

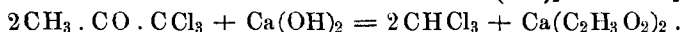
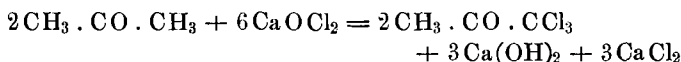


bedienen können. Entstehung von Jodoform deutet auf Verunreinigung (Aceton, Aethylalkohol) hin. G. Krämer<sup>1)</sup> hat ein auf obige Reaction beruhendes Verfahren ausgearbeitet, nach welchem der zu untersuchende Methylalkohol in einem Mischcylinder mit Natron- und Jodlösung geschüttelt und das gebildete Jodoform mit Aether ausgezogen wird. Eine aliquote Menge des angewandten Aethers wird auf einem tarirten Uhrglase verdampft und der Rückstand gewogen. Aus der gefundenen Menge Jodoform berechnet er den Acetongehalt.

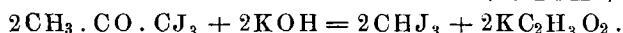
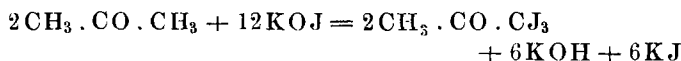
Abgesehen davon, dass eine gewichtsanalytische Bestimmung für den technischen Chemiker viel zu zeitraubend und das Arbeiten mit Aether auch ziemlich mühsam ist, erhält man bei schwach acetonhaltigen Methylalkohol etwas zu hohe Zahlen, was nach Krämer auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die ätherische Lösung Spuren von Jodiden enthält, die als Jodoform mit zur Wägung kommen.

Es ist mir gelungen, ein titrimetrisches Verfahren auszuarbeiten, welches an Einfachheit und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Nach den Untersuchungen von Orndorff und Jessel<sup>2)</sup> entstehen bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton: Chloroform, Calciumhydroxyd, Chlorcalcium und Calciumacetat. Nach ihrer Auffassung bildet sich zuerst Trichloraceton, welches dann mit Calciumhydroxyd Chloroform und essigsäures Calcium bildet:



Bei der Zersetzung des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung wirkt das unterjodigsaure Kalium ebenfalls in der Weise, dass zwölf Moleküle desselben, aus zwei Molekülen Aceton, zwei Moleküle Jodoform bilden:



Das überschüssige Jod befindet sich als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium in Lösung:

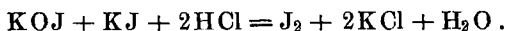


Giebt man nun eine bestimmte Menge Jod in die alkalische Lösung des zu untersuchenden Methylalkohols, so werden zwölf Moleküle unterjodigsaures Kalium zwei Moleküle Aceton zersetzen, demgemäss drei Moleküle Jod für ein Molekül Aceton nöthig sein. Säuert man nach vollkommener Zersetzung des Acetons das zu unter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1000.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 1880, 10, 363.

suchende Gemisch an, so wird das überschüssige Jod, welches als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium sich befindet, in Freiheit gesetzt:



Das freigewordene Jod kann nun mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titriert werden. Aus der Differenz erfährt man die zur Jodoformbildung nöthige Menge Jod, beziehungsweise die im Alkohol enthaltene Menge Aceton.

Zur Ausführung der Analyse sind nöthig:

- I.  $\frac{1}{5}$  norm. Jodlösung.
- II.  $\frac{1}{10}$  norm Natriumthiosulfat.
- III. Salzsäure von spec. Gew. 1.025.
- IV. Kalilauge (56 g Kaliumhydroxyd gelöst in 1 L Wasser).
- V. Eine Flasche, mit gut eingeschlifftem Glasstöpsel, von 250 ccm Inhalt.
- VI. Eine in Hundertel oder in Zehntel eingetheilte 1 ccm Pipette.
- VII. Stärkelösung.

Da das käufliche Kaliumhydroxyd fast stets Nitrite enthält, müssen vor Beginn der Analyse 20 ccm der Kalilauge (56 g Kaliumhydroxyd im Liter) mit 1—2 dg Jodkalium versetzt werden; nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird das freigewordene Jod, unter Zugabe von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$  norm. Natriumthiosulfat titriert. Die verbrauchte Menge wird von der, bei der Analyse angewandten Anzahl Cubikcentimeter Natriumthiosulfat in Abzug gebracht.

