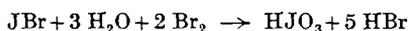


### 189. Mikrobestimmung von Alkylimid-Gruppen

von H. E. Fierz-David, E. Pfanner und F. Oppliger.

(12. X. 45.)

Die Mikrobestimmung der Alkyl-Gruppen am Stickstoff wird nach dem gleichen Prinzip wie die Makromethode<sup>1)</sup> ausgeführt und beruht, analog wie diejenige der Alkyl-Gruppen am Sauerstoff, auf der Abspaltung von Alkyljodid beim Erhitzen der zu analysierenden Substanz mit Jodwasserstoffsäure und anschliessender Bestimmung des am Alkylrest gebundenen Jodes. Diese kann sowohl auf gravimetrischem als auch auf massanalytischem Wege durchgeführt werden. Im ersten Falle<sup>2)</sup> werden die flüchtigen Alkyljodide in einer mit alkoholischer Silbernitratlösung beschickten Vorlage unter Bildung eines Doppelsalzes von Silberjodid und Silbernitrat aufgefangen. Durch Zugabe von salpetersäurehaltigem Wasser wird dieses Doppelsalz zerstört und der Silberjodidniederschlag wie bei der Mikrobestimmung von Halogen nach *Pregl*<sup>3)</sup> aufgearbeitet. Im zweiten Fall<sup>4)</sup> wird das Alkyljodid in einer Vorlage mit Natriumacetat-Eisessig-Lösung, welcher zuvor einige Tropfen Brom zugesetzt worden sind, aufgefangen. Hier wird das Alkyljodid in Alkylbromid und Jodbromid umgewandelt. Letzteres wird dann durch Brom nach der folgenden Gleichung:



zu Jodsäure oxydiert. Die dabei sich bildende Bromwasserstoffsäure wird durch die anwesende Natriumacetatlösung gepuffert. Nachdem das überschüssige Brom durch Ameisensäure zerstört wurde, gibt man Kaliumjodid und Schwefelsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Mikrobüretten mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung.

Es hat sich gezeigt, dass die Mikro-Alkylimid-Bestimmung<sup>5)</sup> im Gegensatz zur Alkoxy-Bestimmung sehr grosse Schwierigkeiten bereitet, die nicht in der Bestimmung des Alkyljodids liegen, da dieselbe in beiden Fällen gleich ausgeführt wird, sondern in der

<sup>1)</sup> *J. Herzig* und *H. Meyer*, *B.* **27**, 319 (1894); *M.* **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).

<sup>2)</sup> *Pregl/Roth*, Die quantitative organ. Mikroanalyse S. 210 (1935).

<sup>3)</sup> *Pregl/Roth*, l. c., S. 126.

<sup>4)</sup> *Pregl/Roth*, l. c., S. 220.

<sup>5)</sup> *S. Edlbacher*, *Z. physiol. Ch.* **101**, 278 (1918); *A. Friedrich*, *Mikroch.* **7**, 195 (1929); *F. Vieböck* und *C. Brecher*, *B.* **63**, 3207 (1930); *K. H. Slotta* und *G. Haberland*, *B.* **65**, 127 (1932); *Pregl/Roth*, l. c., S. 209.

quantitativen Abspaltung der am Stickstoff befindlichen Alkylgruppen. Die Alkylgruppen, die am Sauerstoff sitzen, werden schon bei  $140^{\circ}$ — $160^{\circ}$  restlos abgespalten, wogegen diejenigen am Stickstoff zuerst durch die Jodwasserstoffsäure in das quarternäre Ammoniumsalz übergeführt werden müssen und erst über  $300^{\circ}$  quantitativ abgespalten werden. Aus diesem Grunde ist es notwendig auf ca.  $360^{\circ}$  zu erhitzen. Um eine bessere Abspaltung zu erreichen, hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, wenn man die zu analysierende Substanz vor der Zugabe der Jodwasserstoffsäure in etwas Phenol und Ammoniumjodid löst<sup>1)</sup>. Die von *Edlbacher* vorgeschlagene Zugabe von Goldchlorid als Katalysator haben wir als überflüssig erachtet, da wir keine Schwankungen der Resultate mit oder ohne Zugabe desselben beobachten konnten.

Fig. 1 und 2 zeigen zwei der gebräuchlichsten Apparaturen zur Mikro-Alkylimid-Bestimmung.

