

In ähnlicher Weise wurde Bis-*p*-chlorbenzolazo-6.6'-dioxynaphthofluoran erhalten. Der Farbstoff bildet ein ziegelrotes, krystalinisches Pulver, das in alkoholischer Kalilauge mit gelbgrüner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit carminroter Farbe löslich ist. Die Analyse des aus Nitrobenzol umkrystallisierten Produkts ergab für den Disazofarbstoff stimmende Zahlen.

0.1960 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 745 mm). — 0.0833 g Sbst.: 2.29 $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₄₀H₃₂O₅N₄Cl₂. Ber. N 7.90, Cl 10.01.

Gef. » 7.69, » 9.73.

Bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der ausgezeichneten Hilfe von Dr. Philipp Fischer, wofür wir ihm bestens danken.

Erlangen und Höchst a. M.

182. Alfred Kirpal und Theodor Bühn: Methoxyl-Bestimmung schwefelhaltiger Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 19. März 1914.)

Die elegante Methode der Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel hat bisher bei schwefelhaltigen Verbindungen völlig versagt. Durch die Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige, organische Substanz entsteht Schwefelwasserstoff, welcher das Niederfallen von Schwefelsilber neben Halogensilber in der Vorlage zur Folge hat, aber auch dann, wenn die halogenalkyl-haltigen Dämpfe vor Passieren der alkoholischen Silberlösung vollständig von Schwefelwasserstoff befreit wurden, konnte, nach Versuchen von Zeisel¹⁾, kein brauchbares Analysenresultat erzielt werden. Die Methoxyl-Bestimmung schwefelhaltiger Verbindungen gab stets einen geringeren Wert als der Theorie entsprach.

Um dieses Verhalten zu erklären, hat man die Bildung von Mercaptanen neben Schwefelwasserstoff angenommen und in deren Entstehen seither ein prinzipielles Hindernis für die Anwendung der Zeiselschen Methode bei schwefelhaltigen Verbindungen gesehen. Demzufolge hat Kaufler²⁾ den Vorschlag gemacht, bei Methoxyl-Bestimmungen derartiger Substanzen zunächst mit Lauge zu verseifen, den gebildeten Alkohol durch Destillation von der Substanz zu trennen und auf Jodwasserstoffsäure einwirken zu lassen.

¹⁾ M. 7, 409 [1886]; siehe auch Lindsey und Tollens, A. 267, 359 [1892].

²⁾ M. 22, 1105 [1901].

Nach Angabe des Verfassers gibt die Methode gute Resultate, sie erfordert jedoch ein großes, experimentelles Geschick und ist nur bei leicht verseifbaren Substanzen anwendbar.

Wir sind nun in der Lage, eine Methode vorzuschlagen, die in Bezug auf Einfachheit der Durchführung und Schärfe der gefundenen Analysenresultate nichts zu wünschen übrig läßt, deren Prinzip allerdings mit der bisherigen Ansicht über die Wirkung von Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige Substanz im Widerspruche steht.

Der eine von uns hat gelegentlich von Untersuchungen über Betaine die Beobachtung gemacht, daß sich Pyridin-jodmethylat bei Abwesenheit von Pyridin und dessen Salzen mit Silberlösung unter Anwendung von Natriumchromat als Indicator glatt titrieren läßt; da sich ferner gezeigt hat, daß Pyridin aus stark verdünnten Gasgemischen Jodmethyl quantitativ unter Bildung von Jodmethylat zu absorbieren vermag, war ein Mittel gegeben, sich bei der Methoxyl-Bestimmung schwefelhaltiger Substanzen von der Silberlösung als Reagens unabhängig zu machen.

Zunächst wurden schwefelfreie Verbindungen der Analyse unterzogen und dabei, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, überraschend gute Resultate erzielt; hierauf haben wir Hemipinsäure unter Zusatz von Diphenylthioharnstoff der Methoxyl-Bestimmung unterworfen, ohne den geringsten schädlichen Einfluß beobachten zu können. Mit gleich günstigem Ergebnis wurden ferner Dimethylsulfat und 2-nitro-anisol-4-sulfonsaures Natrium analysiert. Die beiden letztgenannten Verbindungen zeigen gegenüber Jodwasserstoffsäure ein verschiedenartiges und interessantes Verhalten, Dimethylsulfat spaltet schon in der Kälte die Hälfte seines Gesamtalkyls ab, während 2-Nitro-anisol-4-sulfonsäure zur vollständigen Zersetzung einer 9-stündigen Kochzeit bedarf.

Auf Grund der vorliegenden Resultate halten wir uns zu der Annahme berechtigt, daß gegen die Anwendung der Zeiselschen Methode bei schwefelhaltigen Substanzen kaum ein prinzipielles Hindernis bestehen kann, diese vielmehr mit der von uns vorgeschlagenen Abänderung einer allgemeinen Anwendung fähig sein wird.

Wenn nun Zeisel, sowie Lindsey und Tollens¹⁾ bei ihren Analysen schwefelhaltiger Substanzen kleinere Methoxyl-Zahlen erhielten als sie erwarten durften, so glauben wir die wahre Ursache dieser Erscheinung nicht in der Bildung von Mercaptanen, sondern vielmehr in dem Umstande suchen zu müssen, daß die genannten Forscher zufällig Präparate mit schwer abspaltbaren Alkylgruppen analysiert haben.

¹⁾ loc. cit..

