

für die Bestimmung nach *Lieb* als äusseres Schliffstück des Normalschliffes Nr. 0 ausgeführt ist. Der dazugehörnde innere Teil trägt ein weiteres Ableitungsrohr, das in eine zweite Eprouvette eintaucht. — Die Schliffstücke sind mit kleinen Glashaken versehen, damit sie vermittels kleiner Gummibänder leicht zusammengehalten werden können.

Durch diese Anordnung ist die Eprouvette fest mit dem Apparat verbunden und kann nicht abfallen. Zugleich ist ein für allemal dafür gesorgt, dass die Mündung des Einleitungsrohres bis auf den Grund der Eprouvette reicht. Durch den seitlichen Einfüllstutzen lässt sich das Absorptionsmittel leicht nach der Aufstellung des Apparates einfüllen. Das Schliffstück am Einleitungsrohr dient zugleich als Sicherheitserweiterung bei Druckschwankungen im Apparat, durch welche bei der alten Ausführung oft das Absorptionsmittel in die Waschvorrichtung gesaugt wurde. Die Verwendung von Normalschliffen ermöglicht die Benützung mehrerer Eprouvetten an ein und demselben Apparat.

Organisch-chemisches Laboratorium, Mikroanalytische Abteilung, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

### 128. Beiträge zur Mikro-*Zeisel*-Reaktion III<sup>1)</sup>.

Die quantitative Bestimmung von Alkoxy- und Alkylimidgruppen in leichtflüchtigen Substanzen und sehr schwer spaltbaren Verbindungen

von M. Furter.

(19. VIII. 38.)

In der vorangehenden Abhandlung<sup>1)</sup> wurde über eine Reihe von Erfahrungen bei der quantitativen Mikro-*Zeisel*-Bestimmung berichtet und gezeigt, dass ein weiteres Substanzmaterial, das sich gegenüber der *Zeisel*-Reaktion abnormal verhält und dadurch der quantitativen Bestimmung entgeht, mit Hilfe einer neuen einfachen Methodik miterfasst werden kann. Im Verlaufe unserer Arbeiten zeigte es sich aber, dass zwei, allerdings seltener zur Untersuchung gelangende Gruppen von Verbindungen auch bei Anwendung des neuen Verfahrens keine quantitativen bzw. der Theorie entsprechenden Resultate ergeben. Es sind dies alle sehr leichtflüchtigen Substanzen (Sdp. <sub>760 mm</sub> unterhalb 70° C) und die sehr schwer verseifbaren Körper vom Typus einiger Polycarbonsäure-ester, wie sie beim Abbau von Triterpenen erhalten worden sind. Als Beispiel der ersten Gruppe sei Äthyläther genannt. Dieser verflüchtigt sich so leicht, dass auch unter Beobachtung der grössten Vorsichtsmassregeln immer Teile unverseift den *Zeisel*-Apparat passieren. Diese Tatsache wird am besten durch die Tabelle 1 illustriert. Je tiefer der Siedepunkt der untersuchten Substanz liegt, desto grösser sind die Alkoxy-Verluste. Anderseits entnehmen wir der Tabelle aber eine weitere wichtige Tatsache, nämlich die, dass die oben erwähnte neue Methodik (Kolonne: Neuer Apparat) erheblich bessere Resultate ergibt

<sup>1)</sup> II. Helv. 21, 1144 (1938).

als die ursprüngliche nach *Pregl*. Mit zunehmendem Siedepunkt der untersuchten Substanz werden die Defizite immer kleiner, um erfahrungsgemäss bei einer untern Temperaturgrenze von Sdp.  $760\text{ mm} = 70^\circ$  gänzlich zu verschwinden. — Als Vertreter der zweiten Gruppe möge ein Trimethylester einer Abbausäure aus der Betulinreihe dienen. Zwei der drei sicher vorhandenen Methoxylgruppen waren auf normale Art ohne weiteres bestimmbar. Die dritte Gruppe liess sich jedoch auch unter extremen Bedingungen (mehrmaliges Abdestillieren nach Methylimidmethodik) nicht abspalten<sup>1)</sup>.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Einwaage mg	AgJ mg	<i>Pregl</i> - Apparat Gef.	Neuer Apparat <sup>2)</sup> Gef.	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> % Ber.
1.	Ameisensäure-Äthyl- Ester, Sdp. $760\ 54^\circ$	1,491	2,886	37,13		60,82
2.	do.	1,692	3,960	44,89		60,82
3.	do.	2,742	7,422		51,92	60,82
4.	do.	1,906	5,390		54,24	60,82
5.	do.	2,220	7,008		60,55	60,82
6.	do.	1,130	3,260		55,34	60,82
7.	Äthyläther Sdp. $760\ 35^\circ$	1,280	2,352	22,69		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Ber. 78,38
8.	do.	1,322	5,124		47,87	78,38
9.	do.	1,072	2,817		32,46	78,38
10.	do.	0,838	3,280		48,34	78,38

