

## STICKSTOFF-BESTIMMUNG VON DIAZOKÖRPERN.

Von

HUBERT ROTH.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für med. Forschung, Institut für  
Chemie, Heidelberg,

(Eingelangt am 3. Oktober 1936.)

Bei der Ausarbeitung eines neuen Verfahrens zur Überführung von Carbonsäuren in Aldehyde<sup>1</sup> war es nötig, die als Zwischenprodukte auftretenden Diazoketone  $R\text{-CO-CHN}_2$  zu analysieren. Wurde der Stickstoff nach der Mikro-DUMAS-Methode in üblicher Weise<sup>2</sup> bestimmt, so lagen z. B. beim Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure  $\text{N}_2\text{HC-CO-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CO-CHN}_2$  die Stickstoffwerte 1—5% unter der Theorie. In Tabelle 1 sind noch weitere Diazoketone angeführt, an denen gleiche Beobachtungen gemacht wurden. Da die Diazoketone beim Einwirken von Mineralsäuren den Stickstoff sofort abgeben<sup>3</sup>, kann auch die KJELDAHL-Methode nicht herangezogen werden. Ein Versuch mit dem Bis-diazoketon der Korksäure  $\text{N}_2\text{HC-CO-(CH}_2)_6\text{-CO-CHN}_2$  zeigte, daß der Stickstoff beim KJELDAHL-Aufschluß, auch mit Jodwasserstoffsäure nach A. FRIEDRICH, quantitativ abgespalten wird, sodaß man keine Spur von Ammoniak erhielt.

Es war zu vermuten, daß ein Teil des Stickstoffs schon beim

<sup>1</sup> CH. GRUNDMANN, A. 524, 31 (1936).

<sup>2</sup> PREGI-ROTH, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl., Springer, Berlin 1935.

<sup>3</sup> Vgl. F. ARNDT, B. EISTERT u. W. PARTALE, B. 60, 1364 (1927) und H. STAUDINGER u. CH. MÄCHLING, B. 49, 1973 (1916).

Tabelle 1.  
*Analysen der mit Kupferoxyd gemischten Substanzen.*

Nr.	Substanz	Mol.-Gew.	mg Subst.	p	t <sup>0</sup>	v	Ber. N	Gef. N
1	Bis-diazoketon der	192,06	2,016	753	23	0,419	29,16	23,74
2	Dihydro-muconsäure		1,986	751	22	0,424		24,80
3			1,902	757	20	0,458		27,94
4			2,535	758	23	0,228		10,35*
5	Bis-diazoketon der Dibrom-bernsteinsäure	323,8	3,621	749	20	0,521	17,30	16,52
6	Bis-diazoketon der Korksäure	222,1	1,768	746	21	0,368	25,22	23,72
7	Diazoketon der Elaidinsäure	308,3	4,114	742	19	0,319	9,09	8,87
8	Diazoketon der Stearinsäure	306,3	4,035	744	21	0,300	9,14	8,45

\* 15 Minuten im Mischröhrchen mit Kupferoxyd geschüttelt.

Schütteln der Substanz mit Kupferoxyd im Mischröhrchen katalytisch abgespalten wird und daß die nach DUMAS erhaltenen Werte mit zunehmender Dauer des Schüttelns abnehmen werden. Dies ist tatsächlich der Fall. Schüttelt man z. B. das Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure 15 Minuten lang mit Kupferoxyd im Mischröhrchen und verbrennt es dann sogleich nach DUMAS, so wird nur etwa  $\frac{1}{3}$  des berechneten Stickstoffs gefunden (Tabelle 1, Nr. 4). In einem Kontrollversuch wurde die gleiche Substanz in einem WARBURG-Manometer mit Kupferoxyd bei 25<sup>0</sup> geschüttelt; nach 15 Minuten waren etwa  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffs entwickelt, was genau dem Verlust bei der DUMAS-Bestimmung entsprach; nach 55 Minuten war die Stickstoffabspaltung vollständig.

Diese Beobachtung veranlaßte uns, noch weitere Metalle und Metallverbindungen auf ihre Fähigkeit, den Stickstoff aus Diazoketonen katalytisch abzuspalten, zu prüfen (Tabelle 2). Bei sämtlichen Versuchen wurde das Diazoketon (1—3 mg) mit einer größeren Menge (5—12 g) Substanz im Thermostaten bei 25<sup>0</sup> geschüttelt und die Stickstoffentwicklung manometrisch gemessen.