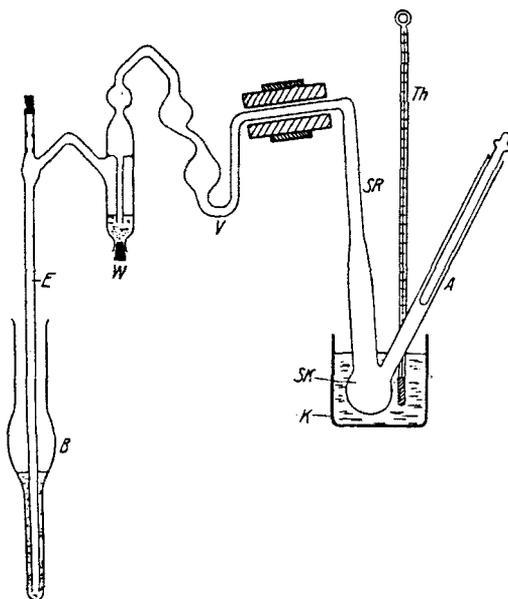


Fig. 1.

Apparat für die Methylimidbestimmung nach *F. Pregl* und *H. Lieb*<sup>2)</sup>.

K	Kupfer- oder Eisengefäß, gefüllt mit feinem Kupferoxyd	SR	Siederöhrchen
Th	Thermometer	V	Vorlage
SK	Siedekölbchen	W	Waschvorrichtung

<sup>1)</sup> *S. Edlbacher*, l. c.; *R. Kuhn* und *H. Roth*, B. **67**, 1458 (1934); *R. Kuhn* und *F. Giral*, B. **68**, 387 (1935).

<sup>2)</sup> *Pregl/Roth*, l. c., S. 229.

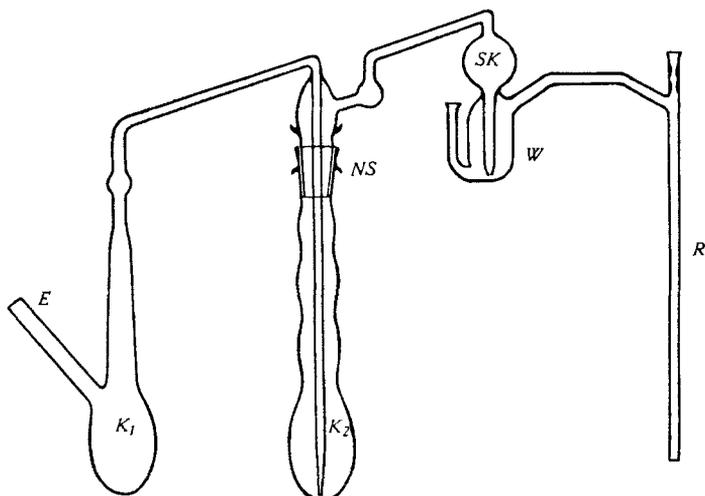


Fig. 2.

Apparatur für die Methylimidbestimmung nach *M. Furter*<sup>1)</sup>.

K <sub>1</sub>	Erstes Siedekölbchen	SK	Sicherheitskugel
K <sub>2</sub>	Zweites Siedekölbchen	W	Waschvorrichtung
E	CO <sub>2</sub> -Einleitungsrohr	R	Ableitungsrohr
NS	Normalschliff Nr. 2		

Das Abspalten der Alkyl-Gruppen geschieht in einem Siedekölbchen, welches in einem mit feinem Kupferoxyd gefüllten Gefäß auf ca. 360° erhitzt wird. Die dabei überdestillierende Jodwasserstoffsäure wird in Kugeln oder in einem zweiten Siedekölbchen aufgefangen, aus welchem sie wieder in das Zersetzungskölbchen zurückgesogen werden kann, da eine zweite, eventuell sogar eine dritte Destillation notwendig ist, um richtige Analysenresultate zu erhalten. Während der Bestimmung wird ein Kohlendioxyd-Strom durch die Apparatur geleitet, damit das sich bildende Alkyljodid quantitativ in die Vorlage gespült wird. Das Mitgerissenwerden von Jodwasserstoffsäure-Dämpfen, durch welches Fehlresultate entstehen, wird durch ein Waschgefäß, beschickt mit einer Lösung von Natriumthiosulfat, Cadmiumsulfat und einer Aufschlämmung von rotem Phosphor, verhindert.

