

Sonderabdruck aus Band XXXV, Heft 2-3, 1950, 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

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

## Zur Mikrobestimmung von Carbonylgruppen nach Strache-Falkenhausen.

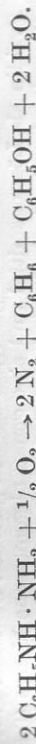
Von

H. Lieb und W. Schöniger.

(Unter Mitarbeit von E. Schiviz-Schivizhoffen.)

(Eingelangt am 6. Mai 1950.)

Zur Bestimmung der Carbonylgruppen in organischen Verbindungen gibt es keine allgemein anwendbare Methode und auch die verschiedenen, nur beschränkt anwendbaren Verfahren, die in der Literatur beschrieben sind, liefern meistens schwankende Ergebnisse. Von den Möglichkeiten, die Carbonylgruppe in Reaktion zu bringen, hat sich die Umsetzung mit Phenylhydrazin zu Hydrazone noch am besten bewährt. Das überschüssige Phenylhydrazin wird mit heißer Fehlingscher Lösung zersetzt und der freiwerdende Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt.



Die Hydrazone und Osazone werden durch Fehlingsche Lösung nicht angegriffen.

Nach diesem Prinzip hat H. Strache<sup>1,2,3</sup> eine quantitative Bestimmungsmethode mit 0,1 bis 0,5 g Einwaage ausgearbeitet. Da sie nicht voll befriedigte, wurde sie mehrfach modifiziert, u. a. wurde statt der Messung des Stickstoffvolumens das bei der Reaktion mit Fehlingscher Lösung ausgedehnte Cuprooxyd volumetrisch bestimmt und daraus die Menge des überschüssigen Phenylhydrazins bzw. der Gehalt an Carbonylgruppen berechnet<sup>4</sup>.

F. v. Falkenhausen<sup>5</sup> hat wohl als erster versucht, die Bestimmung von Carbonylgruppen nach dem Verfahren von Strache mikroanalytisch unter Anwendung von 5 bis 15 mg durchzuführen. Er benützte hierfür die Apparatur zur Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinoff-Flaschenträger<sup>6</sup> mit geringfügigen Abänderungen der Meßbürette und des Reaktionsgefäßes zur Messung des bei der Reaktion entstehenden

Stickstoffes. Die einzelnen Schritte der Methode hat er gesondert geprüft und festgestellt, daß sich Phenylhydrazin in Mengen von etwa  $10^{-4}$  Mol nach diesem Prinzip gut bestimmen läßt und daß die Fehlergrenze etwa 5% beträgt. Eine absolute Konstanz des Stickstoffvolumens konnte er bei seinen Versuchen nicht erreichen. *Falkenhausen* hat die Reaktion von Phenylhydrazin mit zahlreichen Carbonylverbindungen geprüft und gezeigt, daß die Umsetzung durchaus nicht bei allen Verbindungen quantitativ verläuft. Annähernd 100%ige Umsätze konnte er nur bei allen echten Aldehyden erreichen, bei Ketonen aber dann nicht, wenn die Atomgruppe in einem hydroaromatischen Ring oder zwischen zwei Benzolkernen steht (ausgenommen bei Fluorenol), ferner auch nicht bei den Zuckern. Von anderen Carbonylverbindungen war bereits bekannt, daß sie mit Phenylhydrazin teils sehr unvollkommen oder überhaupt nicht reagieren, wie z. B.  $\alpha$ -Diketone (Benzil, Benzoylacetone, Isatin) und Chinone.

Die von *Falkenhausen* mitgeteilten Resultate zeigen auch bei Verbindungen mit reaktionsfähiger Carbonylgruppe eine starke Streuung, die auf bisher nicht aufgedeckte Fehlerquellen hinweist. Daher begannen wir uns mit dieser mikroanalytischen Bestimmungsmethode zu beschäftigen.

Zunächst führten wir die Bestimmung genau nach der Arbeitsvorschrift *Falkenhausens* aus, die wir im folgenden auszugsweise beschreiben. Wir erhielten dabei ebenfalls stark streuende Analyseergebnisse:

Die zu untersuchende Substanz (5 bis 15 mg) wird in den einen Schenkel eines Zweischenkelröhrchens eingewogen. In den gleichen Schenkel gibt man 1 ml Pyridin als Lösungsmittel und eine genau abgemessene Menge (0,5 ml) einer Phenylhydrazinchlorhydratlösung bekannten Gehaltes (0,2 mol.). Man hängt das Röhrchen schräg mit dem leeren Schenkel nach oben in ein siedendes Wasserbad und läßt 15 Minuten reagieren. Nach dem Abkühlen gibt man in den freien Schenkel des Röhrchens *Fehlingsche* Lösung (3 ml) und zu der Phenylhydrazinlösung 0,2 ml Benzol. Benzol und Pyridin werden derart vermischt, daß die Inhalte der beiden Schenkel sich nicht vermengen. Das Röhrchen wird nun an den Kühler der Mikroapparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerewitinoff-Flaschen* mit einem Gummistopfen angeschlossen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Einströmlassen von Stickstoff wird die Apparatur vollkommen mit Stickstoff gefüllt. Dabei dürfen die Inhalte der beiden Schenkel sich noch nicht vermischen. Man setzt dann das Zweischenkelröhrchen in ein Deward-Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur und wartet bis zum Temperaturausgleich. Nach dem Einstellen der Nullmarke in der Bürette wird die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft und das Zweischenkelröhrchen in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach einer Minute mischt man die Inhalte der beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes durch Anschlagen des Röhrchens gegen die flache Hand so lange durch, als noch sichtbare Mengen Stickstoff entweichen. Unter kräftigem Schütteln wird noch 5 Minuten erhitzt. Dabei muß der Druck im