Da keine Mikromethode bekannt ist, die diese Lücke in der organischen Analysentechnik ausfüllen würde, stellten wir uns die Aufgabe, ein Verfahren auszuarbeiten, das ohne allzugrosse experimentelle Schwierigkeiten gestattet, den Alkoxygehalt aller Substanzen der zwei genannten Verbindungsgruppen quantitativ zu bestimmen. Der Gedanke lag nahe zu diesem Zwecke die eigentliche *Zeisel*-Reaktion, die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure, von der Destillation der entstehenden Alkyljodide zu trennen und in einem geschlossenen System durchzuführen. Einerseits werden leichtflüchtige Substanzen so vor dem Entweichen bewahrt und müssen quantitativ umgesetzt werden, andererseits ist für die schwer spaltbaren Verbindungen die Möglichkeit gegeben, die Reaktionszeit beliebig lang auszudehnen, eventuell auch die Temperatur zu variieren, um eine vollständige Verseifung zu erreichen.

<sup>1)</sup> Es ist selbstverständlich, dass die in der Tabelle 1 angeführten Bestimmungen und auch diejenigen mit dem erwähnten Trimethylester äusserst sorgfältig durchgeführt worden sind. Dass die analysierten Substanzen rein waren, geht aus den Ausführungen weiter unten hervor, wo dieselben Präparate nach anderer Methode die erwarteten Resultate ergeben. (Vgl. Tabelle 3.)

<sup>2)</sup> Helv. 21, 1144 (1938).

Die Lösung des Problems ist zur Hauptsache eine apparative Frage, da Wert darauf gelegt werden muss, eine Methodik zu schaffen, die in der Durchführung einwandfrei und doch einfach ist. Ganz besonders wichtig ist natürlich eine einfache und doch quantitative Überführung der Reaktionsprodukte in die Absorptionsvorlage. Dies ist auch die einzige Stelle in dem folgend beschriebenen Verfahren, die einige Schwierigkeiten bereitet und etwas experimentelles Geschick erfordert. — Zudem ergeben sich im Anschluss an die Durchführung der *Zeisel*-Reaktion unter Druck und bei andern Temperaturen als dem Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure unter Atmosphärendruck neue Möglichkeiten, die einer eingehenden Betrachtung bedürfen.

Im Jahre 1886 hat *Zeisel* für die Alkoxy-Gruppenbestimmung leichtflüchtiger Substanzen ein Makroverfahren ausgearbeitet. Er erhitzt diese zusammen mit Jodwasserstoffsäure 2 bis 3 Stunden im Einschlussrohr auf 130° und destilliert nach dem Öffnen des Rohres die entstandenen Alkyljodide in eine Vorlage mit alkoholischer Silbernitratlösung ab. Die beschriebene Methodik<sup>1)</sup> ist ausserordentlich kompliziert und dürfte nur bei ausgeprägter Handfertigkeit verwendbar sein. Zudem würde eine eingehende Betrachtung der Methode verschiedentlich Anlass zur Kritik geben. Besonders dürften die zur Verbindung des Einschlussrohres mit der Destilliervorrichtung verwendeten Schlauchstücke, durch die die heissen Destillate passieren müssen, Quellen dauernder Störungen und Fehler sein.