Bei der Ausführung unserer Versuche haben wir die bekannten, für Methoxyl-Bestimmungen geltenden Vorschriften befolgt, an Stelle von Kohlendioxyd verwendeten wir indes einen Wasserstoffstrom. Die Vorlage bestand aus zwei dickwandigen Reagensgläsern mit seitlichem, rechtwinklig gebogenem Ansatzrohr, die mit je 3—4 ccm Pyridin beschickt waren und denen sich noch ein kleines Kölbchen mit etwas Wasser anschloß, um die übelriechenden Pyridin-Dämpfe möglichst zurückzuhalten. Jod konnten wir in der wäßrigen Lösung der dritten Vorlage nach dem Versuch nur in Spuren nachweisen.

Die Zersetzung haben wir stets unter Zusatz von Essigsäureanhydrid¹⁾ durchgeführt, für dessen uneingeschränkte Anwendbarkeit bei Methoxyl-Bestimmungen kürzlich Goldschmiedt²⁾ eingetreten ist, und dessen Ausführungen wohl ein jeder Chemiker, der mit dieser Methode vertraut ist, vollinhaltlich beipflichten wird.

Bald nach Beginn der Operation wird eine Gelbfärbung der Flüssigkeit in der ersten Vorlage bemerkbar, die später auch auf die zweite übergreift; von dem Zeitpunkte der ersten Färbung angefangen, haben wir für gewöhnlich noch eine Stunde erhitzt und dann im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Der Inhalt der Vorlagen wird hierauf in eine Glasschale gebracht, alle Bestandteile der Gefäße sorgfältig mit Wasser nachgespült und die wäßrige Pyridin-Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Schale strahlenförmig; er wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Natriumchromat mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung titriert; nahe der Neutralisationsgrenze verschwindet die eingetretene Rotfärbung aus leicht begreiflichen Gründen bald wieder, es muß daher bis zur bleibenden Färbung titriert werden. Will man einen scharfen Farbumschlag erzielen, so verwendet man zweckmäßig einen kleinen Überschuß von Silberlösung, setzt hierauf eine gemessene Menge $\frac{n}{10}$ -Kochsalz-Lösung zu und titriert nach eingetretener Entfärbung mit Silberlösung zurück.

Die Berechnung der Analyse gestaltet sich überaus einfach, 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung entspricht 0.0031 g OCH_3 .

Bei der Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel läßt sich bekanntlich das Ende der Reaktion an der Klärung der vorgelegten Silberlösung erkennen; es könnte vielleicht als ein Mangel unserer Methode empfunden werden, daß hier ein ähnliches äußeres Zeichen für das Ende des Versuches fehlt; indes wir glauben, daß es mit Rücksicht auf die bereits gesammelten Erfahrungen eines derartigen Zeichens nicht bedarf. Im allgemeinen wird nach einer Stunde Kochzeit der

¹⁾ Herzig, M. 9, 544 [1888].

²⁾ B. 47, 389 [1914].

Versuch als beendet anzusehen sein und bei Substanzen mit schwer abspaltbaren Alkylgruppen kann das Ende der Reaktion auch bei vorgelegter Silberlösung nicht erkannt werden, vielmehr muß hier wie dort die Vorlage gewechselt werden. Ein Verlust kann bei der Analyse stabiler Verbindungen nicht eintreten, wenn man die Vorsicht gebraucht, im Wasserstoffstrom erkalten zu lassen.

	Substanz g	n/10-Silber- lösung ccm	% OCH ₃	
			Gefunden	Berechnet
Oxy-naphthoesäure-methyl- ester	0.2517	12.35	15.22	15.35
Hempinsäure	0.2306	20.4	27.45	27.45
Phenolphthalein - dimethyl- äther	0.3424	19.9	18.03	17.93
Hempinsäure mit 0.2 g Di- phenyl-thioharnstoff	0.2317	20.5	27.46	27.45
Dimethylsulfat	0.1186	18.65	48.77	49.20
2-nitro-anisol-4-sulfonsaures Natrium	0.3388	13.2	12.09	12.16

Wir möchten andererseits darauf aufmerksam machen, daß bei Verbindungen mit leicht beweglichen Alkylgruppen, wie im vorliegenden Falle bei Dimethylsulfat¹⁾, durch einen unvorsichtigen Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur Substanz leicht ein Entweichen von Halogenalkyl vor Adjustieren der Gefäße eintreten kann. Es empfiehlt sich daher, in allen verdächtigen Fällen eisgekühlte Jodwasserstoffsäure oder ein Gemisch derselben mit Essigsäureanhydrid zu verwenden.

Bei der Erforschung schwefelhaltiger Verbindungen, so insbesondere der Eiweißstoffe, dürfte unsere Methode wertvolle Dienste leisten; wir möchten jedoch allen Freunden der Maßanalyse empfehlen, sie auch bei Methoxyl-Bestimmungen schwefelfreier Verbindungen anzuwenden: bei aller Einfachheit des Verfahrens werden Resultate erzielt, die der gravimetrischen Bestimmung an Genauigkeit keinesfalls nachstehen. Ferner ist zu bemerken, daß die früher vielfach lästig empfundenen Nebenreaktionen bei der Methylimid-Bestimmung nach Herzog und Meyer hier ganz ohne Bedeutung sind.

Den weiteren Ausbau der Methode behalten wir uns vor.

¹⁾ Der eine von uns hat kürzlich beobachtet, daß auch ψ -Ester vielfach befähigt sind, mit Jodwasserstoffsäure in der Kälte unter Bildung von Halogenalkyl zu reagieren. Kirpal, Ch. Z. 118, 1191 [1913].