zu können, wird die Spitze der Mikrobürette in den Schliffkonus II eingeführt, der genügend weit dimensioniert sein muß, damit der Stickstoff auch noch entweichen kann.

Vor jeder Serie von Bestimmungen wird mit gleichen Mengen an Reagenslösungen eine *Leerwertbestimmung* in der eben beschriebenen Weise durchgeführt.

#### Berechnung.

*A* = ml Verbrauch an Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung bei der Bestimmung.

*B* = ml Verbrauch an Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung bei der Leerwertbestimmung.

$$\% \text{ Carbonyl} = \frac{(A - B) \cdot F \cdot N \cdot 100}{\text{mg Substanz}}$$

4-Nitrophenylhydrazin:  $F = 4,669$        $\log F = 66926$ ,

2,4-Dinitrophenylhydrazin:  $F = 2,335$        $\log F = 36823$ ,

2,4,6-Trinitrophenylhydrazin:  $F = 1,556$        $\log F = 19214$ .

*N* = Normalität der Eisen-III-Ammoniumsulfatlösung.

Tabelle 1.

Substanz	mg Einwaage	% Carbonyl		Zahl der CO-Gruppen	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
<i>Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bestimmt:</i>					
Vanillin	5,040	18,4	19,4	1,00	1,05
	4,104		19,1		1,03
p-Oxybenzaldehyd	4,698	22,9	23,4	1,00	1,02
	3,988		23,1		1,01
Benzoin	3,549	13,2	12,8	1,00	0,97
	3,694		12,6		0,95
Benzophenon	4,720	15,4	14,9	1,00	0,97
	4,395		13,8		0,90
p-Amino-acetophenon	4,115	20,7	19,6	1,00	0,95
	3,785		19,7		0,95
Piperonal	4,790	18,6	17,7	1,00	0,95
	5,670		18,2		0,98
Protocatechualdehyd	2,580	20,3	19,6	1,00	0,97
	4,560		20,5		1,01
Phthal-aldehydsäure	3,942	18,5	17,7	1,00	0,96
	3,995		18,5		1,00
p-Dimethylaminobenzaldehyd	3,705	18,8	18,8	1,00	1,00
	3,160		18,8		1,00
o-Nitrobenzaldehyd	5,230	18,5	18,6	1,00	1,01
	5,193		18,7		1,01
Salicylaldehyd	4,147	22,9	21,6	1,00	0,94
	3,660		21,0		0,92
Zimtaldehyd	5,766	21,2	20,9	1,00	0,99
	4,007		20,5		0,97
Acetophenon	2,185	23,3	23,0	1,00	0,99
	1,158		22,7		0,97
Anhydro-oxyprogesteron	5,030	8,9	8,3	1,00	0,93
	4,253		8,4		0,94
2-Oxy-5-butyl-(tert.)benz- aldehyd	3,887	15,6	14,9	1,00	0,96
	4,048		15,0		0,96
4-Oxymethylacetophenon	2,780	18,6	18,1	1,00	0,97
	2,715		17,9		0,96
4-Acetobenzylchlorid	4,660	16,6	17,0	1,00	1,02
	3,060		16,8		1,01
4-Acetobenzoesäure	3,171	17,1	15,9	1,00	0,93
	3,360		15,7		0,92
Dihydro- $\alpha$ -jonon	3,208	14,4	13,9	1,00	0,97
	3,355		13,3		0,92