Das von uns unten beschriebene Verfahren ist das Ergebnis vieler eingehender Versuche und anfänglicher Misserfolge. Wir glauben damit das gesetzte Ziel in weitgehendem Masse erreicht zu haben, was besonders auch durch die am Schluss der Arbeit in Tabelle 3 angeführten Resultate belegt wird. Bei Beachtung der angegebenen experimentellen Technik und der verschiedenen Vorsichtsmassnahmen können mit der Methode mit einem Minimum an Zeitaufwand und apparativen Behelfen einwandfreie Bestimmungen durchgeführt werden.

Von den verschiedenen Apparaten, die im Verlaufe der Arbeit entwickelt und erprobt wurden, hat sich der nachstehend beschriebene einwandfrei bewährt (Fig. 1). Er besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, dem Druckgefäss *B* von etwa 15 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen und dem dazu passenden, mit Normalschliff *S* anschliessbaren Destillationsteil mit der bekannten Waschvorrichtung *W*.

Das Druckgefäss *B* ist aus einem Jenaer Glasrohr von 20 mm äusserem Durchmesser angefertigt. Parallel zur Achse des Gefässes sind oben zwei Röhren angeblasen. *E*, das Einleitungsrohr für das Kohlendioxyd, hat einen Durchmesser von etwa 4 mm. *D*, das

<sup>1)</sup> M. 7, 406 (1886).

Destillationsröhrchen, ist aus dem innern Stück eines Jenaer Normalschliffes Nr. 1 angefertigt und zwar so, dass die Schliffstelle etwas unterhalb der Mitte zwischen Ansatz am Druckgefäss und oberem Ende zu liegen kommt.

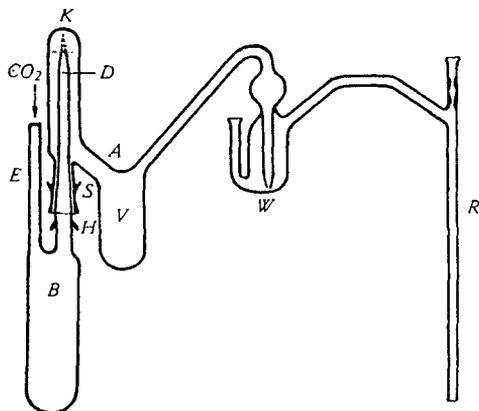


Fig. 1 (ca.  $\frac{1}{3}$  nat. Grösse).

Der Destillationsteil *K-V-W-R*, der lediglich dazu dient, die gebildeten Alkyljodide in die Vorlage überzudestillieren, beginnt mit einer Überfangkappe *K*, die genügend gross gewählt ist, um das Destillierrohr *D* bequem aufzunehmen und die am untern Ende das äussere Gegenstück zum Normalschliff trägt. Die Schliffstücke sind mit kleinen Glashaken *H* versehen. Darüber gezogene kleine Stahldraht-Spiralfedern sollen ein Auseinandergleiten des Schliffes während der Bestimmung verhindern. — Unmittelbar oberhalb des äussern Schliffstückes angesetzt führt ein kurzes Ableitungsrohr *A* in das Sicherheitsgefäss *V*, das überdestillierende Jodwasserstoffsäure aufnehmen soll. Daran anschliessend folgt die bekannte Wascheinrichtung *W* für die Phosphorsuspension und das Ableitungsrohr *R*, das in das Absorptionsreagens für die Alkyljodide taucht. Vorteilhaft wird letzteres in der neuen Form angefertigt<sup>1)</sup>.

Der Schliff *S* wurde ursprünglich in umgekehrtem Sinne verwendet, das heisst äusserer Schliffteil am Druckgefäss *B*, was vorerst im Hinblick auf die bei der Destillation im Rohr *D* sich kondensierende und zurückfliessende Jodwasserstoffsäure natürlicher erscheint (Fig. 2). Da aber das Rohr *D* für den Versuch zugeschmolzen werden muss, um nachher wieder geöffnet zu werden, ist die an erster Stelle beschriebene Anordnung des Schliffes zweckmässiger. Erstens lässt sich ein engeres Rohr viel leichter in der Flamme bearbeiten und

<sup>1)</sup> Helv. 21, 1144 (1938). Der Apparat wird in geeigneter Ausführung von der Firma Carl Kirchner, Glasbläserei, Bern, Freiestrasse, geliefert.

zweitens entsteht beim Absprengen der Rohrspitze nach dem Erhitzen kein toter Raum, in welchem sich dampfförmige Teile des Alkyljodids der Bestimmung entziehen würden, was bei der umgekehrten Reihenfolge der Schlifftteile eintreten müsste.