#### Ausführung der Analyse.

Man bringt 20 ccm oder bei Methylalkoholen von höherem Acetongehalt 30 ccm Kalilauge (aber stets genau gemessen) und 1—2 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols<sup>1)</sup> in die Stöpselflasche und schüttelt tüchtig um. Hernach lässt man aus einer Bürette eine bestimmte Menge Jod (20—30 ccm) hinzutropfen und schüttelt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Minute bis die Lösung klar erscheint, dann säuert man mit Salzsäure (1.025) an<sup>2)</sup>, lässt  $\frac{1}{10}$  norm. Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück.

Die Berechnung der Analyse wird in folgender Weise vorgenommen:

<sup>1)</sup> Bei der Untersuchung von reiner Handelswaare können auch 10 bis 15 ccm Methylalkohol zur Analyse verwendet werden.

<sup>2)</sup> Man giebt eine eben solche Anzahl Cubikcentimeter Salzsäure, wie man Kalilauge angewendet hat.

Ein Molekül Aceton (58) braucht drei Moleküle Jod (762) um ein Molekül Jodoform zu bilden:

$$762 : 58 = m : y$$

$m$  = gefundene Menge Jod  
 $y$  = entsprechende Menge Aceton

$$y = m \cdot \frac{58}{762} = . 0.07612.$$

Sind bei der Analyse  $n$  ccm Methylalkohol angewandt worden, dann enthalten 100 ccm Methylalkohol  $\chi$  g Aceton:

$$n : m \cdot 0.07612 = 100 : \chi$$

$$\chi = \frac{m}{n} \cdot 7.612.$$

Da gewöhnlich  $n = 1$  ist, findet man das Gewicht Aceton in 100 ccm Alkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7.612 multiplicirt:

$$\chi_1 = m \cdot 7.612.$$

Bei Anwendung von  $\frac{1}{5}$  norm. Jodlösung enthält 1 ccm Lösung 0.0245 g Jod, wir können demgemäss  $\chi_1$  für 1 ccm Jodlösung berechnen:

$$\chi_1 = 0.0254 \times 7.612 = 0.1933448 \text{ Aceton,}$$

$\chi_1$  ist gleich der Gewichtsmenge Aceton in 100 ccm Methylalkohol, die 1 ccm einer  $\frac{1}{5}$  norm. Jodlösung zu zersetzen im Stande ist, falls 1 ccm Methylalkohol zur Analyse verwendet wurde. Sind  $r$  ccm Jod verbraucht worden, dann ist:

$$\chi = \frac{r \cdot \chi_1}{n}.$$

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, habe ich gewogene Mengen chemisch reines Aceton (aus Bisulfit) mit chemisch reinem Methylalkohol (aus Oxalat) auf 100 ccm verdünnt und auf diese Weise Lösungen dargestellt, die 0.2—2 pCt. Aceton enthielten. Ferner habe ich Aceton in wässriger Lösung und auch einige Handelsmethylalkohole untersucht.

#### Beleganalysen:

I. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 37 ccm Natriumthiosulfat <sup>1)</sup>).

II. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 37.1 ccm Natriumthiosulfat.

III. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 37.00 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 37.15 ccm Natriumthiosulfat.

<sup>1)</sup> 1 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0.5138 ccm Jodlösung = 0.01255 g Jod.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 2.05	2.04	2.03	2.04	2.03 pCt.
I. 1 ccm des Gemisches mit 21 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 25.16 ccm Natriumthiosulfat.				
II. 1 ccm des Gemisches mit 22 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 27.7 ccm Natriumthiosulfat.				
III. 1.28 ccm des Gemisches mit 24.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 27.5 ccm Natriumthiosulfat.				
IV. 1.50 ccm des Gemisches mit 23 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 22 ccm Natriumthiosulfat.				

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 1.48	1.45	1.44	1.44	1.44 pCt.
I. 1.67 ccm Gemisch mit 22.1 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 25.5 ccm Natriumthiosulfat.				
II. 1.14 ccm Gemisch mit 19.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 25 ccm Natriumthiosulfat.				
III. 1 ccm Gemisch mit 21 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 30 ccm Natriumthiosulfat.				
IV. 1 ccm Gemisch mit 20.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 28 ccm Natriumthiosulfat.				

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	VI.
Aceton 1.07	1.00	1.03	1.03	1.07 pCt.
I. 1.2 ccm Gemisch mit 25.75 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 39 ccm Natriumthiosulfat.				
II. 1 ccm Gemisch mit 20.25 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 30.5 ccm Natriumthiosulfat.				
III. 1 ccm Gemisch mit 20.7 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 31.5 ccm Natriumthiosulfat.				
IV. 1.6 ccm Gemisch mit 25.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 34 ccm Natriumthiosulfat.				
V. 1.4 ccm Gemisch mit 30.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 46 ccm Natriumthiosulfat.				