Bei der Alkoxyd-Bestimmung kann diese Waschflüssigkeit genügen, um ein restloses Zurückhalten der Jodwasserstoff-Dämpfe zu gewährleisten. Bei der Alkylimid-Bestimmung dagegen, wo auf 360° erhitzt werden muss, ist eine quantitative Absorption dieser Dämpfe durch die Waschflüssigkeit sehr fraglich, da schon bei Anwesenheit geringer Mengen Jodwasserstoffsäure Schwefel ausgeschieden wird, und man nicht weiss, wann die Waschflüssigkeit verbraucht und dadurch die Analyse verloren ist<sup>2)</sup>. Es bleibt somit dem Zufall überlassen, ob man genaue Analysenresultate erhält. Diesen Nachteil der Alkylimid-Bestimmung haben schon verschiedene Autoren erwähnt und versucht, durch bessere Kondensation der Jodwasserstoff-Dämpfe, durch Anbringen eines zweiten Waschgefäßes<sup>3)</sup> oder durch Wechseln der Waschflüssigkeit zwischen den Destillationen zu beheben.

<sup>1)</sup> *M. Furter*, *Helv.* **21**, 1144 (1938).

<sup>2)</sup> z. B. *Pregl/Roth*, I. c., S. 233.

<sup>3)</sup> *P. Haas*, *Mikroch.* **7**, 69—87 (1929).

Die in unserem Laboratorium ausgeführten Versuche haben jedoch ergeben, dass durch keine dieser Methoden ein restloses Zurückhalten der Jodwasserstoff-Dämpfe, vor allem bei etwas grösseren Einwagen (10—20 mg) und dadurch bewirkter Verlängerung der Analyse, erreicht wird. Es war daher naheliegend, zu versuchen, die Nachteile der bisherigen Methoden:

1. Leichtes Springen des Siedekölbchens, hervorgerufen durch ungleichmässiges Erhitzen des Kupferoxydheizbades,
2. schlechte Kondensation der Jodwasserstoffsäure-Dämpfe,
3. ungenügende Absorption derselben durch die Waschflüssigkeit,
4. Flüssigkeitsverluste aus der Vorlage durch Verspritzen, entstanden durch unregelmässiges Aufsteigen der Gasblasen, zu beheben. Es ist uns gelungen, die Apparatur und die Absorption der Jodwasserstoffsäure so zu ändern, dass ohne Schwierigkeiten mit derselben Apparatur Alkoxy-, Alkylimid-, Alkoxy- neben Alkylimid- und Methoxy- neben Äthoxy-Gruppen quantitativ bestimmt werden konnten.

Neue Apparatur.

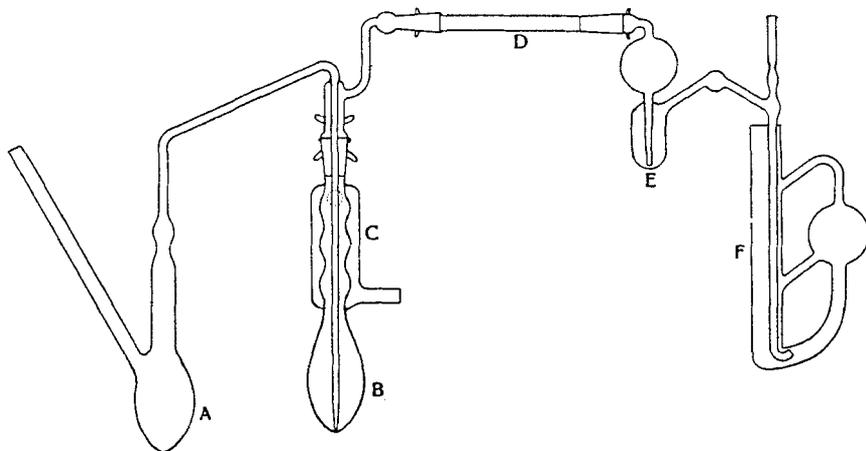


Fig. 3.

Apparatur zur Halbmikro-Methylimidbestimmung.

