

56. C. A. Lobry de Bruyn: Ueber Methyl- und Aethylalkohol.

(Eingegangen am 3. Februar.)

In einer im *Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas* erschienenen Abhandlung¹⁾ über Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel, welche auszugsweise unlängst in der *Z. f. physik. Ch.*²⁾ aufgenommen ist, habe ich gezeigt, welche öfters bedeutenden Unterschiede die zwei genannten Flüssigkeiten als Lösungsmittel aufweisen. Da einige dieser Unterschiede im Verhalten der zwei Alkohole ein gewisses Interesse für die tägliche Laboratoriumspraxis bieten und vielfach die Anwendung des Methylalkohols, statt des bis jetzt fast ausschliesslich benutzten gewöhnlichen Alkohols empfohlen werden kann, so erlaube ich mir im Nachfolgenden auf einige dieser Fälle (und gleichzeitig auf einige andere Unterschiede im Verhalten) besonders die Aufmerksamkeit meiner Fachgenossen zu lenken. Betreffs der Einzelheiten sei auf die Originalabhandlung hingewiesen³⁾.

Gasförmiges Ammoniak löst sich in Methylalkohol in höherem Grade als in Aethylalkohol. So enthält eine gesättigte Lösung in der ersten Flüssigkeit, z. B. bei 0°, 29.3 pCt., bei 17° 20.8 pCt., in der zweiten resp. 19.7 pCt. und 12.6 pCt. Es wird also vielfach einen gewissen Vortheil bieten, methylalkoholisches Ammoniak statt äthylalkoholischem zu benutzen. Solches gilt auch von Salzen, welche man in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen wünscht, z. B. Cyankalium⁴⁾ (für M. $n = 4.9$, für Ae. $n = 0.875$), Jodkalium (für M. $n = 16.5$, für Ae. $n = 1.75$), Quecksilbercyanid (für M. $n = 44.2$, für Ae. $n = 10.1$). Braucht man eine wasserfreie Lösung von salzsaurem oder von freiem Hydroxylamin (aus $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und Natriumalkylat) so ist M. dem Ae. vorzuziehen, da die Löslichkeit dieses Chlorhydrats für M. bedeutend grösser ist ($n = 16.4$) als für Ae. ($n = 4.4$).

Die Löslichkeit von Natrium in M. (oder besser von Natriummethylat ist erheblich grösser als jene von Natriumäthylat in Ae.; man kann mit M. bequem Lösungen bekommen, welche $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ g Na im Cubikcentimeter enthalten. Es bieten die methylalkoholischen Lösungen

1) *Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas* 11, 112—157.

2) *Z. f. physik. Chem.* 10, 782.

3) Es sind die beiden Alkohole nur ausnahmsweise einer systematischen, vergleichenden Untersuchung unterzogen worden, besonders weil mit dem Methylalkohol, nach dem Erscheinen der klassischen Abhandlung von Dumas und Péligot im Jahre 1835, relativ wenig gearbeitet worden ist. Man hat vielfach stillschweigend eine Identität der Eigenschaften dieser zwei Körper angenommen in Fällen, wo bedeutende Unterschiede vorliegen.

4) M. = absol. Methylalkohol, Ae. = absol. Aethylalkohol, n = Theile auf 100 Th. Lösungsmittel.

(auch die sehr concentrirten) über die äthylalkoholischen den grossen Vortheil, dass sie sich an der Luft nicht bräunen¹⁾. Eine sehr concentrirte Lösung, während sechs Monaten dem freien Zutritt von trockner, kohlenstofffreier Luft ausgesetzt, war ganz ungefärbt geblieben. Eine andere Lösung, welche im Cubikcentimeter 0.1265 g Natrium enthielt, hatte nach sechs Monaten ihren Titer nicht geändert. Eine derartige Lösung wird öfters, z. B. bei gewissen Condensationen in der synthetischen Chemie, vortheilhaft das metallische Natrium ersetzen können, in den Fällen also, wo die Anwesenheit von Alkohol nothwendig ist. Es verdient auch für Titrungen (z. B. von freien Fettsäuren in Fetten) das methylalkoholische Natrium oder Natron den Vorzug über das äthylalkoholische²⁾.

