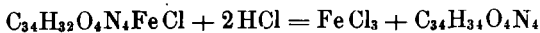


zwar dürfte im Hämin nicht das Eisen als solches, sondern als das zweiwertige Radikal FeCl^1) (Chloroferri-) für zwei und zwar am Stickstoff befindliche Wasserstoffatome eingetreten sein²). Letzteres darf wohl aus Zaleskis Beobachtung gefolgert werden, daß auch der »Diäthyläther« des Mesoporphyrins noch eine Kupferverbindung gab. Demnach wird es gelingen, durch Einwirkung von Salzsäure auf Hämin nach der Gleichung



einen Körper herzustellen, der als die zum Hämin gehörige Säure angesehen werden kann, und für den als organische Muttersubstanz des Hämins der Name »Hämaterinsäure« angebracht erscheint. Der von uns erhaltene Körper $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4$ wird also als Monoäthylester einer Anhydrohämaterinsäure zu bezeichnen sein.

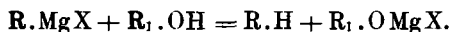
Stuttgart, am 15. April 1907.

280. Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen.

(Mitt. aus dem chem. Labor. der Kaiser. Techn. Hochsch. zu Moskau.)

(Eingeg. am 4. April 1907; mitget. in d. Sitzung am 15. April v. Hrn. A. Binz.)

Vor etwa 6 Jahren haben Grignard und Tissier³) gezeigt, daß die magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus R.MgX^1) nicht nur mit Wasser, sondern auch mit einigen organischen Hydroxylverbindungen nach der folgenden Gleichung energisch reagieren:



Bald darauf zeigte L. Tschugaeff³), daß diese Eigenschaft allen Hydroxylverbindungen gemeinsam ist, und schlug daraufhin vor,

¹) Wie schon Nencki in seiner Häminformel annimmt. Diese Berichte **34**, 1009 [1901].

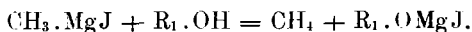
²) Zweiwertige Metalle, wie Kupfer und Zink, treten als solche ein. Zaleski, Ztschr. f. physiol. Chem. **37**, 69.

³) Compt. rend. **132**, 835.

⁴) Hier, wie auch im Weiteren, lassen wir in den Formeln den Äther, mit dem bei der gewöhnlichen Gewinnungsmethode der Körper R.MgX beständige Komplexe bildet, der Kürze wegen weg.

⁵) Diese Berichte **35**, 3912 [1902].

das Magnesium-Jodmethyl $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ als Reagens auf die Hydroxylgruppe zu benutzen. Die Wechselwirkung zwischen $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ und irgend einer Hydroxylverbindung $\text{R}_1\text{.OH}$ vollzieht sich unter Ausscheidung von je 1 Molekül Methan auf jeden Hydroxylwasserstoff, gemäß der folgenden Gleichung:



Die Menge des gebildeten Methans, kann bequem mit Hilfe eines Knopschen bezw. Lungeschen Apparates unter Anbringung der bekannten Korrekturen ermittelt werden. Sie kommt dem theoretischen im allgemeinen ziemlich nahe. Von L. Tschugaeff wurde bei dieser Gelegenheit die Vermutung ausgesprochen, daß es vielleicht gelingen würde, durch geeignete Modifikation dieses qualitativen Verfahrens eine quantitative Methode zur Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen zu schaffen.

Ein diesbezüglicher Versuch ist auch bald darauf (1903) von den englischen Forschern H. Hibbert und J. Sudborough¹⁾ gemacht worden. Sie haben vorgeschlagen, statt des gewöhnlichen Äthers Amyläther als Lösungsmittel für die magnesiumorganischen Verbindungen zu benutzen und ferner die Reaktion zwischen $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ und der Hydroxylverbindung in einer Stickstoffatmosphäre sich abspielen zu lassen. Die genannten Forscher haben mit Hilfe dieser Methode bei einigen organischen Verbindungen (α - und β -Naphthol, Resorcin, *o*-Nitrophenol, Acetoxim, Chloralhydrat) befriedigende Resultate erhalten; bei anderen dagegen (Hydrochinon) schlug das Verfahren fehl, wie die Autoren bemerken, wegen der Unlöslichkeit der betreffenden Substanzen in dem Amyläther.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. L. Tschugaeff habe ich mich mit der weiteren Ausarbeitung und Verallgemeinerung dieser Methode beschäftigt. Bei der Ausführung dieser Arbeit habe ich oft von Ratschlägen des Hrn. Prof. L. Tschugaeff Gebrauch gemacht, für die ich ihm meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Als Lösungsmittel für die magnesiumorganische Verbindung und für die zu untersuchende Substanz kann man Äthyläther nicht gebrauchen, da seine Dampfspannung sich selbst bei unbedeutenden Temperaturschwankungen merklich verändert, was natürlich auch die Resultate der Bestimmungen stark beeinträchtigt. Aus diesem Grunde haben wir, dem Vorschlage Hibberts und Sudboroughs folgend, den hochsiedenden Amyläther, dessen Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur vernachlässigt werden kann, als Lösungsmittel benutzt.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **19**, 285 [1903]. Chem. Zentralbl. **1904**, I 402.