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Substanz	mg Einwaage	% Carbonyl		Zahl der CO-Gruppen	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Testosteron	3,260	9,7	9,6	1,00	0,99
	2,870		10,0		1,03
$\Delta_4$ -Cholestenon	3,920	7,3	6,4	1,00	0,88
	3,510		6,4		0,88
Carvon	2,915	18,7	18,7	1,00	1,00
	3,135		18,4		0,98
p-Nitrobenzaldehyd	4,200	18,5	18,2	1,00	0,98
	4,394		18,1		0,98
4-Acetophenyl-dimethyl- essigsäure	3,250	13,6	12,8	1,00	0,94
	3,194		13,2		0,97
d,l-4-Aceto-phenyl-(3)- buttersäure	4,000	13,6	13,3	1,00	0,98
	3,380		13,0		0,96
d,l-4-Aceto-phenyl(3),2-methyl- propionsäure	3,485	13,6	13,9	1,00	1,02
	3,800		13,7		1,01
4-Aceto-phenyl-(5)-n-valerian- säure	3,150	12,7	5,1	1,00	0,40
	2,770		12,8		1,01*
4-Aceto-phenyl-(3)-propionsäure	2,237	14,6	14,8	1,00	1,01*
	1,913		15,4		1,05*
4-tert. Butyl-2,2-diacetoxy- cyclohexadien-on-1	3,848	10,5	11,1	1,00	1,06*
	4,102		11,0		1,05*
4-tert. Amyl-2,2-diacetoxy- cyclohexadien-on-1	3,888	10,0	8,3	1,00	0,83
	3,288		10,0		1,00*
4-Oxy-5-methoxy-phenyl(1)- dodekanon(3)	4,338	9,1	7,9	1,00	0,87
	2,690		8,3		0,91
Benzil	6,260	26,6	12,7	2,00	0,96
	5,225		13,3		1,00
Retenchinon	3,310	21,2	10,1	2,00	0,95
	3,915		10,0		0,94
Dibenzoylmethan	2,149	24,9	12,7	2,00	1,02
	3,677		13,3		1,06
Dibenzoylacetylmethan	3,943	31,6	10,3	3,00	0,98
	4,632		10,3		0,98
Methylcyclopentadiondicarbon- säurediäthylester	3,887	21,8	10,7	2,00	0,98
	3,780		15,7		1,44*
Biliansäure	3,310	12,4	6,1	2,00	0,98
	3,210		6,5		1,07
2-Methyl-2-acetoxy-cyclo- hexadienon-1	5,605	16,9	6,7	1,00	0,40
	3,420		8,4		0,50
4-Methyl-2,2-diacetoxy-cyclo- hexadien-on-1	3,617	12,5	6,4	1,00	0,51
	2,720		6,5		0,52

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Substanz	mg Einwaage	% Carbonyl		Zahl der CO-Gruppen	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
2,4,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexadien-on-l	3,080	14,4	9,9	1,00	0,69*
	2,802		10,2		0,71*
4,5-Dimethyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-l	4,114	11,8	7,4	1,00	0,63
	3,060		7,1		0,60
2,4-Dimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-l	3,240	15,5	12,5	1,00	0,81
	2,870		12,0		0,77
4-tert. Butyl-4-acetoxy-cyclohexadien-on-l	2,640	13,5	4,4	1,00	0,33
	2,270		3,1		0,23
Progesteron	2,924	17,8	13,1	2,00	1,47
	3,247		12,2		1,37
Isobutyraldehyd	2,665	38,8	20,2	1,00	0,52
	1,435		22,7		0,59
Acetylbenzoylmethan	3,020	34,6	7,0	2,00	0,40
	4,421		5,8		0,34
Aceton	4,657	48,2	29,8	1,00	0,62
	3,602		31,1		0,65
Campher	5,110	18,4	1,4	1,00	0,08
	4,500		1,4		0,08
Citronellal	2,455	18,4	3,5	1,00	0,19
	3,018		3,9		0,21
Chloralhydrat	4,548	16,9	4,2	1,00	0,25
	3,308		3,7		0,22
4-Keto-n-heptansäure	3,276	19,4	5,7	1,00	0,29
	3,055		4,6		0,24
5-Keto-n-dekancarbonsäure	2,780	15,0	11,0	1,00	0,73
	4,015		10,9		0,73
Citral	2,804	18,4	12,2	1,00	0,66*
	3,012		12,3		0,67*
4-Aceto-phenylessigsäure	2,360	15,7	5,9	1,00	0,38
	2,790		7,8		0,50*
4-Methyl-4-acetoxy-cyclohexadien-on-l	3,568	16,8	13,4	1,00	0,80
	4,270		11,4		0,68
2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6)	2,909	20,0	14,8	1,00	0,74
	4,902		15,2		0,76

Mit 4-Nitrophenylhydrazin bestimmt:

Chloralhydrat	4,805	16,9	15,9	1,00	0,94
	4,566		16,2		0,96
Protocatechualdehyd	3,272	20,3	20,6	1,00	1,01
	2,874		20,5		1,01