Wie aus Tabelle 2 und den Abbildungen 1—2 zu ersehen ist, wird das Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure auch durch Silberpulver (Silber gefällt für zahnärztliche Zwecke, Schering-

Kahlbaum) und Kaliumbisulfat (wasserfrei, fein gepulvert) katalytisch zersetzt, nicht aber durch metallisches Kupfer (frisch reduziert, gepulvert), Kupfersulfat (wasserfrei), Silberoxyd (scharf getrocknet), metallisches Zinn (geraspelt), Platinmohr und Kaliumsulfat (wasserfrei)<sup>4</sup>. Überraschenderweise wird aus dem Diazoketon der Stearinsäure der Stickstoff auch durch metallisches Kupfer abgespalten.

Tabelle 2.

*Stickstoffentwicklung der Diazoketone beim Schütteln mit CuO u. a.*

Substanz	Schüttelsubstanz									
	Cu	CuO	CuSO <sub>4</sub>	Ag	Ag <sub>2</sub> O	Sn	SnO <sub>2</sub>	Pt	KHSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-
Diazoketon der Stearinsäure	+	+								

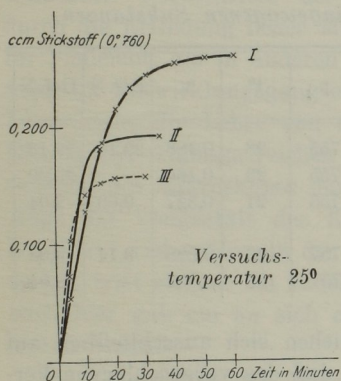


Abb. 1.

- I. 0,974 mg Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure mit CuO.  
 II. 2,885 mg Diazoketon der Stearinsäure mit CuO.  
 III. 2,435 mg Diazoketon der Stearinsäure mit Cu.

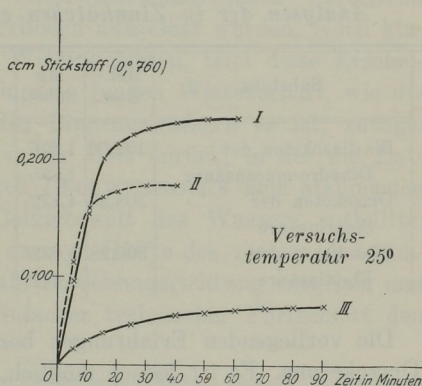


Abb. 2.

- I. 1,052 mg Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure mit Ag.  
 II. 1,033 mg Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure mit KHSO<sub>4</sub>.  
 III. 0,935 mg Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure mit SnO<sub>2</sub>.

<sup>4</sup> Über das Verhalten der Diazoketone in wässrigen, alkoholischen und ammoniakalischen Lösungen gegen Metalle vgl. F. ARNDT u. B. EISTERT, B. 68, 200 (1935).

Es gelingt nun, den Stickstoff von Diazoketonen nach DUMAS exakt zu bestimmen, wenn man die Substanzen bis zum Beginn der Verbrennung vor jeder Berührung mit dem Kupferoxyd schützt. Hierzu wird die Substanz in ein Hütchen aus reinem Zinn<sup>5</sup> eingewogen. Hat man das Hütchen geschlossen, so rollt man es zu einer festen Kugel zusammen, um eingeschlossene Luft zu vertreiben. Das Rohr wird in gleicher Weise wie zur Verbrennung von sirupösen Substanzen mit grobem und feinem Kupferoxyd gefüllt<sup>6</sup>, die Stanniolkugel eingebracht und mit feinem Kupferoxyd in einer Länge von 40—50 mm überschichtet. Die Analyse wird im übrigen wie sonst durchgeführt, nur hat man, sobald die Zersetzung der Substanz beginnt, sehr vorsichtig zu verbrennen, da ja alle Substanz an einer Stelle liegt.

Die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3.

*Analysen der in Zinnhütchen eingewogenen Substanzen.*

Substanz	Mol.-Gew.	mg Subst.	p	t°	v	Ber. N	Gef. N
Bis-diazoketon der Dihydro-muconsäure	192,06	1,916	755	23	0,488	29,16	29,18
		1,835	755	23	0,466		29,09
Diazoketon der Stearinsäure	308,28	4,172	755	21	0,327	9,09	9,04
Diazoketon der Elaidinsäure	306,28	5,038	757	23	0,398	9,14	9,08
		4,472	757	23	0,352		9,04

Die vorliegenden Erfahrungen beziehen sich ausschließlich auf Diazoketone. Es ist jedoch möglich, daß das vorgeschlagene Verfahren sich noch bei andersartigen Diazo-Verbindungen, die zur Abspaltung von elementarem Stickstoff neigen, bewähren wird.

Herrn H. W. RZEPPA danke ich für die Ausführung der manometrischen Messungen.

<sup>5</sup> Wie zur Methoxyl-Bestimmung, PREGL-ROTH, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 216.

<sup>6</sup> PREGL-ROTH, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 99.