Zur Herstellung von Methylmagnesiumjodid werden 100 g ganz trockner, über Natrium destillierter Amyläther¹⁾, 9.6 g Magnesiumband, 35.5 g trocknes Methyljodid in Arbeit genommen und einige Jodkrystalle hinzugefügt. Die Reaktion beginnt von selbst; sollte sie aber nach einiger Zeit noch nicht eintreten, so wird die Mischung schwach erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man die Ingredienzien noch 1—2 Stunden unter Rückfluß auf einem stark siedenden Wasserbade und darauf noch einige Zeit mit absteigendem Kühler, um das nicht in Reaktion getretene Methyljodid zu entfernen; dies ist wegen der beträchtlichen Dampfspannung des Methyljodids von Wichtigkeit. Die gewonnene magnesiumorganische Verbindung kann in einer gut verkorkten, mit Paraffin übergossenen Flasche längere Zeit (3—4 Wochen) ohne Veränderung aufbewahrt werden.

Bei der Anwendung von Amyläther als Lösungsmittel für die zu untersuchende Substanz geht die Bestimmung glatt vor sich, und man bekommt befriedigende Resultate. Doch läßt sich im Amyläther nur eine geringe Anzahl von organischen Stoffen auflösen. Als allgemeineres Lösungsmittel verdient in erster Linie das Pyridin genannt zu sein, welches die meisten hydroxylhaltigen Verbindungen, wenn auch nicht immer gerade leicht, auflöst. Hält man sich genau an die im weiteren erwähnten Versuchsbedingungen, so lassen sich mit Pyridin recht genaue Resultate erzielen.

Das Pyridin²⁾, das zu dieser Methode verwandt wird, muß gut entwässert sein. Zu diesem Zweck wird es mit Bariumoxyd getrocknet und dann ebenfalls über Bariumoxyd unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert. Es wird in gut verschlossenen Flaschen über Bariumoxyd aufbewahrt.

Nach den Untersuchungen von W. Tschelinzeff³⁾, F. und L. Sachs⁴⁾ und B. Oddo⁵⁾ verbinden sich die tertiären Amine mit magnesiumorganischen Verbindungen in Äther zu unlöslichen Doppelverbindungen. Nach den Untersuchungen von B. Oddo bildet das Pyridin mit magnesiumorganischen Verbindungen eigenartige Komplexe. In unserem Falle würde eine Verbindung etwa von der Zusammensetzung:



entstehen.

¹⁾ Das käufliche technische Präparat ist für diese Zwecke vollkommen brauchbar.

²⁾ Vollkommen tauglich dazu ist technisches Pyridin

³⁾ Diese Berichte **37**, 2084 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte **37**, 3088 [1904].

⁵⁾ Chem. Zentralblatt **1904**, II 836.

Diese Verbindung, die beim Mischen einer Lösung von CH_3MgJ in Amyläther mit Pyridin als reichlicher Niederschlag ausfällt, reagiert aber glücklicherweise mit hydroxylhaltigen Verbindungen ganz ebenso wie das freie CH_3MgJ . Bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, tritt allerdings auch das Pyridin und zwar unter Gasausscheidung in Reaktion¹⁾. Doch verläuft diese Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam. Aus diesem Grunde muß die Bestimmung, falls Pyridin zur Anwendung kommt, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden und das Gasvolumen möglichst rasch, sobald sich die ursprüngliche Temperatur im Apparat einstellt, abgelesen werden.