(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Substanz	mg Einwaage	% Carbonyl		Zahl der CO-Gruppen	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Phthal-aldehydsäure	3,584	18,5	18,7	1,00	1,01
	3,273		18,6		1,01
Piperonal	3,474	18,6	18,3	1,00	0,98
	3,382		17,7		0,95
o-Nitrobenzaldehyd	4,529	18,5	17,3	1,00	0,94
	3,826		17,7		0,97
Cholestanon	3,170	7,3	7,1	1,00	0,97
	4,062		6,9		0,95
4-tert. Amyl-2,2-diacetoxy- cyclo-hexadien-on-1	4,630	10,5	8,6	1,00	0,82
	4,044		8,3		0,79
Monochloraceton	2,596	30,3	28,8	1,00	0,95
	3,914		28,3		0,93
Carvon	3,790	18,6	18,0	1,00	0,97
	2,568		18,5		0,99
$\alpha, \alpha'$ -Dichloraceton	4,148	22,0	21,0	1,00	0,95
	4,285		21,1		0,96
Methyl-cyclo-pentandion- dicarbonsäure-diäthylester	3,482	21,8	20,7	2,00	1,90
	2,788		21,3		1,95
4-Oxymethyl-acetophenon	3,520	18,6	12,4	1,00	0,67
	3,848		12,7		0,68
4-Amino-acetophenon	3,145	20,7	0,0	1,00	0,00
	Retenchinon		3,105		21,2
Biliansäure	3,270	12,4	38,3	2,00	3,61
	3,150		8,8		1,42
Campher	4,424	18,4	8,2	1,00	1,32
	3,587		0,0		0,00

*Mit 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin bestimmt:*

Piperonal	3,007	18,6	16,3	1,00	0,88
	3,588		16,2		0,87
d,l-4-Acetophenyl(3)-buttersäure	3,060	13,6	14,6	1,00	1,07
	3,137		14,0		1,03
Cholestanon	3,332	7,3	7,3	1,00	1,00
	3,072		7,7		1,05
Carvon	2,760	18,6	17,1	1,00	0,92
	2,826		16,5		0,89
p-Aceto-phenylelessigsäure	2,788	15,7	13,8	1,00	0,88
	3,286		13,1		0,84
p-Nitrobenzaldehyd	3,135	18,5	16,3	1,00	0,88
	2,637		16,7		0,90

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Substanz	mg Einwaage	% Carbonyl		Zahl der CO-Gruppen	
		berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
o-Nitrobenzaldehyd	4,945	18,5	6,1	1,00	0,33
	3,740		6,4		0,35
Phthal-aldehydsäure	4,220	18,5	3,8	1,00	0,21
	4,005		4,2		0,23
4-Keto-heptansäure	4,117	19,4	3,9	1,00	0,20
	3,866		4,0		0,21
Retenchinon	2,985	21,2	1,9	2,00	0,18
	2,688		2,8		0,26
2,4-Dimethyl-2-acetoxy-cyclo- hexadien-on-1	3,890	15,4	5,6	1,00	0,36
	4,336		6,2		0,40
Progesteron	4,252	17,8	10,9	2,00	1,23
	3,537		11,6		1,30

\* Hydrazonbildung unter Erwärmung.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, kann eine große Anzahl carbonylgruppenhaltiger Verbindungen mit den verschiedenen Nitrophenylhydrazinen quantitativ auf ihren Carbonylgehalt untersucht werden. Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, daß sie nicht auf ein Reagens beschränkt ist. Am besten geeignet erwies sich für die quantitative Umsetzung zum Hydrazon das 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Einzelne Verbindungen reagierten jedoch mit diesem Reagens nicht oder nur unvollkommen, wie z. B. Monochloraceton,  $\alpha, \alpha'$ -Dichloraceton, ferner Chloralhydrat, Methyl-cyclo-pentadion-dicarbon säure-diäthylester. Bei diesen Verbindungen gelang aber die Bestimmung der Carbonylgruppen unter Verwendung von 4-Nitrophenylhydrazin. Die Anwendung von 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin ist auf eine viel geringere Zahl von Carbonylverbindungen beschränkt. Einzelne Carbonylverbindungen reagierten mit keinem der drei Phenylhydrazine, wie z. B. Citral, Campher. Für das Ausbleiben der quantitativen Bildung des Hydrazons sind verschiedene Umstände maßgebend: Zunächst eine gewisse Löslichkeit des betreffenden Hydrazons in der etwa 10%igen alkoholischen Salzsäurelösung des Reagens, wie experimentell bei verschiedenen Hydrazonen festgestellt wurde; ferner strukturelle Besonderheiten der Verbindungen (sterische Hinderung). Bei den untersuchten Diketonen konnte durch Bestimmung in der Kälte stets nur eine Carbonylgruppe erfaßt werden, weil das entstandene Monohydrazon sofort ausfiel und so der weiteren Umsetzung entzogen wurde. In einigen Fällen konnte die Reaktion dadurch weitergeführt werden, daß die Substanz unter Verwendung größerer Mengen Alkohols mit dem Reagens unter Rückfluß gekocht wurde. Trotzdem