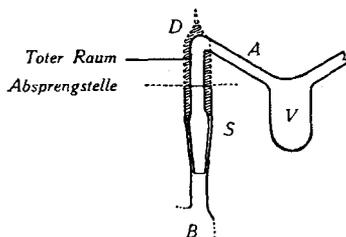


Fig. 2.

Im übrigen ist die Verwendung eines Normalschliffes an dieser Stelle sehr vorteilhaft, da auf einem einzigen Destillationsteil beliebig viele passende Druckteile angebracht werden können. Die auf Vorrat angefertigten Druckteile *B* ermöglichen die Durchführung mehrerer nebeneinander laufender Bestimmungen, wenigstens was die Erhitzung im Druckgefäß anbetrifft.

Für die Ausführung einer Bestimmung wird zuerst das  $\text{CO}_2$ -Einleitungsrohr *E* am Ende zu einer etwa 1,5 cm langen feinen Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Durch das Destillationsrohr *D* beschickt man das Gefäß *B* mit der Einwaage, in fester Form unter Zuhilfenahme des Einwaageröhrchens, als Flüssigkeit in den früher beschriebenen bauchigen Phiolen. Dazu kommen 2—3 Tropfen Essigsäure-anhydrid und 2—3 Krystalle Phenol. Feste Substanzen werden nun durch leichtes Erwärmen über dem Mikrobrenner in dieser Mischung gelöst. Hierauf werden 4 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,7$ ) eingeführt, gegebenenfalls wird damit das Glasstäbchen, das zum Zertrümmern einer Phiole diente (Flüssigkeitseinwaage), abgespült. Nicht zu vergessen ist das Einbringen von 2 Platintetraedern, die später beim Abdestillieren der Alkyljodide den Siedeverzug verhindern sollen. Nun wird unmittelbar das Ende des Rohres *D* im Gebläse zu einer kurzen Spitze ausgezogen und abgeschmolzen.

Das Erhitzen dieses Einschlussrohres kann in einem gewöhnlichen Bombenofen erfolgen. Bequemer ist der speziell für diesen Zweck geeignete, automatisch regulierte elektrische Bombenofen<sup>1)</sup>. In diesem haben die Druckgefäße senkrechte Lage, das heisst die Röhren *E* und *D* werden nicht durch Säure angefüllt und das Einhalten der notwendigen Maximaltemperatur von 135° (vgl. S. 1160) benötigt absolut keine Wartung und Kontrolle.

<sup>1)</sup> Helv. 21, 876 (1938).