Die Bestimmung selbst wurde in einem Apparat (Fig. 1) ausgeführt, der im wesentlichen aus 2 Teilen besteht: 1. aus einem Gefäß A, in welchem sich die Reaktion zwischen CH_3MgJ und der zu untersuchenden Substanz abspielt, und 2. aus einem Apparat, der nach dem Typus des Lunge'schen Nitrometers hergestellt ist, und in dem das entweichende Gas gemessen wird.

Das sorgfältig getrocknete Gefäß A²⁾ wird in der Klammer des Stativs in vertikaler Lage befestigt, und durch einen Trichter (Fig. 2) wird die zu untersuchende Substanz aus einem kleinen Reagenzgläschen eingeführt. Das Gewicht der angewandten Substanz beträgt in der Regel (je nach dem Molekulargewicht des Körpers und nach der Hydroxylzahl) 0.03—0.2 g. Durch denselben Trichter wird das Lösungsmittel (ca. 15 ccm) eingebracht und durch einen Überschuß des letzteren die am Trichter

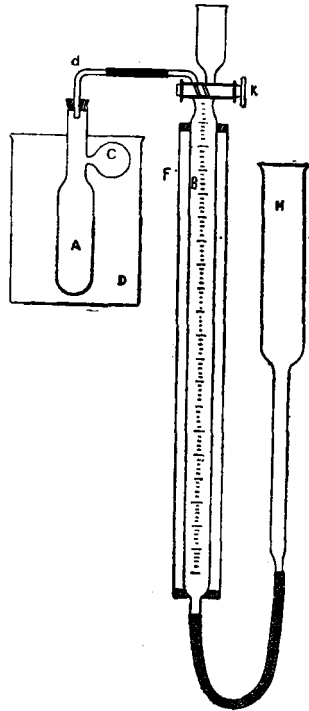


Fig. 1 ($\frac{1}{6}$ d. natürl. Größe).

¹⁾ Diese Reaktion, die noch nicht näher untersucht worden ist, soll in der nächsten Zeit von uns studiert werden.

²⁾ Damit richtige Resultate erhalten werden, müssen alle Apparate und Reagenzien vollkommen trocken sein. Das Gefäß A wird zweckmäßig dadurch getrocknet, daß man etwa 15 Minuten einen trocknen Luftstrom durch dasselbe hindurchströmen läßt.

haften gebliebene Substanz in das Gefäß *A* hineingespült. Wird hierbei Pyridin genommen, so muß die Einfüllung möglichst rasch erfolgen, da sonst Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert werden könnte. Nachdem man den Trichter herausgenommen und das Gefäß *A* mit einem Pfropfen geschlossen hat, bringt man durch vorsichtiges Umschütteln die Substanz in Lösung. Danach stellt man das Gefäß *A* schräg auf und zwar so, daß die Lösung nicht in die Kugel *C* hinein kommen kann. Mit Hilfe des auf Fig. 3 abgebildeten Trichters werden in Kugel *C* etwa



Fig. 2
($\frac{1}{6}$ d. natürl. Größe).



Fig. 3 ($\frac{1}{6}$ der natürl. Größe).