Aus dem verschiedenen Verhalten der zwei concentrirten Alkylatlösungen dem Sauerstoff der Luft gegenüber geht hervor, dass Natriumäthylat leichter oxydirt wird, also stärker reducirende Eigenschaften besitzt als Natriummethylat³⁾; solches ist bekanntlich auch bei der Reduction aromatischer Nitrokörper durch Alkoholate wahrgenommen. Michler hat gezeigt, dass man beim Kochen von m-Dinitrobenzol mit äthylalkoholischem Natron nur harzartige Producte erhält⁴⁾, indem nach Klinger und Pitschke methylalkoholisches Natron denselben Körper in bekannter Weise in Dinitroazoxybenzol umwandelt, aber erst nach 48 stündigem Kochen⁵⁾. Dadurch, dass ich die Art des Einwirkens des Aethylats etwas modificirt und der Umsetzung in harzartige Producte habe vorbeugen können, kann man eben mit dem m-Dinitrobenzol in eclatantester Weise die Verschiedenheit im Reductionsvermögen der beiden Alkohole zeigen. Ich habe nämlich den Nitrokörper nicht mit äthylalkoholischem Natron gekocht, sondern zu der auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung (100 g auf 1.5 L Alkohol von 96 pCt.) eine sehr concentrirte, wässrige Lösung von 40 g Natronhydrat (von 55°) gefügt und den Ballon sich selbst überlassen. Die Temperatur steigt erst ein wenig, dann fällt sie in 20 Min. bis 54.5° und behält diese Temperatur während ungefähr einer Stunde bei, ein sicherer Beweis, dass eine Reaction stattfindet.

Das Reactionsproduct ist ziemlich reines Dinitroazoxybenzol. Unter den gleichen Umständen wirkt methylalkoholisches Natron nicht in messbarer Weise ein; solches ist begreiflich gegenüber der

1) Es muss bei der Darstellung das Berühren mit organischen Körpern (z. B. Korken) vermieden werden. Der Methylalkohol muss beim Zufügen des Natriums erst abgekühlt, später erwärmt werden.

2) Auch Schaedler weist darauf hin in seinen »Untersuchungen der Fette, Oele etc.« 1890, S. 132.

3) S. F. von Hemmelmayr. Monatsb. 12, 151.

4) Diese Berichte 7, 423.

5) Diese Berichte 18, 2551.

Wahrnehmung von Klinger und Pitschke, dass man 48 Stunden kochen muss, ehe die Reduction vollständig ist. Von Willgerodt ist zum ersten Male darauf hingewiesen worden, dass methylalkoholisches Kali [auf *p*-Chlor- und -Bromnitrobenzol] weniger stark reducirend einwirkt als äthylalkoholisches Kali¹⁾. Ich habe diese Verschiedenheit im Verhalten der zwei Alkohole auch schon seit längerer Zeit und öfters beobachtet, in allen jenen Fällen, wo durch directe Substitution die Oxymethyl- und Oxyäthylgruppe in Nitrokörper eingeführt worden ist²⁾. Da nun überdies Lösungen von Kali in Alkoholen stärker reduciren als solche von Natron, so ist es einleuchtend, dass, wenn man in die Nitrogruppe enthaltende Körper Oxyalkyl durch Substitution einzuführen wünscht, man sich vorzugsweise des methylalkoholischen Natrons bedienen muss; handelt es sich jedoch andererseits darum, die Nitrogruppe zu reduciren, so ist es vielfach angezeigt, äthylalkoholisches Kali [oder einen anderen Alkohol, s. Willgerodt, loc. cit.] zu verwenden³⁾.

Dumas und Péligot haben schon festgestellt, dass Platinschwamm und Luft den Aethylalkohol heftiger und schneller oxydirt als den Methylalkohol. Solches gilt auch für Kaliumpermanganat in wässriger Lösung⁴⁾. Auch die Lösung von festem Permanganat in den reinen Alkoholen entfärbt sich beim Aethylalkohol nach 5 Min., beim Methylalkohol nach 10 Min., wiewohl die letztere Lösung ungefähr vier Mal mehr gelöst hält und dann auch stärker gefärbt ist⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2632; 15, 1002.

²⁾ Rec. d. Pays - Bas. 2, 219, 236; 9, 190, 197, 208; s. Gattermann und Ritschke, diese Berichte 23, 1742; O. Witt, diese Berichte 25, 77.