Nachdem das Druckgefäß genügend lang erhitzt ist, normalerweise 1 Stunde, bei schwer verseifbaren Substanzen entsprechend mehr (2—4 Stunden), lässt man auf Zimmertemperatur abkühlen. Jetzt nimmt man die Gefäße vorsichtig, am besten mit einer Tiegelflange (Schutzbrille!!) aus dem Ofen heraus und stellt sie unmittelbar in ein *Dewar*-Gefäß, das mit einer Kältemischung (Kohlendioxydschnee + Äther) beschickt ist. — Die Erfahrung hat gezeigt, dass nach etwa 10 Minuten der Inhalt der Druckgefäße so weit abgekühlt (erstarrt) ist, dass diese ohne Gefahr und ohne Substanzverlust geöffnet werden können. Zu diesem Zwecke wird die äußerste Spitze des Rohres *D* mit einem Diamanten geritzt und abgebrochen oder mit einem glühenden Glasstäbchen abgesprengt. In diesem Augenblick strömt unter starkem Geräusch Aussenluft in das Gefäß ein, was beweist, dass durch die Abkühlung im Gefäß ein in jeder Beziehung vorteilhafter Unterdruck entstanden ist. Nun wird möglichst rasch der Destillationsteil mit dem Schliff über das Rohr *D* geschoben und mit den Spiralfedern festgemacht. Zuvor wurde natürlich die Waschvorrichtung mit der Phosphorsuspension in Natriumthiosulfat- und Cadmiumsulfatlösung beschickt und die vorgelegte Eprouvette mit der nötigen Menge alkoholischer Silbernitratlösung versehen. — Entfernt man nun das Druckgefäß aus der Kältemischung, so beginnen in der Waschvorrichtung durch die Ausdehnung des erwärmten Inhalts Blasen aufzusteigen. Damit Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet werden kann, wird die Spitze des Rohres *E* ebenfalls mit dem Diamanten angeritzt und *im* darüber geschobenen Zuleitungsschlauch abgebrochen. Der Kohlendioxydstrom wird so geregelt, dass auf einmal nicht mehr wie 2—3 Blasen in der Vorlage aufsteigen. — Das Gefäß *B* wird nun vorsichtig, zuerst durch Eintauchen in heisses Wasser und nachher mit der etwa 5 mm hohen Flamme des Mikrobrenners erhitzt. Sobald eine Temperatur von 80—90° erreicht ist, beginnt die Abscheidung der Silberjodiddoppelverbindung in der Vorlage. Um das gebildete Alkyljodid quantitativ abzudestillieren, muss die Jodwasserstoffsäure zu schwachem Sieden gebracht werden. Nach etwa 30 Minuten ist die Destillation beendet. Die Überführung des Niederschlages in Silberjodid und die quantitative Aufarbeitung desselben geschieht nach bekannter Methode. Natürlich kann das Alkyljodid ebensogut titrimetrisch bestimmt werden.

#### Bemerkungen.

Die Zugabe von Platintetraedern darf nicht unterlassen werden, da es sonst nicht gelingt, den Kölbcheninhalt ohne starkes Stossen zum Sieden zu bringen.

Vor dem Öffnen der Druckgefäße beobachtet man öfters, dass sich kondensierte Jodwasserstoffsäure in den Spitzen der

Rohre *E* und *D* angesammelt hat. Diese wenigen mm<sup>3</sup> Säure, die Alkyljodid enthalten können, müssen vor dem Absprengen der Spitzen ins Gefäss zurück gebracht werden. Am besten geschieht dies, während das Gefäss noch in der Kältemischung steht, durch Erwärmen der betreffenden Glasstellen unter Zuhilfenahme einer in der Bunsenflamme vorgängig erhitzten Pinzettenspitze.

Der Schliff *S* wird vor dem Zusammenschieben vorteilhaft mit etwas an der Luft zerflossenem Phosphorpentoxyd als Dichtungs- und Schmiermittel bestrichen.

Eine vorübergehend etwas grössere Geschwindigkeit des Kohlendioxydstromes ist ohne Bedeutung. Entsprechende Versuche haben gezeigt, dass dadurch die Absorption von Alkyljodid nicht beeinträchtigt wird.

Die Einwaage von leichtflüchtigen Substanzen.

Schwierigkeiten sind bei der Einwaage von Äthyläther zu erwähnen, wobei besonders auf Ausschluss von Luftfeuchtigkeit geachtet werden muss. Vorteilhaft werden alle Handgriffe in einem grossen mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator vorgenommen. Für die sehr leichtflüchtigen Verbindungen ist die Kapillare an der Einwaagephiolen besonders lang und dünn zu wählen. Beim Zuschmelzen muss möglichst rasch vorgegangen werden, damit nicht durch den Innendruck der sich ausdehnenden Flüssigkeitsdämpfe die Kapillare aufgeblasen und geöffnet wird.

Die *Zeisel*-Reaktion und das Verhalten der Alkyljodide bei Temperaturen über 120°.

Wenn schwer spaltbare Substanzen auf Alkoxygruppen untersucht werden sollen, wird man aus Analogiegründen aus der Verseifungstechnik drei Möglichkeiten in Betracht ziehen, die gestatten, die Reaktionsbedingungen zu verschärfen. 1. Ausdehnung der Versuchsdauer, 2. Grössere Säurekonzentration, 3. Erhöhung der Temperatur.