konnte bei Benzil, Dibenzoylmethan und Dibenzoylacetylmethan statt zwei bzw. drei Carbonylgruppen nur je eine Gruppe gefunden werden. Im allgemeinen ist also die Anwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu empfehlen und erst, wenn mit diesem Reagens keine eindeutigen oder überhaupt keine Resultate erhalten werden, wird man 4-Nitrophenylhydrazin oder auch 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin versuchen\*.

Tabelle 2.

Substanz	Be-rechnet	Zahl der Carbonylgruppen		
		mit 4-Nitro-phenylhydrazin gefunden	mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefunden	mit 2,4,6-Trinitro-phenylhydrazin gefunden
Piperonal .....	1	0,96	0,97	0,88
Carvon .....	1	0,98	0,99	0,91
Phthal-aldehydsäure .....	1	1,01	0,98	0,22
o-Nitrobenzaldehyd .....	1	0,95	1,01	0,34
Retenchinon .....	2	3,67	0,95	0,22
Protocatechualdehyd .....	1	1,01	0,99	
4-tert. Amyl-2,2-diacetoxy-cyclohexadien-on-1 .....	1	0,80	1,00	
Chloralhydrat .....	1	0,95	0,24	
4-Oxymethylacetophenon ...	1	0,68	0,97	
Methylcyclopentadion-dicarbonsäure-diäthylester.	2	1,93	0,98	
Biliansäure .....	2	1,37	1,03	
Kampfer .....	1	0,00	0,08	
p-Nitrobenzaldehyd .....	1		0,98	0,89
4-Acetophenylelessigsäure ....	1		0,50	0,86
2,4-Dimethyl-2-acetoxy-cyclohexadien-on-1 .....	1		0,79	0,38
4-Ketoheptansäure .....	1		0,27	0,20
Progesteron .....	2		1,42	1,27
Cholestanon .....	1	0,96		1,03

Ein Vergleich zwischen den mit dieser Methode erhaltenen Resultaten und solchen, die nach der Methode von *Strache-Falkenhausen* ermittelt wurden, der die Überlegenheit der beschriebenen Methode deutlich veranschaulicht, wurde bereits an anderer Stelle veröffentlicht<sup>38</sup>.

## II. Die indirekte Bestimmung von Carbonylgruppen.

Obwohl die Bestimmung der Carbonylgruppen mit nitrosubstituierten Hydrazinen bei einer großen Anzahl von aromatischen Aldehyden, ein-

\* Für die Überlassung von zahlreichen Substanzen sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, II. Chemisches Laboratorium der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *R. Fischer*, Pharmakognostisches Institut der Universität Graz und Herrn Dir. Dr. *M. Stoll*, Fa. Firmenich & Cie., Genf, herzlichst gedankt.

fach gebauten Phenonen und Steroidketonen weitaus bessere Ergebnisse liefert als das Verfahren nach *Strache-Falkenhausen*<sup>17</sup>, ist sie doch nicht allgemein anwendbar; denn nicht alle carbonylgruppenhaltigen Verbindungen reagieren quantitativ mit nitrosubstituierten Hydrazinen. Die Zahl der Carbonylgruppen läßt sich dann aber auf indirektem Wege mikroanalytisch ermitteln, sofern ein Hydrazon in kristallisierter Form isolierbar ist.