- |                         |                       |
|-------------------------|-----------------------|
| A Siedekölbchen         | D Absorptionsröhrchen |
| B Zweites Siedekölbchen | E Waschvorrichtung    |
| C Kühler                | F Absorptionsvorlage  |

Die vier Nachteile wurden folgendermassen behoben:

ad 1. Verwendung eines elektrisch geheizten Luftbades, hergestellt aus fünf keramischen Plättchen, welche mit Rillen zur Aufnahme des spiralförmig gewickelten Heizdrahtes versehen sind (Fig. 4).

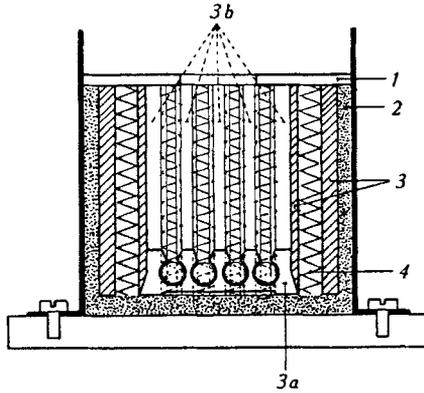


Fig. 4.

- |                |                             |
|----------------|-----------------------------|
| 1 Asbestplatte | 3 u. 3 a keramische Platten |
| 2 Kieselgur    | 4 Heizspirale               |

ad 2. Kühlmantel C um das Kölbchen B. Blosser Luftkühlung der Kugeln bzw. des zweiten Siedekölbchens genügt nicht, um die Jodwasserstoffsäure-Dämpfe zu kondensieren. Aus diesem Grunde haben wir das zweite Siedekölbchen mit einem direkt angeschmolzenen Kühler versehen. Zur Kühlung darf jedoch nicht gewöhnliches Leitungswasser verwendet werden, da dasselbe zu kalt ist und auch das gebildete Methyljodid (Sdp.  $43^{\circ}$ ) bzw. Äthyljodid (Sdp.  $72^{\circ}$ ) zur Kondensation bringen würde. Durch Verwendung eines Thermostaten (nach *Höppler*) der Firma *Gebr. Haake* in Medingen bei Dresden kann Kühlwasser von konstanter Temperatur ( $40$  bzw.  $70^{\circ}$ ) durch den Kühler geleitet werden.

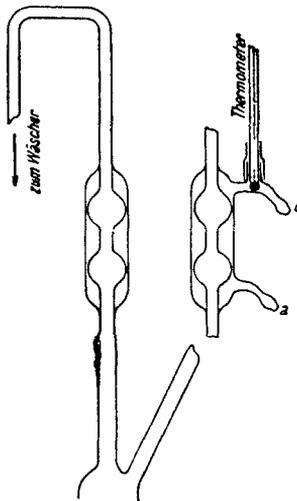


Fig. 5.

Nach Abschluss unserer Versuche mit der neuen Apparatur erschien eine Veröffentlichung von *Th. Meinhard*<sup>1)</sup>, in welcher ebenfalls eine Verbesserung der Mikro-methoxylbestimmungsapparatur beschrieben wurde. Dieser Autor verwendet eine Apparatur mit nur einem Siedekölbchen, welches er aber — wie wir das zweite Kölbchen — mit einem Kugelhühler versehen hat.

Das Kühlwasser lässt er aus einer erhöht stehenden Tubusflasche durch den Kühler fließen. Um die gewünschten Wassertemperaturen zu erhalten, muss die Durchflussgeschwindigkeit durch den Kühler geregelt und die Temperatur des Wassers ständig kontrolliert werden. Wir finden es deshalb zweckmässiger, wenn man, wie es bei unseren Versuchen geschehen ist, Kühlwasser aus einem Thermostaten verwendet.

ad 3) An Stelle der ungenügenden Waschflüssigkeit wird, zum restlosen Zurückhalten der Jodwasserstoffsäure, ein mit Natronasbest<sup>2)</sup> und Glaswolle gefülltes Absorptionsröhrchen verwendet. Dieses ist durch Normalschliffe mit den übrigen Teilen der Apparatur verbunden. Die Schliffe werden durch Phosphorsäure oder durch *Krönig'schen* Glaskitt abgedichtet.