Der Ausdehnung der Reaktionsdauer steht soweit nichts im Wege, insofern das Nachstehende über die Maximaltemperatur, bei der die Versuche durchgeführt werden dürfen, genügend berücksichtigt wird. Es wird aber kaum der Fall eintreten, dass das Druckgefäss mehr als 4 Stunden erhitzt werden muss. In dieser Zeit dürften auch die hartnäckigsten Substanzen gespalten werden.

Neben der allgemein verwendeten Jodwasserstoffsäure mit einer Dichte von 1,7, wird hie und da auch die konzentriertere mit  $d = 1,9$  empfohlen<sup>1)</sup>. Nach unseren Erfahrungen ist letztere,

<sup>1)</sup> *F. Pregl*, Lehrbuch I. c. S. 185.

auch wenn frisch und vorsichtig hergestellt, für die Zwecke der Mikro-*Zeisel*-Bestimmung ungeeignet. Leerversuche zeigen immer wieder die Bildung von beträchtlichen Mengen Silberjodid, die die Resultate wesentlich beeinflussen. Diese Beobachtung wurde auch bei Verwendung von konz. Natriumthiosulfat- und Cadmiumsulfatlösungen (20 %) für die Phosphorsuspension in der Waschvorrichtung gemacht. Wahrscheinlich enthalten die in der Waschflüssigkeit aufsteigenden Blasen Spuren von gasförmigem Jodwasserstoff, die bis in die Absorptionsvorlage mitgerissen werden. Es ist deshalb von der Verwendung von Jodwasserstoffsäure  $d = 1,9$  zur Verstärkung der Reaktionsbedingungen abzuraten.

Unter Atmosphärendruck siedet Jodwasserstoffsäure ( $d = 1,7$ ) zwischen 120 und 130° C. Bei dieser Temperatur findet deshalb unter normalen Verhältnissen die *Zeisel*-Spaltung statt. Es ist anzunehmen, dass der Reaktionsverlauf durch Erhöhung der Temperatur, wie dies beim vorstehend beschriebenen Mikro-Einschluss-*Zeisel* durchaus möglich ist, beschleunigt wird. Dies wäre an sich erwünscht, nur dürfen eventuelle Nebenreaktionen, die durch die Temperaturerhöhung auftreten können, nicht ausser Acht gelassen werden. — Reaktionen zwischen Jodwasserstoff und dem Substanz-Gerüst sind voraussichtlich ohne Einfluss auf die Bestimmung, da kaum destillierbare Jodverbindungen entstehen können. Dagegen ist das Verhalten der Alkyljodide bei höherer Temperatur von ausschlaggebender Bedeutung.

Um diese Verhältnisse unter den Bedingungen, wie sie beim Mikro-Einschluss-*Zeisel* möglich sind, kennen zu lernen, wurden eine Reihe entsprechender Versuche durchgeführt. Einige bekannte, reine, methoxylhaltige Testsubstanzen wurden zu diesem Zwecke nach dem beschriebenen Verfahren der Jodwasserstoffspaltung unterworfen und zwar mit Ausnahme der Temperaturhöhe und Versuchsdauer unter sonst genau gleichen Bedingungen. Die folgende Tabelle 2 gibt Aufschluss über die erhaltenen Resultate. Die Werte sind so berechnet, dass der theoretisch zu erwartende Alkoxygehalt = 100 % gesetzt wurde und die jeweils gefundenen Alkoxy mengen darauf bezogen sind<sup>1)</sup>.

Die Versuche zeigen deutlich die ungünstige Einwirkung der Temperaturerhöhung auf die *Zeisel*-Reaktion bzw. auf die daraus entstehenden Produkte. Schon oberhalb 150° ist eine katastrophale Abnahme an Alkyljodid zu beobachten. Bei 300° ist die Nebenreaktion zur Hauptreaktion geworden, es findet sich im Einschlussrohr überhaupt keine messbare Menge Alkyljodid mehr.

<sup>1)</sup> Selbstverständlich geben alle bei diesen Versuchen verwendeten Substanzen schon bei der Bestimmung nach der üblichen *Zeisel*-Methodik theoretische Resultate.

Tabelle 2.