Durch einen Vorversuch wird festgestellt, welches Phenylhydrazin für die Hydrazonbildung am geeignetsten ist. Dieses Phenylhydrazin wird dann zur Kondensation verwendet und das erhaltene Hydrazon analysenrein dargestellt. Davon wird eine Stickstoffbestimmung nach *Dumas-Pregl* durchgeführt. Daraus läßt sich die Carbonylzahl berechnen. Ist die carbonylgruppenhaltige Substanz selbst stickstoffhaltig, so muß außer der Bestimmung des Stickstoffes im Hydrazon auch die Bestimmung des Stickstoffes in der ursprünglichen Substanz durchgeführt werden. Aus diesen beiden Werten läßt sich die Carbonylzahl berechnen.

#### Berechnung.

a) Für Substanzen ohne Eigenstickstoff:

$$\% \text{ CO} = \frac{\text{mg N}_2 \cdot f \cdot 100}{E - \text{mg N}_2 \cdot F};$$

b) für Substanzen mit Eigenstickstoff:

$$\% \text{ CO} = \frac{(\text{mg N}_2 - \text{mg N}_2') \cdot f \cdot 100}{E - (\text{mg N}_2 - \text{mg N}_2') \cdot F}.$$

$E$  = mg Hydrazon,

$\text{mg N}_2$  = Stickstoffgehalt des Hydrazons,

$\text{mg N}_2'$  = Stickstoffgehalt der ursprünglichen Substanz.

Faktoren:

a) für Phenylhydrazin:

$$f = 0,9998 \quad \log f = 99990 \quad F = 3,217 \quad \log F = 50740,$$

b) für p-Nitrophenylhydrazin:

$$f = 0,6666 \quad \log f = 82385 \quad F = 3,216 \quad \log F = 50730,$$

c) für 2,4-Dinitrophenylhydrazin:

$$f = 0,4999 \quad \log f = 69889 \quad F = 3,215 \quad \log F = 50719.$$

#### Zusammenfassung.

Es wird eine Carbonylgruppenbestimmung beschrieben, wonach die zu untersuchende Substanz mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bzw. mit 4-Nitrophenylhydrazin oder auch mit 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin zu den entsprechenden Hydrazonen kondensiert wird. Das nicht zur Hydrazonbildung verbrauchte Nitrophenylhydrazin wird mit Titantrichlorid reduziert und das überschüssige Titantrichlorid mit Eisen-III-Ammoniumsulfat maßanalytisch erfaßt.

Im Falle als die quantitative Umsetzung zum Hydrazon nicht gelingt, läßt sich durch die Stickstoffbestimmung im analysenrein dargestellten Hydrazon die Zahl der Carbonylgruppen berechnen.

### Summary.

A description of a carbonyl group determination is given. In this the material being studied is condensed to the corresponding hydrazones by means of 2,4-dinitrophenylhydrazine or 4-nitrophenylhydrazine or of 2,4,6-trinitrophenylhydrazine. The unconsumed nitrophenylhydrazine is reduced with titanous chloride and the excess of the latter is determined volumetrically by ferric ammonium sulfate.

In case the quantitative transformation is not successful, the number of carbonyl groups can be calculated from the nitrogen content of the pure hydrazone that has been prepared by the given procedure.

### Résumé.

On décrit un dosage du groupement carbonyle d'après lequel la substance expérimentée est condensée avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine ou la nitro-4 phénylhydrazine ou avec la trinitro-2,4,6 phénylhydrazine en les hydrazones correspondantes. La nitro-phénylhydrazine non utilisée pour la formation d'hydrazone est réduite par le trichlorure de titane et l'excès de ce dernier est évalué volumétriquement par l'alun ferrique ammoniacal. Dans le cas où la transformation quantitative en hydrazone n'a pas lieu, on calcule le nombre de groupements carbonyles par dosage d'azote dans l'hydrazone préparée à l'état de pureté pour l'analyse.