Apparat gleich dem Außendruck sein. Sodann wird das Heizbad entfernt, der Kühler, welcher während des Siedens angeschlossen war, entleert und das Reaktionsgefäß für 20 Minuten in Wasser von Zimmertemperatur wie vor der Reaktion gestellt. Nach 20 Minuten liest man das Volumen des enthaltenen Stickstoffes in der üblichen Weise ab. *Falkenhausen* schreibt nun: „Eine absolute Volumskonstanz wird nicht erreicht. Das Volumen nimmt ständig langsam ab (etwa 0,01 ml in 5 Minuten). Diese Erscheinung wird vielleicht außer durch kleine Temperatureinflüsse durch des Wiederinlösung-Gehens des Stickstoffes in der wäßrigen Lösung verursacht, vielleicht auch die Quellung der Gummiverbindungen durch die Benzol- und Pyridindämpfe eine Rolle.“ Aus der Menge der Substanz, der Menge des Phenylhydrazinchlorhydrates und dem gemessenen Volumen Stickstoff wird der Prozentgehalt bzw. die Anzahl an Carboxylgruppen berechnet.

Wir bedienten uns bei unseren Versuchen einer Apparatur, die geringfügige Abänderungen gegenüber der von *Falkenhausen* aufwies. Zur Messung des Gasvolumens benützten wir die von *A. Soltyś*<sup>7</sup> für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes angegebene Meßbürette, bei der am unteren Ende eine Erweiterung angebracht war. Bei der nach obiger Vorschrift durchgeführten Leerwertbestimmung erhielten wir den gleichen mittleren positiven Fehler von 0,34 ml Stickstoff. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a) Trotz sorgfältigster Reinigung der Pipette, mit welcher die Phenylhydrazinchlorhydratlösung in das Zweischenkelröhrchen gegeben wurde, blieben stets wahrnehmbare, nicht kontrollierbare Mengen der Lösung in der Pipette zurück, die dadurch der Bestimmung verlorengingen. Diese Fehlerquelle konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß das kristallisierte Phenylhydrazinhydrochlorid direkt eingewogen und bei der Untersuchung von Substanzen diese mit einem zweiten Wägestäbchen zugewogen wurden.

b) Beim Erhitzen des Zweischenkelröhrchens im siedenden Wasserbad gelangte mit dem Siedering in den meisten Fällen eine geringe Menge von Phenylhydrazin in den noch leeren Schenkel und reagierte dort schon unmittelbar nach Zugabe der *Fehlingschen* Lösung. Dadurch ging ein Teil des zu messenden Stickstoffes verloren. Um die hierdurch entstehenden Verluste zu vermeiden, wurde das in den leeren Schenkel überdestillierte Phenylhydrazin mit höchstens 0,5 ml Wasser zurückgespült.

Durch diese Abänderung konnte der mittlere Blindwert bei zehn Bestimmungen auf 0,01 ml Stickstoff vermindert werden, wodurch sich eine Blindwertbestimmung erübrigt.

Die Bestimmung des Carbonylgehaltes wurde genau so vorgenommen, wie die von uns abgeänderte Leerwertbestimmung. Nur wurde zur eingewogenen Menge von Phenylhydrazinchlorhydrat die mit dem Wägestäbchen eingewogene Substanz und dann erst 0,5 ml Wasser und 1 ml Pyridin zugegeben. Wir führten eine Reihe von Bestimmungen in



*Vanillin* und *Benzoin* durch, weil diese von *Falkenhausen* als mit Phenylhydrazin besonders leicht reagierend angegeben werden.

*Vanillin* (CO ber. 18,3%).

% CO gef. ( <i>v. Falkenhausen</i> ):	% CO gef. (eigene Werte):
15,6	15,7
18,9	17,1
19,0	17,9
16,6	18,4
	16,2

*Benzoin* (CO ber. 13,2%).

% CO gef. ( <i>v. Falkenhausen</i> ):	% CO gef. (eigene Werte):
10,2	9,6
10,9	12,0
10,6	9,5
	10,6
	8,9
	12,3

Die von uns ermittelten Zahlen stimmen im Mittel mit den von *Falkenhausen* nach Abzug des Leerwertes ermittelten überein. Ein Stickstoffverlust von  $-0,34$  ml pro  $0,5$  ml  $0,2$  mol. Phenylhydrazinhydrochloridlösung, wie ihn *Falkenhausen* feststellte, bedeutet für das Analyseergebnis eine Erhöhung des Carbonylwertes; denn je weniger nicht umgesetztes Phenylhydrazin nach der Reaktion zurückbleibt, desto höher errechnet sich der Carbonylgehalt. Diesen Fehler muß *Falkenhausen* durch eine Leerwertbestimmung ausschalten.