	Substanz	Einwaage mg	AgJ mg	Gefundenes AlkoxyI, be- zogen auf: Theorie = 100%	Erhitzungs- temp. ° C	Dauer Stunden
1.	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	4,341	2,90	100,0	130°	4
2.	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3,449	11,10	100,1	130—135°	1
3.	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub>	5,211	4,23	64,5	160—170°	5
4.	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	6,626	11,83	49,5	160—165°	3
5.	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	3,220	11,11	50,1	170—180°	3
6.	C <sub>34</sub> H <sub>56</sub> O <sub>8</sub>	3,458	1,257	22,9	200—210°	3
7.	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub>	4,249	0,70	18,2	250°	2
8.	C <sub>34</sub> H <sub>56</sub> O <sub>8</sub>	2,882	—	0	265—300°	5

1. Dextro-pimarsäure-Methylester, 2./4. Ameisensäure-Äthylester, 5. Äthyläther, 3./7. Trimethylester einer Säure aus der Betulin-Reihe, 6./8. Tetramethylester einer Säure aus der Betulinreihe.

Welche Art Reaktion für das Verschwinden des Alkyljodids verantwortlich ist, geht aus einer Reihe älterer und jüngerer Beobachtungen hervor. *Kekulé* zeigte schon 1866, dass Jodbenzol, mit Jodwasserstoff im Rohr erhitzt, in Jod und Benzol zerfällt<sup>1)</sup>. *Butlerow*<sup>2)</sup> untersuchte Gemische von Methyljodid, Äthyljodid und Jodwasserstoff. Er findet nach dem Erhitzen im Einschlussrohr als Reaktionsprodukte Methan bzw. Äthan und Jod. — Über das Verhalten von reinen Alkyljodiden ohne Beimischungen bei höheren Temperaturen geben Versuche von *M. Bodenstein*<sup>3)</sup> Aufschluss. Oberhalb von 250° C findet wohl Zersetzung statt, deren Verlauf ist aber sehr langsam.

Die neueste gründliche Bearbeitung dieser Fragen wurde von *Richard A. Ogg Jr.*<sup>4)</sup> publiziert. Er verfolgt an Hand eines ausgedehnten Versuchsmaterials eingehend die thermische Kinetik von Mischungen gasförmigen Alkyljodids mit Jodwasserstoff. Die von den frühern Beobachtern gemeldeten Resultate werden im ganzen bestätigt und im einzelnen weiter vervollständigt. Demzufolge erleiden reine Alkyljodide im Beisein von Jodwasserstoff bei Temperaturen von 250—300° C einen raschen Zerfall in Kohlenwasserstoff und Jod. Der Verlauf der Zersetzung ist temperaturbedingt. Schon bei 230—240° C wird eine 10—60-proz. Umsetzung erreicht. Reine Alkyljodide für sich allein, also ohne Jodwasserstoff auf dieselbe Temperatur erhitzt, zeigen nur sehr langsame Zersetzung. Die Energieverhältnisse dieser beiden

<sup>1)</sup> A. 137, 163 (1866).

<sup>2)</sup> A. 144, 36 (1867).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. 13, 56 (1894); 22, 1 (1897); 29, 295 (1898).

<sup>4)</sup> Am. Soc. 56, 526 (1934).

hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionen lassen das erwähnte Verhalten begründet erscheinen.



Für die Verhältnisse, wie sie im Mikro-Einschluss-Zeisel vorliegen, ist die Gleichung mit exothermer Wärmetönung massgebend. Da nach *Ogg* die Umsetzung nach 1 oberhalb 230° relativ rasch verläuft, ist es von besonderem Interesse zu wissen, bei welchen Temperaturen diese Reaktion so langsam wird, dass innerhalb der für unsere Versuche in Frage kommenden Zeiten die Zersetzung ohne Einfluss auf das Endresultat bleibt. Zufolge der in der Tabelle 2 aufgeführten Beobachtungen muss diese Temperatur unterhalb von 140° C erwartet werden. Eine von *Ogg* gegebene Formel erlaubt uns, den Reaktionsverlauf bzw. die Zerfallsgeschwindigkeit in bezug auf die Temperatur rechnerisch zu verfolgen. Für Temperaturen unterhalb von 140° C findet man tatsächlich eine so starke Vergrößerung der Halbwertszeit der Reaktion nach 1, dass auch für extreme Versuchsausdehnung (mehrständiges Erhitzen der Einschlusskölbchen) die noch mögliche Zersetzung des Alkyljodids das Endresultat nicht fehlerhaft beeinflussen kann.