Durch die Verwendung von Natronasbest musste selbstverständlich das üblicherweise als Spülgas benutzte Kohlendioxyd durch reinen Stickstoff ersetzt werden.

ad 4) Durch eine neue Form der Vorlage. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, wird ein Austreten und Verspritzen der Flüssigkeit selbst bei stossweiser Gasentwicklung unmöglich. Das Gas trennt sich in der Glaskugel von der Flüssigkeit und verliert dabei so stark an Geschwindigkeit, dass praktisch keine Flüssigkeit mitgerissen werden kann. Treten trotzdem Spritzer auf, so werden Verluste durch das obere, seitliche Verbindungsröhrchen vermieden. Das untere Röhrchen ermöglicht eine Zirkulation der Absorptionsflüssigkeit.

Die Mikro-Bestimmungen mit dieser Apparatur erfolgen in der üblichen Weise, doch soll im folgenden die Ausführung einer Halbmikro-Methylimidbestimmung beschrieben werden.

#### Halbmikro-Methylimidbestimmung.

Die Einwage der Substanz (10—20 mg) geschieht in der üblichen Weise mit Hilfe eines Stielwägeröhrchens (für feste Substanzen) bzw. mit einer Phiole (für Flüssigkeiten). Die gewogene Substanz gibt man in das erste Siedekölbchen der sorgfältig gereinigten Apparatur. Dann gibt man etwas Phenol (ca. 0,3 g) zu und bringt die Substanz unter gelindem Erwärmen mit der kleingestellten Flamme des Mikrobrenners in Lösung. Bei Flüssigkeitseinwagen ist es notwendig, die Phiole vor dem Schmelzen zu zertrümmern. Dies erfolgt mit einem am unteren Ende gerillten Glasstab. Um Flüssigkeitsverluste zu vermeiden, wird derselbe ca. 7 cm oberhalb des gerillten Endes abgeschnitten und in das Kölbchen zurückgegeben.

<sup>1)</sup> *Th. Meinhard*, Mikroch. 30, 276—278 (1942).

<sup>2)</sup> Natronasbest der Firma *E. Merck*, Darmstadt, gemischt mit 25% Calciumchlorid, um ein zu starkes Zusammenbacken des Natronasbestes zu verhindern.

Nach dem Schmelzen mit Phenol und Abkühlen gibt man ca. 0,2 g Ammoniumjodid und 4 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup> zu. In das Einfüllrohr bringt man ein mit einer Kerbe (Gasdurchgang) versehenes Verschlussröhrchen. Der Anschluss an die Stickstoffleitung erfolgt durch einen Schlauch. Es ist darauf zu achten, dass nur trockener Stickstoff verwendet wird, da sonst die Konzentration der Jodwasserstoffsäure unter 1,70 sinken würde und eine quantitative Abspaltung der Alkyl-Gruppen nicht mehr möglich wäre. Um ein Stossen der Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen zu vermeiden, ist es vorteilhaft, wenn man noch ein Platintetraeder zugibt.

Dann beschickt man das Kölbchen B mit 2 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure. Der Schliff dieses Kölbchens wird mit der gleichen Säure abgedichtet. In das Absorptionsröhrchen D wird zwischen zwei Schichten von Glaswolle eine Mischung von 75% Natronasbest, 25% Calciumchlorid und etwas Glaswolle eingefüllt. Die Schiffe des Absorptionsröhrchens werden mit etwas flüssig gewordenem Phosphorpentoxyd abgedichtet. Die Waschanordnung, die nur zur Kontrolle dient und, wie Versuche ergeben haben, ohne weiteres weggelassen werden kann, wird mit 1 cm<sup>3</sup> 5-proz. Cadmiumsulfat- und 1 cm<sup>3</sup> 5-proz. Natriumthiosulfatlösung beschickt. Das Gaseinleitungsrohr in die Vorlage wird mit destilliertem Wasser ausgespült. Dann bringt man ein Tröpfchen Wasser auf die obere Öffnung und verschliesst sofort mit einem kleinen Kork, sodass ein Wasserverschluss entsteht. Zum Schluss füllt man in die Vorlage 14 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natriumacetat-Eisessiglösung und 0,15 cm<sup>3</sup> Brom ein. Jetzt beginnt man mit dem Durchleiten von Stickstoff. Dabei muss der Gasstrom so reguliert werden, dass immer nur eine Blase auf einmal in der Absorptionsvorlage aufsteigt. Nachdem das Kölbchen B in einem Kupferoxydpulverbad auf 165° erhitzt wurde, beginnt die eigentliche Analyse.