Da die Zersetzung des Phenylhydrazins mit Hilfe von heißer *Fehling'scher* Lösung quantitativ verlief, liegt der Fehler der Methode darin, daß die Umsetzung der Carbonylverbindungen zu Phenylhydrazonen oft nicht quantitativ und die Reaktion bei ein und derselben Substanz auch unter anscheinend ganz gleich gewählten Bedingungen nicht gleichmäßig verläuft. Demnach ist die Mikromethode nach *Falkenhausen* auch nach Ausschaltung der von uns aufgedeckten Fehlerquelle nur in beschränktem Ausmaße zur Bestimmung von Carbonylgruppen anwendbar. Die Ergebnisse gestatten aber in einer Reihe von Fällen die Feststellung, ob in einer Verbindung eine oder zwei Carbonylgruppen enthalten sind.

Statt den bei der Umsetzung des Phenylhydrazins mit *Fehling'scher* Lösung entbundenen Stickstoff zu messen, besteht auch die Möglichkeit, aus der Menge des unverbrauchten Kupfersulfats die Menge des nicht in Reaktion getretenen Phenylhydrazins zu bestimmen und damit indirekt die Carbonylzahl zu berechnen. Die von uns in dieser Richtung durchgeführten Versuche ergaben, daß sich auch auf diesem Wege das nicht verbrauchte Phenylhydrazin quantitativ bestimmen läßt. Die Titration des zweiwertigen Kupfers erfolgte nach Abtrennung der Kupferoxyduls mit  $n/50$  Natriumthiosulfatlösung. Die Ergebnisse waren nicht befriedigend. Die bei Benzoin erhaltenen Werte lagen durchschnittlich um 3% zu tief und zeigten überdies starke Streuung. Die Hauptfehlerquelle liegt auch hier in der nicht quantitativ verlaufenden Umsetzung zu Hydrazon.

### Zusammenfassung.

Es wurde die von *F. v. Falkenhausen* ausgearbeitete Mikromethode zur Bestimmung von Carbonylgruppen nach dem Prinzip von *H. Strache* überprüft und eine Fehlerquelle aufgedeckt. Diese wurde dadurch ausgeschlossen, daß statt einer wäßrigen Lösung festes Phenylhydrazinchlorhydrat eingewogen wurde. Trotzdem konnten bei Vanillin und Benzoin keine besseren Resultate erhalten werden. Offenbar verläuft die Phenylhydrazonbildung nicht quantitativ und auch nicht gleichmäßig. Für die Bestimmung der Zahl der Carbonylgruppen ist die Methode bei leicht reagierenden Verbindungen geeignet.

### Summary.

A critical study was made of the micromethod worked out by *F. v. Falkenhausen* for the determination of carbonyl groups by the principle of *H. Strache* and a source of error was discovered. This was eliminated by adding a weighed portion of solid phenylhydrazine hydrochloride instead of an aqueous solution. Nevertheless, no improved results could be obtained for benzoin and vanillin. Obviously, the formation of the phenylhydrazone does not proceed quantitatively or uniformly. The method is suitable for determining the number of carbonyl groups in compounds which react readily.

### Résumé.

Nous avons contrôlé la microméthode de *F. v. Falkenhausen* pour doser les groupes carbonyles, d'après le principe de *H. Strache* et y avons découvert une cause d'erreur. Celle-ci fut éliminée du fait qu'on a fait une prise de chlorhydrate de phénylhydrazine solide au lieu d'une solution aqueuse. Malgré cela, on n'a pas pu obtenir de meilleurs résultats avec le vanillal et le benzoïne. La formation de phénylhydrazone ne s'effectue évidemment pas d'une manière quantitative et reproductible. La méthode convient pour déterminer le nombre de groupements carbonyles chez les corps facilement réactifs.

### Literatur.

- H. Strache*, Monatsh. Chem. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892); Z. analyt. Chem. **31**, 573, 576 (1892).
- R. Benedikt* und *H. Strache*, Monatsh. Chem. **14**, 270 (1893); Z. analyt. Chem. **38**, 105 (1894).
- H. Strache* und *A. Brandl*, Brennstoffchemie **7**, 341 (1926); Z. analyt. Chem. **72**, 74 (1927); Z. Untere. Lebensmittel **55**, 50 (1928); Z. analyt. Chem. **81**, 340 (1930).
- S. McLean*, J. Biol. Chem. **7**, 611 (1913).
- F. Frh. v. Falkenhausen*, Z. analyt. Chem. **99**, 241 (1934).
- B. Flaschenräger*, Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925).
- A. Soltsy*, Mikrochem. **20**, 107 (1936).