³⁾ Um nach der von Noelting und Grandmougin gefundenen Methode die Stickstoffwasserstoffsäure darzustellen, zersetzen diese Chemiker (diese Berichte 25, 3328) verschiedene nitrirte Azoimide mit concentrirtem, äthylalkoholischem Kali; sie bemerken, dass die Ausbeute meistens bedeutend hinter der berechneten Zahl zurückbleibt, weil das Kaliumäthylat reducirend einwirkt. Höchst wahrscheinlich wird beim Gebrauch von methylalkoholischem Natron dieser Reduction grösstentheils vorgebeugt und dadurch die Ausbeute erhöht werden können.

⁴⁾ Es wird mit Unrecht von Wagner, Journ. f. prakt. Chem. 44, 257, behauptet, dass Methylalkohol oxydabler sei als Aethylalkohol. Er sagt: Auf der grossen Oxydationsfähigkeit des Methylalkohols beruht bekanntlich eine Prüfungsmethode auf Verhandensein desselben in Aethylalkohol. Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 584. Es wird aber bei der Beschreibung dieser Prüfungsmethode von Cazeneuve und Cotton ausdrücklich darauf hingewiesen, auch an der citirten Stelle, dass die Methode nur gilt für unreinen Methylalkohol und dass reinem Methylalkohol diese reducirende Wirkung nicht zukommt.

⁵⁾ 100 Thl. der während 5 Min. mit festem Kaliumpermanganat geschüttelten und abgossenen Lösung hinterlassen bei Aethylalkohol 0.19, beim Methylalkohol 0.8 Thl. eines braunen Pulvers.

Oxydirenden Einflüssen gegenüber ist also der Methylalkohol viel weniger empfindlich als der Aethylalkohol [und die höheren Homologen]; in seinem Verhalten zu den Halogenen zeigt es analoge Verschiedenheiten. Das Methylalkohol von Chlor nur langsam angegriffen wird, haben Dumas und Pélégot schon hervorgehoben und ist später von Städeler anderen Wahrnehmungen gegenüber bestätigt worden¹⁾. Goldberg²⁾ hat gezeigt, dass trockner Chlorkalk bei gewöhnlicher Temperatur auf Methylalkohol nicht einwirkt, indem bei Aethylalkohol die Reaction spontan nach 7 — 10 Min. anfängt. Ich habe mit Chlor einen vergleichenden Versuch angestellt, woraus die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Alkohole deutlich hervorgeht. Unter ganz gleichen Umständen wurde ein kräftiger, trockner Chlorstrom in demselben Ballon in gleiche Quantitäten (50 ccm) der beiden Alkohole geleitet. Beim Aethylalkohol stieg die Temperatur in 9 Min. bis zum Sieden, beim Methylalkohol nur in 12 Min. um 8°, nachher noch langsamer, indem das Chlor nach Sättigung des Methylalkohols unabsorbirt entwich; es erhitzte sich die Atmosphäre über der Flüssigkeit etwas mehr durch Einwirkung von Chlor auf dampfförmigen Methylalkohol³⁾. Bei niedrigeren Temperaturen habe ich einige Löslichkeitsmessungen von Chlor in Methylalkohol gemacht; bei 0° entstand eine Lösung mit 27 pCt. Chlor, bei — 11.5° eine mit 42 pCt. Die letzte Lösung, in einem Rohr eingeschlossen, wurde bei Wintertemperatur sich selbst überlassen; sie entfärbte sich nach und nach, aber erst vollständig nach 6 Tagen. Nach einigen Monaten hatten sich im Rohr zwei Schichten gebildet, die obere bestand aus Chlormethyl, die untere aus wässriger Salzsäure mit Methylalkohol gemischt. Auch war eine beträchtliche Quantität Kohlensäure gebildet; es findet also Substitution, Bildung von Salzsäure und (wahrscheinlich) von Methaldotyd, Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol und Oxydation des Aldehyds statt.

Die Einwirkung von Brom auf reinen Methylalkohol ist bis jetzt meines Wissens nicht studirt worden⁴⁾; wohl ist solches mit den höheren Homologen der Fall⁵⁾. Ein einfacher Versuch lehrt schon, dass auch dieses Halogen auf Aethylalkohol viel stärker einwirkt als

¹⁾ Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Aceton, Ann. d. Chem. 111, 303.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 24, 97; Dumas und Pélégot, Ann. Chim. Phys. 58, 13 u. f. In Kolbe—E. v. Meyer's Lehrbuch (2. Aufl., S. 64) findet sich angegeben, dass Chlor sehr heftig auf Methylalkohol einwirkt und das Chlorkalk den Methylalkohol in Chloroform umwandelt.