Unsere diesbezüglichen Versuchsergebnisse erhalten dadurch ihre theoretische Begründung. Es muss demzufolge die strenge Forderung aufgestellt werden, dass die für die *Zeisel*-Reaktion verwendeten Einschlussgefäße niemals über 140° C erhitzt werden dürfen. Eine zuverlässige Sicherheitsmassnahme in diesem Sinne und genaue Temperaturmessung sind deshalb unerlässlich. Der oben schon erwähnte, automatisch regulierte Bombenofen eignet sich aus diesem Grunde ganz besonders für die Erhitzung der Druckgefäße.

In Tabelle 3 sind einige Bestimmungen von Äthyläther, Ameisensäure-äthylester als sehr leichtflüchtige Verbindungen und von Dextro-pimarsäure-methylester als bekannte feste Testsubstanz aufgeführt. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung untereinander und mit der Theorie.

Die Werte von Äthyläther sind auf C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gehalt berechnet. (Log. Faktor für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> als AgJ bestimmt = 09226.) Die Analysen 8 und 9 sind mit dem schon eingangs erwähnten schwer verseifbaren Trimethylester aus der Betulinreihe durchgeführt worden. Obschon die Resultate nicht innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegen, sind sie doch als gut zu bezeichnen, wenn man bedenkt, dass mit der üblichen Methodik Werte von 10,7% OCH<sub>3</sub>, also genau zwei

<sup>1)</sup> Die Bindungswerte für die Kohlenstoff-Jod- und die Wasserstoff-Jod-Bindungen sind einer Arbeit von *Kistiakowsky* und *Gershinowitz*, J. Chem. Phys. 1, 432 (1933) entnommen.

Methoxygruppen an Stelle der drei vorhandenen gefunden wurden. Die Bestimmung Nr. 9 wurde eine Stunde länger erhitzt als Nr. 8, daher wahrscheinlich das etwas bessere Resultat.

Tabelle 3.

Nr.	Substanz	Einwaage mg	Ag-J mg	% OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> bzw. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> bzw. OCH <sub>3</sub>	
				Gef.	Ber.
1.	Äthyläther . . . .	1,770	11,20	78,29	78,40
2.	do. . . . .	2,389	15,345	78,43	78,40
3.	do. . . . .	1,820	11,52	78,26	78,40
4.	Ameisensäure- äthylester . . . .	3,449	11,00	61,16	60,85
5.	do. . . . .	3,604	11,50	61,20	60,85
6.	do. . . . .	2,460	7,80	60,82	60,85
7.	Dextro-pimarsäure- methylester . . . .	4,341	2,90	9,83	9,80
8.	Trimethylester . .	6,751	7,92	15,47	16,65
9.	do. . . . .	4,451	5,30	16,10	16,65

Alle Bestimmungen wurden zwei Stunden auf eine Temperatur von 135—140° C erhitzt, Nr. 9 drei Stunden.

Organisch-chemisches Laboratorium,  
Mikroanalytische Abteilung,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

### 129. Quantitative Bestimmung der Tocopherole in verschiedenen Ausgangsmaterialien

von P. Karrer und H. Keller.

(22. VIII. 38.)

In einer vorstehenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich  $\alpha$ -Tocopherol mit Gold(III)-chloridlösung in 80-proz. Alkohol potentiometrisch scharf titrieren lässt; ganz gleich verhält sich auch  $\beta$ -Tocopherol (Neotocopherol). In beiden Fällen werden pro Mol Tocopherol 2 Äquivalentgewichte AuCl<sub>3</sub> verbraucht (3 Mol Tocopherol erfordern 2 Mol AuCl<sub>3</sub>).

Bei Verwendung dieser Tocopherol-Bestimmungsmethode zur Ermittlung der Tocopherolmengen in verschiedenen natürlichen Ausgangsmaterialien war zunächst die Frage abzuklären, inwieweit Begleitstoffe, die sich in den unverseifbaren Anteilen von Fetten und Ölen finden, die Titrationsergebnisse beeinflussen. Hierbei hat sich