### Literatur.

- <sup>1</sup> *J. Hanus*, Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **3**, 531 (1900).
- <sup>2</sup> *E. Simon* und *C. Neuberg*, Biochem. Z. **232**, 479 (1931).
- <sup>3</sup> *C. Torres* und *S. Brosa*, An. soc. españ. física quím. **31**, 34 (1931).
- <sup>4</sup> *R. E. Houghton*, Amer. J. Pharmac. **106**, 62 (1934).
- <sup>5</sup> *H. A. Iddles* und *C. E. Jackson*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 454 (1934).
- <sup>6</sup> *O. Fernandez*, *L. Socias* und *C. Torres*, An. soc. españ. física quím. **30**, 37 (1932).
- <sup>7</sup> *H. A. Iddles*, *A. W. Low*, *B. D. Rosen* und *R. T. Hart*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 102 (1939).
- <sup>8</sup> *G. W. Perkins* und *M. W. Edwards*, Amer. J. Pharmac. **107**, 208 (1935).
- <sup>9</sup> *H. B. Hughes*, J. Biol. Chem. **140**, 21 (1941).
- <sup>10</sup> *F. P. Clift* und *R. Percival*, Biochemic. J. **26**, 1788 (1932).
- <sup>11</sup> *G. Romeo* und *E. D'Amico*, Ann. chim. applicata **15**, 320 (1925).
- <sup>12</sup> *E. v. Meyer*, J. prakt. Chem. (2) **36**, 115 (1887).
- <sup>13</sup> *H. Strache*, Mh. Chem. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892); **13**, 316 (1892); **14**, 270 (1893).
- <sup>14</sup> *E. Riegler*, Z. analyt. Chem. **40**, 94 (1901).
- <sup>15</sup> *W. Smith jun.*, Chem. News **93**, 83 (1906).
- <sup>16</sup> *W. G. Ellis*, J. Chem. Soc. London **128**, 844 (1927).
- <sup>17</sup> *F. v. Falkenhausen*, Z. analyt. Chem. **99**, 241 (1934).
- <sup>18</sup> *W. Schöniger* und *H. Lieb*, Mikrochem. **38**, 165 (1951).
- <sup>19</sup> *E. G. R. Ardagh* und *J. G. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2983 (1925).

446 Schöniger, Lieb und Gassner: Mikrobestimmung von Carbonylgruppen.

- <sup>20</sup> *A. E. Light*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 42 (1942).  
<sup>21</sup> *P. Petrenko-Kritschenko* und *S. Lordkipanidze*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1702 (1901).  
<sup>22</sup> *R. C. Stillmann* und *R. M. Reed*, Perfum. Essent. Oil Rec. **23**, 278 (1931).  
<sup>23</sup> *H. Schultes*, Angew. Chem. **47**, 258 (1934).  
<sup>24</sup> *D. M. Smith* und *J. Mitchell jun.*, Analyt. Chemistry **22**, 750 (1950).  
<sup>25</sup> *A. Eitel*, J. prakt. Chem. **159**, 292 (1942).  
<sup>26</sup> *A. Reclaire* und *R. Frank*, Perfum. Essent. Oil Rec. **29**, 212 (1937).  
<sup>27</sup> *L. Palfray* und *S. Tallard*, C. r. acad. sci., Paris **199**, 296 (1934).  
<sup>28</sup> *E. Diding* und *H. Hellberg*, Farmaceutisk Revy **47**, 109 (1948).  
<sup>29</sup> *W. M. D. Bryant* und *D. M. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 57 (1935).  
<sup>30</sup> *R. E. Meyer*, Dtsch. Parfüm-Ztg. **19**, 3 (1933).  
<sup>31</sup> *G. Gorbach*, Fette u. Seifen **52**, 405 (1950).  
<sup>32</sup> *P. Langlais* und *L. J. Bollinger*, Ind. parfumerie **2**, 251 (1947).  
<sup>33</sup> *E. W. Dean* und *D. D. Stark*, Ind. Eng. Chem. **12**, 486 (1920).  
<sup>34</sup> *J. Mitchell jun.*, *D. M. Smith* und *W. M. D. Bryant*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 573 (1941).  
<sup>35</sup> *G. B. L. Smith* und *T. G. Wheat*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 200 (1939).  
<sup>36</sup> *St. Veibel*, Bull. soc. chim. France (4) **41**, 1410 (1927).  
<sup>37</sup> *R. P. Hobson*, J. Chem. Soc. London **130**, 1384 (1929).  
<sup>38</sup> *W. Schöniger* und *H. Lieb*, Z. analyt. Chem. **134**, 188 (1951).