Das die zu analysierende Substanz enthaltende Kölbchen wird langsam erhitzt und der Heizstrom mittels Widerständen so reguliert, dass die Temperatur nicht über 160—200° steigt. Dabei destilliert die Jodwasserstoffsäure in das Kölbchen B über. Der Kühler C, gespeist mit vorgewärmtem Wasser aus dem Thermostaten, verhindert, dass die Säure (Spuren ausgenommen) in das Absorptionsröhrchen gelangt. Nach beendeter Destillation steigert man die Temperatur des Kölbchens A auf 360—400°, hält sie während 45 Minuten auf dieser Höhe, schaltet darauf den Heizstrom aus und entfernt bei 110° die Absorptionsvorlage. Nach dem Abstellen des Stickstoffstromes bewirkt die weitere Abkühlung des Siedekölbchens A ein Zurücksaugen der überdestillierten Jodwasserstoffsäure. Darauf wird die Vorlage F wieder in die ursprüngliche Lage gebracht, der Stickstoffstrom eingeschaltet und mit der zweiten Destillation begonnen. Nach Beendigung derselben wird das Kölbchen A 30 Minuten lang auf 360—400° erhitzt. Dann wird die Substanz, auf die schon beschriebene Weise, wieder in das erste Kölbchen zurückgesogen und es erfolgt eine dritte und letzte Destillation. Daran anschliessend wird, nochmals 30 Minuten auf 360—400° erhitzt.

Jetzt wird die Absorptionsvorlage entfernt und deren Inhalt in einem mit 25 cm<sup>3</sup> 20-proz. Natriumacetatlösung beschickten *Erlenmeyer*-Kolben (200 cm<sup>3</sup>) mit Schliffstöpsel gegossen. Durch gründliches Spülen der Vorlage und des Einleitungsröhrchens mit zweimal destilliertem Wasser werden auch die letzten Reste der Absorptionsflüssigkeit in den *Erlenmeyer* gebracht. Mit einigen Tropfen Ameisensäure wird nun das überschüssige Brom zerstört und mit 25 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Dann gibt man 5 cm<sup>3</sup> einer 10-proz. Kaliumjodidlösung zu und titriert nach 2 Minuten mit einer 0,1-n.-Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Stärke als Indikator.

1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfat entspricht 1,5025 mg CH<sub>3</sub>  
 1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. „ „ „ 2,9040 mg C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Zur Kontrolle der beschriebenen Apparatur wurden folgende Substanzen analysiert:

<sup>1)</sup> Jodwasserstoffsäure p. a. *Merck*, d = 1,70.

1. Alkoxybestimmung.

	Einw. mg	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef. OCH <sub>3</sub> %	Ber. OCH <sub>3</sub> %
a) Methoxyl.				
Anissäure C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	19,24	7,620	20,48	20,40
Methyliertes Orange I C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> SNa	22,56	3,710	8,50	8,52
	Einw. mg	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef. OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> %	Ber. OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> %
b) Äthoxyl.				
1-Äthoxy-4-(2',4'-dinitrophenyl)-amino- naphthalin C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub> <sup>1)</sup> . . . . .	20,77	3,562	12,88	12,75

2. Methylimidbestimmung.

	Einw. mg	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef. CH <sub>3</sub> %	Ber. CH <sub>3</sub> %
Dimethylanilin C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N . . . . .	13,47	13,232	24,60	24,80
Dimethylanilin C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N . . . . .	11,01	10,847	24,67	24,80
Atropin (Base) C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N . . . . .	18,05	3,805	5,28	5,24
Morphin (Base) C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N . . . . .	23,54	4,821	5,13	5,27
Ephedrin C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> ON . . . . .	24,81	8,940	9,02	9,10

3. Methoxyl- und Methylimidbestimmung nebeneinander.

	Einw. mg	cm <sup>3</sup> 0,1-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef. OCH <sub>3</sub> %	Ber. OCH <sub>3</sub> %
Codein (Base) C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> N·H <sub>2</sub> O . . . . .	24,98	4,802	9,94	9,78
			Gef. CH <sub>3</sub> %	Ber. CH <sub>3</sub> %
		4,634	4,65	4,74

Bestimmung von Methoxyl neben Äthoxyl.

Die oben beschriebene Apparatur kann sowohl für die quantitative Bestimmung von einer Alkoxy- neben einer Alkylimid-Gruppe als auch von einer Methoxyl- neben einer Äthoxyl-Gruppe verwendet werden.