³⁾ s. Städeler, loc. cit.

⁴⁾ Cloëz, Compt. rend. 48, 642, hat offenbar nicht mit reinem Methylalkohol gearbeitet.

⁵⁾ s. u. a. Etard, Compt. rend. 114, 753.

auf Methylalkohol. Fügt man zu 10 ccm Aethylalkohol $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Brom, so tritt starke Erwärmung und Aldehydgeruch auf; bei Methylalkohol ist unter gleichen Umständen keine Einwirkung merkbar. Man kann auch grössere Mengen Brom zu Methylalkohol giessen, ohne dass Einwirkung eintritt, falls man nicht zu schnell zugiesst und für Abkühlung Sorge trägt. Die so erhaltene Mischung, der gewöhnlichen Lufttemperatur des Laboratoriums ausgesetzt, ändert ihren Bromgehalt nur sehr langsam. So enthielt eine dieser Mischungen am Anfang 61.7 pCt. Brom, nach einem Tage 60.2 pCt., nach 8 Tagen 59.7 pCt., nach 78 Tagen 57 pCt. Brom; ein Beweis, dass die Einwirkung nur höchst langsam verläuft. Man wird also den Methylalkohol sehr gut zu Additionen von Brom verwenden können, z. B. in solchen Fällen, wo die Löslichkeitsverhältnisse des zu bromirenden Körpers solches vortheilhaft erscheinen lassen. Erst bei höherer Temperatur wirkt Brom auf Methylalkohol ein, aber auch dann noch langsam. Beim Kochen am aufgerichteten Kühler findet eine langsame Kohlensäure-Entwicklung statt. Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Brom und 2 Mol. Methylalkohol im Rohr, während 12 Stunden auf 75° , so haben sich wie beim Chlor Bromäthyl und Kohlensäure gebildet, indem noch viel freies Brom anwesend ist. Während eines Jahres sich selbst überlassen, enthielt die Flüssigkeit neben wässrigem Bromwasserstoff noch freies Brom und Methylalkohol.

Es lässt sich vermittelt Brom bequem in einem Vorlesungsversuch zeigen, dass die erste Einwirkung nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{O} + 2\text{HBr}$ verläuft. Beim Aethylalkohol lässt sich schon, nachdem einige Tropfen Brom zugefügt, der Aldehydgeruch deutlich wahrnehmen und die Bildung von Bromwasserstoff zeigen. Man kann nun auch von den beiden, mit einigen Tropfen Brom gemischten Alkoholen einige ccm abdestilliren, im Destillat, nach Verdünnung mit Wasser, den Bromwasserstoff nachweisen und gleichzeitig vermittelt Silbernitrat entfernen, dann abfiltriren und im Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung den Silberspiegel hervorrufen. Mit den beiden Alkoholen, besonders mit Methylalkohol, gelingt dieser Versuch gut.

Jod löst sich in den beiden Alkoholen in ziemlich gleichen Mengen. Es wirkt auf Aethylalkohol langsam, auf Methylalkohol nicht messbar ein; eine gesättigte Lösung von Jod in Methylalkohol ändert ihren Titer nicht nach vielen Wochen; eine gesättigte, äthylalkoholische Lösung von Jod aber wird bekanntlich nach und nach schwächer. Lässt man im Gegentheil den Alkohol in Berührung mit überschüssigem Jod, so löst Aethylalkohol immer mehr auf; solches rührt von der grösseren Löslichkeit des Jods in den Reactionsproducten her; beim Methylalkohol bleibt aber auch in diesem Fall der Titer con-

stant¹⁾. Die Hygroskopicität des Methylalkohols ist etwas grösser als die von Aethylalkohol. In Krystallisationsschalen gleicher Capacität und Form wurden gleiche Volumina der beiden Alkohole neben einander dem Einfluss der freien Luft ausgesetzt. Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit änderten sich nur wenig. Zeitweise wurde nun mit einer Westphal'schen Waage das spezifische Gewicht und gleichzeitig das Volumen der Alkohole bestimmt. Folgendes Resultat wurde erhalten:

Zeit	M.				Ae.			
	spec. Gewicht	Vol. in ccm	Wasser pCt.	Menge absorb. Wasser	spec. Gewicht	Vol. in ccm	Wasser pCt.	Menge absorb. Wasser
b. Anfang	0.7946	150	0		0.794	150	0	
nach 24 Std.	0.8156	73	7.5	4.5 g	0.8056	105	4	3.4 g
» 31 »	0.8300	52	13	5.6 g	0.8128	90	6.5	4.75 g
» 38 »	0.8594	30	25	6.7 g	0.8192	76	9	5.6 g
» 45 »	0.9015	16	43	6.2 g				
» 86 »					0.8810	21	34	6.3 g

Es hat also z. B. nach 24 Stunden der Methylalkohol 4.5 g, der Aethylalkohol 3.4 g Wasser absorbiert. Die Zahlen weisen darauf hin, dass von einem gewissen Grad der Verdünnung ab (gegenüber einer Atmosphäre eines bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes) die Menge Wasser nicht mehr zunimmt. Solches war übrigens a priori zu erwarten.

Seit dem Erscheinen von Dumas und Pélitot's Abhandlung sind bekanntlich mehrere Unterschiede im Verhalten der beiden Alkohole festgestellt worden, wovon einige dem Bedürfniss entsprungen sind, eine Methode auszufinden, welche gestattet, die Gegenwart und die Menge von einem der Alkohole in einer Mischung der zwei zu

¹⁾ 1 ccm der bei 16° gesättigten Lösung in Methylalkohol enthält 0.148 g, in Aethylalkohol 0.170 g Jod. Die erste Lösung enthielt nach 22 Tagen noch dieselbe Menge, nach 52 Tagen ebenfalls (0.146); die zweite Lösung bezw. 0.163 und 0.158 g Jod. In Berührung mit überschüssigem Jod enthielt 1 ccm der Lösung in Aethylalkohol nach 12 Tagen 0.214 g, nach 21 Tagen 0.267 g Jod. Bei Propylalkohol sind die Löslichkeit und die Schnelligkeit der Einwirkung noch grösser.

Ich habe versucht, den Methylalkohol zu verwenden zur Hübl'schen Jod-additionsmethode in der Hoffnung, dass die Lösung von Jodquecksilberchlorid (im Gegensatz von jener in Aethylalkohol) ihren Titer beibehalten würde. Es hat sich aber herausgestellt, dass unter dem Einfluss des Halogenüberträgers auch der Methylalkohol von Jod angegriffen wird, wenn auch nicht so schnell als Aethylalkohol.

bestimmen¹⁾. Auch liegt schon seit verschiedenen Jahren das Ergebniss mehrerer physikalisch-chemischer Arbeiten vor, nämlich dass der Methylalkohol (wie andere Methylverbindungen) als das erste Glied der Reihe, den anderen Alkoholen gegenüber, mehr oder weniger eine besondere Stelle einnimmt.

Die verschiedenen Beobachtungen nun, welche ich über das Verhalten der beiden Alkohole habe machen können, bestätigen, wenigstens in verschiedenen Hinsichten, diese Auffassung.

Als Lösungsmittel nähert sich der Methylalkohol bald seinem niederen Homologen, dem Wasser, bald dem höheren, dem Aethylalkohol. Aber nicht immer nimmt er eine Zwischenstelle ein; viele organische Körper (auch HCl, SO₂, HgCl₂, HgJ₂), welche in Wasser nicht oder wenig löslich sind, lösen sich in Methylalkohol besser als in Aethylalkohol.

Amsterdam, Januar 1893.

Marinelaboratorium.

¹⁾ Das Hexachlortriketohexan wird nach Zincke und Hegel (diese Berichte 23, 230) von Methylalkohol in anderer Weise zersetzt als von Aethylalkohol. Wasserstoff aus Aethylalkohol und Natrium entwickelt reducirt Tolan zu Dibenzyl, mit Methylalkohol und Natrium entsteht aber Stilben und kein Dibenzyl (Aronstein und Holleman, diese Berichte 21, 2831, 22, 1181). Es wäre sehr erwünscht, dass dieser letzte eigenthümliche Unterschied im Verhalten der beiden Alkohole näher erforscht würde.

Berichtigungen.

Jahrg. XXV, Heft 19, S. 3665, Z. 13 v. o. lies: »Hexahydro-*m*-toluylsäure«
statt Hexahydro-*m*-xylylsäure.

« « « 19, « 3668, « 22 v. o. lies: »40 g« statt »4 g«.