5 ccm der magnesiumorganischen Verbindung (in Lösung) eingegossen. Darauf verschließt man das Gefäß *A* fest mit einem Kautschukpfropfen, der mit Hilfe des Gasableitungsrohres *d* und des Kautschukschlauches mit dem Meßapparat in Verbindung steht. Um die Temperatur in Gefäß *A* einzustellen, benutzt man das Wasserbad *D*, in dem man dieselbe Temperatur einhält, wie in der ebenfalls mit Wasser gefüllten Hülse *F*; innerhalb 10 Minuten wird die Temperatur konstant. Während dieser Zeit fällt gewöhnlich der Druck im Gefäß *A*, wohl infolge einer geringen Sauerstoffabsorption durch die magnesiumorganische Verbindung. Um in dem Apparat den Atmosphärendruck wieder herzustellen, nimmt man einfach für einen Augenblick den Zweigeßahn *K* heraus und setzt ihn sofort wieder ein. Darauf bringt man mit Hilfe des Hahnes *K* die Röhre *B* mit der Außenluft in Verbindung, hebt dann den mit Quecksilber gefüllten Trichter *M*, bis letzteres alle Luft aus *B* verdrängt hat und bis es dicht an die Öffnung des Hahnes steigt, dreht dann den Hahn um 90° , senkt den Trichter *M* und befestigt ihn in einer Stativklammer. Sobald der Apparat in solche Lage gebracht ist, vermischt man, ohne weiter zu zögern (um weitere Absorption von Sauerstoff durch die magnesiumorganische Verbindung zu verhüten), das Methylmagnesiumjodid mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz. Dazu nimmt man (am bequemsten mit der linken Hand) das Gefäß *A* und läßt, indem man es schief hält, die magnesiumorganische Verbindung aus der Kugel *C* ins Gefäß *A* hinüberfließen; zugleich dreht man (mit der rechten Hand) den Hahn *K* so um, daß das Gefäß *A* mit *B* in Verbindung tritt. Bei starkem Schütteln des Gefäßes *A* erfolgt lebhaftes Gasausscheidung, und das Quecksilber in *B* sinkt in raschem Tempo. Sobald das Gasvolumen aufhört, sich zu vergrößern, setzt man das Gefäß *A* wieder in das Wasserbad zur Erzielung der ursprünglichen Temperatur, wozu etwa 5—7 Minuten erforderlich sind. Hierbei sinkt die Temperatur, und es findet infolgedessen Volumkontraktion statt. Wird hierbei Pyridin als Lösungsmittel verwendet, so muß man diese Kontraktion sorgfältig verfolgen und, sobald sie aufhört, sofort die Ablesung des Volumens vornehmen, da sonst in der Regel stetiges, wenn auch langsames Ansteigen des Gasvolumens erfolgt. Man soll deshalb immer das Minimum des Gasvolumens notieren und dasselbe für die weitere Berechnung annehmen. Falls Amyläther angewandt wird, erfolgt keine Volumenvergröße-

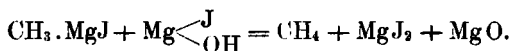
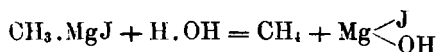
nung, und das Gasvolumen ändert sich nicht mehr, wenn die Temperatur einmal konstant geworden ist.

Gleichzeitig mit der Volumbestimmung werden auch die Temperatur des Gases und der Barometerstand notiert. Wird Pyridin gebraucht, so ziehe man vom beobachteten Atmosphärendruck den Betrag von 16 mm ab, der die Dampfspannung des Pyridins bei 18° ausmacht; die Bestimmung wird wohl gewöhnlich etwa bei dieser Temperatur ausgeführt. Das erhaltene Gasvolumen wird auf 0° und 760 mm Druck reduziert, wobei man sich zweckmäßig der Lunge'schen Tabellen¹⁾ bedient. Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen wird nach der Formel

$$x = (\% \text{ OH}) = \frac{0.000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.0764 \frac{V}{S}$$

berechnet, in welcher 0.000719 das Gewicht von 1 ccm CH₄ bei 0° und 760 mm bedeutet; 16 das Molekulargewicht von CH₄; 17 das Gewicht von OH; V das Volumen des ausgeschiedenen CH₄ auf 0° und 760 mm Druck reduziert und in ccm ausgedrückt; S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz in g.

Bei krystallwasserhaltigen Verbindungen ist man gezwungen, den Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff zu berechnen, da die beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion treten, gemäß der Gleichungen:



Ein derartiger Verlauf dieser Reaktion wurde von uns durch einen besonderen Versuch bestätigt, in dem eine bestimmte Wassermenge (in Pyridinlösung) mit Methylmagnesiumjodid in Wechselwirkung gebracht wurde. Es wurden hierbei folgende Resultate erhalten:

0.0198 g Wasser gaben 47.1 ccm CH₄ bei 0° und 760 mm, entsprechend 10.69 % H.

Diese Zahl kommt dem Prozentgehalt an Wasserstoff im Wasser (11.11 %) genügend nahe.