Bei der ersten Bestimmung wird zuerst 45 Minuten auf 165—170° erhitzt, wodurch alles Methoxyl- bzw. Äthoxyl abgespalten wird. Dann wird die Vorlage entfernt und

<sup>1)</sup> R. Graf, Diss. E.T.H. 1942, S. 41.

durch Titration der Gehalt an  $\text{OCH}_3$  bzw.  $\text{OC}_2\text{H}_5$  bestimmt. Nach Anbringung einer neuen Vorlage wird auf  $360\text{--}400^\circ$  erhitzt und wie bei der gewöhnlichen Methyimidbestimmung weitergeföhren.

Bei der quantitativen Bestimmung von Methoxyl neben Äthoxyl ist es notwendig, zwei Bestimmungen auszuführen. Zuerst wird durch eine gewöhnliche *Zeisel*-Bestimmung die Menge des alkylierten Sauerstoffs bestimmt. Dieselbe wird aus der Menge des ausgeschiedenen und durch Titration ermittelten Jodes berechnet. Durch eine zweite Analyse werden die Procente Kohlenstoff und Wasserstoff des am Sauerstoff befindlichen Alkylrestes bestimmt. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die entstehenden Alkyljodide in den C,H-Ofen zu leiten, um durch Verbrennung mit Sauerstoff und Absorption mit Natronasbest und Anhydron die entstandenen Mengen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu bestimmen. Damit die Gase direkt in das C,H-Verbrennungsrohr eingeleitet werden können, ist es notwendig, dass dieselben absolut trocken sind. Da bei der neuen Apparatur ein Absorptionsröhrcchen, gefüllt mit Natronasbest, an Stelle der Waschflüssigkeit zur restlosen Entfernung der Jodwasserstoffsäure verwendet wird und wir das Waschgefäß nur zur Kontrolle beibehalten haben, kann letzteres ohne weiteres weggelassen werden. Dadurch wird ein absolut trockenes Gas erhalten, da beim Durchgang durch das mit Natronasbest gefüllte Röhrcchen auch alle Spuren von Wasser zurückgehalten werden. Bei dieser Bestimmung wird das Absorptionsröhrcchen durch einen Normalschliff mit einem Einleitungsröhrcchen verbunden, welches direkt durch den Gummiverschluss in das C,H-Verbrennungsrohr mündet (Fig. 6).

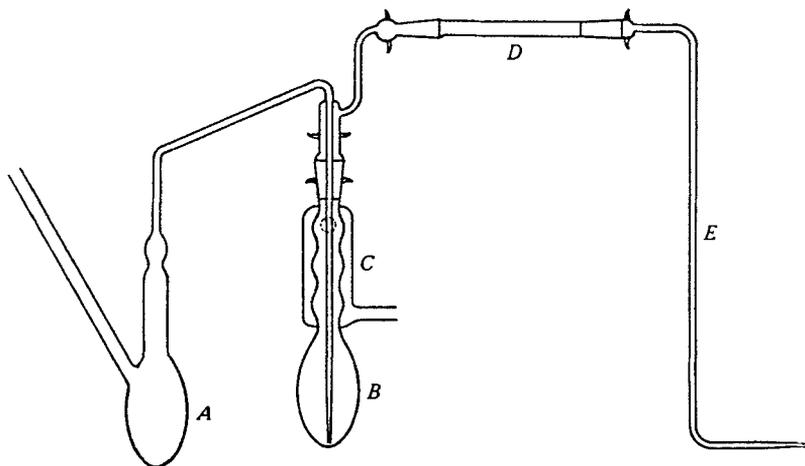


Fig. 6.

- |  |                        |
|--|------------------------|
| A Siedekölbchen                                    | C Kühler               |
| B Zweites Siedekölbchen                            | D Absorptionsröhrcchen |
| E Einleitungsröhrcchen in das C,H-Verbrennungsrohr |                        |

Da wir bei allen unseren Bestimmungen an Stelle des Kohlendioxyds Stickstoff zum Durchleiten durch die Apparatur verwenden, ist es nicht notwendig, eine Änderung des Gases vorzunehmen, da der Sauerstoff, der durch die seitliche Einmündung in das C,H-Verbrennungsrohr eintritt, vollständig genügt, um die kleinen Mengen Alkyljodid restlos zu verbrennen. Es ist nur darauf zu achten, dass die beiden Gasströme, Sauerstoff und Stickstoff, so reguliert werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit maximal  $5\text{ cm}^3/\text{Min.}$  beträgt. Durch das Verhältnis der gefundenen Mengen Kohlenstoff-Wasserstoff zu Sauerstoff ist es möglich, die vorhandenen Mengen Methoxyl und Äthoxyl zu berechnen. Die mit dieser Apparatur ausgeführten Analysen ergaben sehr gute Resultate.