Berechnet	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Aceton 0.89	0.88	0.85	0.84	0.89	0.88 pCt.
I. 1 ccm des Gemisches mit 16.1 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 24 ccm Natriumthiosulfat.					
II. 1 ccm des Gemisches mit 15.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 22.4 ccm Natriumthiosulfat.					
III. 1.6 ccm des Gemisches mit 22.5 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 31.5 ccm Natriumthiosulfat.					
IV. 1.4 ccm des Gemisches mit 15.8 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 20.10 ccm Natriumthiosulfat.					

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 0.72	0.70	0.70	0.70	0.70 pCt.

I. 1 ccm Gemisch mit 11.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 17 ccm Natriumthiosulfat.

II. 1,4 ccm Gemisch mit 18.85 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 30.1 ccm Natriumthiosulfat.

III. 1.6 ccm Gemisch mit 20.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 32.5 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 1.72 ccm Gemisch mit 16.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 24.1 ccm Natriumthiosulfat.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 0.46	0.46	0.45	0.45	0.45 pCt.

I. 1 ccm Gemisch mit 9 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 15.2 ccm Natriumthiosulfat.

II. 1.95 ccm Gemisch mit 8.8 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 12.10 ccm Natriumthiosulfat.

III. 1.98 ccm Gemisch mit 10.8 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 15.7 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 3 ccm Gemisch mit 17.9 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 27.5 ccm Natriumthiosulfat.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 0.26	0.22	0.24	0.26	0.23 pCt.

#### Aceton aus wässriger Lösung.

I. 1 ccm der wässrigen Lösung mit 21 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 20.7 ccm Natriumthiosulfat.

II. 1 ccm der wässrigen Lösung mit 20.1 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 18.7 ccm Natriumthiosulfat.

III. 0.91 ccm der wässrigen Lösung mit 18.9 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 18.5 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 1 ccm der wässrigen Lösung mit 16.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 12.1 ccm Natriumthiosulfat.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 1.95	1.93	1.95	1.92	1.93 pCt.

#### Handels-Methylalkohole.

I. 3 ccm Methylalkohol mit 6.7 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 8.9 ccm Natriumthiosulfat.

II. 4 ccm Methylalkohol mit 5.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 5.8 ccm Natriumthiosulfat.

III. 5 ccm Methylalkohol mit 26.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 44.1 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 6 ccm Methylalkohol mit 25.25 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 41.4 ccm Natriumthiosulfat.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton	0.131	0.121	0.133	0.123 pCt.
(Handelsproduct purissimum.)				

I. 10 ccm Methylalkohol mit 6 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 5.3 ccm Natriumthiosulfat.

II. 8 ccm Methylalkohol mit 6.6 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 7.2 ccm Natriumthiosulfat.

III. 14 ccm Methylalkohol mit 8.2 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 7.1 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 11 ccm Methylalkohol mit 8.5 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 9.2 ccm Natriumthiosulfat.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton	0.060	0.067	0.060	0.063 pCt.

Aachen, den 26. November 1888.

### 620. C. Liebermann: Ueber Cinnamylcocaïn.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Nov. 1888).

Im Anschluss an die von Giesel und mir<sup>1)</sup> bewerkstelligte Ueberführung des Ecgonins in Benzoylcegonin, habe ich jetzt auch andere Acylirungen<sup>2)</sup> und speciell die Einführung des Cinnamyls in Ecgonin vorgenommen.

Zur Gewinnung des erforderlichen Zimmtsäureanhydrids wurde Cinnamylchlorid in der Weise dargestellt, dass Zimmtsäure mit wenig überschüssigem Phosphortrichlorid (gleiche Gewichte) zum dünnen Brei angerieben und ca. 1½ Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Das überschüssige Phosphortrichlorid wurde im luftverdünnten Raum zunächst abdestillirt, und dann im möglichsten Vacuum auch das Cinnamylchlorid überdestillirt. Dasselbe ging unter 25 mm Druck bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3196.

<sup>2)</sup> Für die Einführung von Säureradikalen fehlt es bisher an einer allgemeinen Bezeichnung, wie sie für die Einführung von Alkoholradikalen in dem sehr bequemen Ausdruck »Alkyliren« im Gebrauch ist. Der Ausdruck »Acyliren« (wobei »Acyl« = »Säureradikal«) scheint mir hierfür recht geeignet.