Zur Berechnung des Prozentgehaltes an aktivem Wasserstoff dient die Formel:

$$x = (\% \text{ H}) = \frac{V \cdot 0.000719 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.00449 \frac{V}{S}.$$

Trotzdem die magnesiumorganischen Verbindungen bekanntlich durch den Luftsauerstoff angegriffen werden, ist es doch möglich, die Bestimmung der Hydroxylgruppe in einer Luftatmosphäre auszuführen; man erhält auf diese Weise keine wesentlich anderen Resultate, als wenn man den Apparat vor dem Versuche mit einem in-

¹⁾ Beilage zum Chemiker-Kalender, von Biedermann.

differenten Gas — Stickstoff oder Methan — anfüllt, wie solches von H. Hibbert und J. Sudborough empfohlen wird. Zum Vergleich sei der folgende Parallelversuch angeführt, welchen wir mit dem Sesquiterpenalkohol Guajol, einmal in einer Stickstoffatmosphäre und das zweite Mal in einer Luftatmosphäre vorgenommen haben:

a) Stickstoffatmosphäre: 0.1535 g Guajol gaben 16.3 ccm CH_4 bei 0° und 760 mm, entsprechend 8.12 % OH.

b) Luftatmosphäre: 0.0814 g Guajol gaben 8.58 ccm CH_4 bei 0° und 760 mm, entsprechend 8.05 % OH.

Wenn man die Bestimmung in der Atmosphäre eines indifferenten Gases ausführen will, so wird das Gefäß A (Fig. 1) mit einem seitlich angebrachten Rohr versehen, das beinahe bis zum Boden von A reicht und durch das der Apparat mit sorgfältig getrocknetem Gas gefüllt wird. Methan ist hierbei dem Stickstoff vorzuziehen, da letzterer verhältnismäßig schwieriger in absolut reinem Zustande, ohne Beimengung von Stickstoffoxyden, zu erhalten ist.

Tabelle 1.

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm	Prozentgehalt an Hydroxylen		Hydroxylzahl im Molekül	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Hsoamylalkohol	0.1300	32.00	18.80	19.32	0.97	1
Amylalkohol (tertiärer)	0.2368	62.00	20.00	19.32	1.03	1
Äthylenglykol	0.0603	44.15	55.94	54.84	2.04	2
Propylenglykol	0.1234	70.90	43.90	44.74	1.96	2
Milchsäureäthylester	0.1984	39.80	15.33	14.41	1.06	1
Menthol	0.1730	24.92	11.00	10.90	1.01	1
Borneol	0.1560	22.30	10.92	11.04	0.99	1
Guajol	0.0814	8.58	8.05	7.66	1.05	1
Diphenylcarbinol	0.0765	8.80	8.80	9.24	0.95	1
Triphenylcarbinol	0.1224	10.50	6.55	6.54	1.00	1
Hydrochinon	0.0835	34.00	31.18	30.91	2.02	2
Resorcin	0.1331	52.00	29.85	30.91	1.93	2
Phloroglucin $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	0.0767	75.26	4.40 % H	4.32 % H	7.13 (H)	7 (H)
β -Naphthol	0.0631	9.85	11.93	11.80	1.01	1
Fluorescein	0.1476	20.90	10.82	10.27	2.11	2
Phenolanthrachinon ¹⁾	0.0802	9.34	8.89	8.99	1.98	2
Chinizarin	0.0853	15.68	14.04	14.17	1.98	2
Alizarin	0.1190	22.40	14.37	14.17	2.03	2
Benzoin	0.0934	10.50	8.59	8.02	1.07	1
Vanillin	0.1300	17.78	10.45	11.18	0.93	1

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2020 [1903], **37**, 3616 [1904].

Tabelle 2.

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm	Prozentgehalt an Hydroxylen		Hydroxylzahl im Molekül	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
Erythrit	0.0336	24.85	56.52	55.73	4.06	4
Pentaerythrit	0.0488	32.64	51.10	50.00	4.09	4
Mannit	0.0470	34.58	56.20	56.04	6.02	6
Arabinose	0.0429	25.50	45.40	45.33	4.01	4
Isodulcit (CH ₂ [CH.OH] ₄ .CHO, H ₂ O)	0.0494	35.90	3.26 % H	3.29 % H	5.93 (H)	3 (H)
Glucose (CH ₂ .OH[CH.OH] ₄ .CHO, H ₂ O)	0.0825	62.00	3.38 % H	3.53 % H	6.69 (H)	7 (H)
Rohrzucker	0.0465	24.10	35.59	39.76	7.96	8
α -Methylglykosid	0.1062	49.89	35.89	35.05	4.09	4
Bernsteinsäure	0.0448	17.20	29.33	28.81	2.04	2
Dimethylmalonsäure	0.0555	18.92	26.05	25.75	2.02	2
Weinsäure	0.0579	34.50	45.52	45.33	4.02	4
Salicylsäure	0.0885	29.30	25.30	24.64	2.04	2
Benzolsulfinsäure	0.0932	14.11	11.57	11.97	0.97	1
Campheroxim	0.1351	18.2	10.29	10.18	1.01	1
α -Dimethylglyoxim	0.0886	34.6	29.84	29.31	2.04	2
α -Benzildioxim	0.0950	17.8	14.32	14.17	2.03	2