### Zusammenfassung.

Abgeänderte Apparatur zur Bestimmung kleiner Mengen Alkoxy-, Alkylimid-, Alkoxy- neben Alkylimid- und Methoxy- neben Äthoxy-. An Stelle des üblichen Kupferoxydheizbades wurde ein elektrisch geheiztes Luftbad verwendet. Durch die Anbringung eines Kühlmantels, eines mit Natronasbest gefüllten Absorptionsröhrchens und durch die dadurch bedingte Verwendung von Stickstoff statt Kohlendioxyd zum Durchleiten durch die Apparatur konnte ein restloses Zurückhalten der Jodwasserstoffdämpfe erreicht werden. Dieses war bei den früher bekannten Apparaturen nicht möglich, da nur eine Waschvorrichtung angebracht war, deren Inhalt sehr leicht verbraucht wurde, was sich vor allem ungünstig bei den Alkylimid-Bestimmungen auswirkte. Ferner wurde eine neue Absorptionsvorlage verwendet, die ein besseres Auffangen der Alkyljodide gewährleistet.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 190. Abbau von Digitoxigenin zu $3\beta$ -Oxy-*ätio*-cholansäure<sup>1)</sup>. Glykoside und Aglykone.

11. Mitteilung<sup>2)</sup>.

von F. Hunziker und T. Reichstein.

(12. X. 45.)

Vor längerer Zeit wurde eine einfache Methode zum Abbau des Digoxigenins beschrieben<sup>3)</sup>. Die nach Oxydation des Lactonringes zur Carboxylgruppe und Eliminierung der tertiären Hydroxylgruppe erhaltene Dioxy-*ätio*-cholansäure wurde später von *Mason* und *Hoehn*<sup>4)5)</sup> als  $3\alpha,12\alpha$ -Dioxy-*ätio*-cholansäure<sup>6)</sup> erkannt, wodurch die Konstitution des genannten Aglykons weitgehend gesichert war. Da die angewandte Methode offenbar auch für die Konstitutionsaufklärung anderer steroider Aglykone nützlich zu sein schien, haben wir ihre Brauchbarkeit am lange bekannten Digitoxigenin (I)<sup>7)8)</sup>

<sup>1)</sup> Das Resultat dieser Arbeit wurde kurz publiziert in *Exper.* **1**, 90 (1945).

<sup>2)</sup> 10. Mitteilung, vgl. *A. Katz, T. Reichstein, Helv.* **28**, 476 (1945).

<sup>3)</sup> *M. Steiger, T. Reichstein, Helv.* **21**, 828 (1938).

<sup>4)</sup> *H. L. Mason, W. M. Hoehn, Am. Soc.* **60**, 2824 (1938).

<sup>5)</sup> *H. L. Mason, W. M. Hoehn, Am. Soc.* **61**, 1614 (1939).

<sup>6)</sup> Vgl. auch *V. Wenner, T. Reichstein, Helv.* **27**, 965 (1944).

<sup>7)</sup> Die richtige Bruttoformel des Digitoxigenins wurde von *Windaus* und *Stein*<sup>9)</sup> aufgestellt. Frühere Literatur vgl. daselbst. Konstitution nach *W. A. Jacobs, R. C. Elderfield, Science* **80**, 434 (1934); *J. Biol. Chem.* **108**, 497 (1935).

<sup>8)</sup> Lactonring formuliert nach *W. D. Paist, E. R. Blout, F. C. Uhle, R. C. Elderfield, J. Org. Chem.* **6**, 273 (1941). Zur Formulierung der Asymmetriezentren  $C_{14}$  und  $C_{17}$  vgl. *C. W. Shoppee, Ann. Review Biochem.* **X1**, 103 (1942), sowie *M. Sorkin, T. Reichstein, Helv.* **27**, 1631 (1944).

<sup>9)</sup> *A. Windaus, G. Stein, B.* **61**, 2436 (1928).