In den voranstehenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt, die wir bei der Benutzung der eben geschilderten Methode für verschiedene organische Verbindungen erhielten. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß unsere Methode nicht nur auf die Alkohole und Phenole von einfachster Zusammensetzung anwendbar ist, sondern auch auf komplizierter gebaute Verbindungen, wie z. B. verschiedene Zuckerarten, Säuren und Oxime. Überall verläuft die Reaktion quantitativ, und die Versuchsfehler dürfen wohl als recht unbedeutend bezeichnet werden, zumal wenn man bedenkt, daß es vor allem darauf ankommt, die Zahl der Hydroxylgruppen im Molekül zu bestimmen. Zu diesem Zwecke reicht die Genauigkeit der Methode jedenfalls vollkommen aus.

Bei der Bestimmung von Hydroxyl im Amylalkohol, Menthol, Borneol kam Amyläther als Lösungsmittel zur Verwendung, in allen übrigen Fällen Pyridin. Die Bestimmung von Hydroxyl im Menthol, Borneol, Äthylenglykol, Hydrochinon und Phloroglucin wurde in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt; in allen übrigen Fällen war der Apparat mit Luft gefüllt. Wie leicht zu ersehen ist, besteht kein merklicher Unterschied zwischen diesen Bestimmungsarten in bezug auf den erreichten Genauigkeitsgrad.

Recht bequem erscheint die Anwendung der Methode zur Bestimmung der Hydroxyle in Säuren. Kombiniert man nämlich die Resultate der Hydroxylbestimmung mit den Ergebnissen der Titration, so erhält man sofort alle Daten zur Berechnung der Basizität (Carboxylzahl) und der Atomigkeit (Carboxyl- + Alkoholhydroxyl-Zahl) der betreffenden Säure.

Auf Grund der eben mitgeteilten Resultate können wir wohl behaupten, daß die von uns in Vorschlag gebrachte Methode ein vollkommen brauchbares Mittel zur Bestimmung der Hydroxylzahl in organischen Verbindungen vorstellt. Indem sie sich von allen anderen ähnlichen Methoden durch die Einfachheit und vor allem durch die Schnelligkeit ihrer Ausführung (jede Bestimmung dauert im ganzen nicht mehr als eine Stunde) unterscheidet, besitzt sie zugleich einen vollkommen ausreichenden Genauigkeitsgrad, während die zweckmäßige Wahl des Lösungsmittels (in dieser Hinsicht ist die Anwendung von Pyridin besonders wichtig) sie für die verschiedenartigsten Hydroxylverbindungen brauchbar macht. Zu den Vorzügen der Methode gehört auch der Umstand, daß die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und hydroxylhaltigen Körpern sich bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von stark sauren Reagenzien abspielt, ein Vorzug, welcher z. B. der Acetyliermethode nicht zukommt. Aus diesem Grunde ist bei der von uns angewandten Reaktion die Möglichkeit sekundärer Prozesse (z. B. der Anhydrisation der Hydroxylverbindungen), welche sonst die Genauigkeit der Analysenresultate beeinträchtigen könnten, so gut wie ausgeschlossen.

Schließlich sei bemerkt, daß der zur Hydroxylbestimmung benutzte Amyl-äther aus den Rückständen leicht regeneriert werden kann, was in Anbetracht seines ziemlich hohen Preises einen gewissen Vorteil ausmacht. Man behandelt zu diesem Zwecke die angesammelten Rückstände zur Entfernung von Pyridin mit verdünnter Salzsäure, scheidet die obere Ätherschicht ab und behandelt sie noch mehrmals in ganz ähnlicher Weise. Schließlich wäscht man mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und destilliert über Natrium. Auf diese Weise gelingt es, den größten Teil des ursprünglich angewandten Amyl-äthers in reinem Zustande zurückzugewinnen.