

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau

Die Verwendung von Methylbromid an Stelle von Methyljodid bei der Zerewitinoff-Bestimmung

Von **Walter Hüchel** und **Elmar Wilip**

(Eingegangen am 8. Juni 1940)

Da wir eine größere Zahl von Zerewitinoff-Bestimmungen durchzuführen hatten versuchten wir, und zwar mit Erfolg, bei dieser Bestimmung das Methyljodid durch Methylbromid zu ersetzen. Gearbeitet wurde nach dem Mikroverfahren von B. Flaschenträger¹⁾. Die verwendeten Reagenzien waren aufs sorgfältigste gereinigt. Bei Verwendung eines mehrmals mit festem Kaliumhydroxyd durch Schütteln auf der Maschine und Kochen unter Rückfluß getrockneten und fraktionierten Pyridins wurde beim Blindversuch überhaupt kein Methan entwickelt. Das Methylbromid wurde nach dem Verfahren von A. Bygdén²⁾ dargestellt und in einem Eisschrank aufbewahrt.

Herstellung der Grignard-Lösung. In einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Gasleitungsrohr und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben werden 5 g Magnesiumspäne mit 65 ccm Diisoamyläther Sdp. 172,2—172,9° über-gossen. Das fast bis auf den Boden des Kolbens reichende Gasleitungsrohr wird mit dem das Methylbromid enthaltenden Vorratsgefäß³⁾ verbunden, das mit der Hand erwärmt wird. Zur Einleitung der Reaktion ist kurzes Anwärmen des Kolbens

¹⁾ C. Weygand, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung S. 209 (1931).

²⁾ A. Bygdén, J. prakt. Chem. [2] 83, 421 (1911).

³⁾ Man kann auch das Methylbromid so, wie es sich bei der Darstellung nach Bygdén entwickelt, einleiten.

auf dem Wasserbade nötig, später ist zeitweise Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung erforderlich. Das Methylbromid wird so lange unter Umschwenken des Kolbens eingeleitet, bis das Magnesium fast vollständig verschwunden ist. Dann wird noch 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das überschüssige Methylbromid fortgeht, und die noch warme Lösung 1 Stunde lang zentrifugiert. Die vom Bodensatz abgegossene Lösung wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt und hält sich monatelang. Die unten angegebenen Beleganalysen wurden mit einer 2 Monate alten Lösung ausgeführt. Vor ihrer Verwendung wird sie in der jeweils benötigten Menge abpipettiert und mit Diisoamyläther ungefähr aufs Doppelte verdünnt; ihr Gehalt wird in der üblichen Weise durch Titration bestimmt. Die für die Beleganalysen verwendete Lösung war 0,87 normal.

Beleganalysen

	mg Subst.	<i>v</i>	<i>p</i>	<i>t</i> °	% OH	
					gef.	ber.
Sek. Butylalkohol	5,62	1,88	756,7	18	23,41	22,96
trans- β -Dekalol, Schmp. 75°	7,49	1,22	756,1	18	11,37	11,04
Borneol	11,24	1,80	754,0	19	11,11	11,04
8-Oxychinolin	2,97	0,50	755,0	18	11,73	11,72
Chinhydron	4,59	1,17	755,0	19	17,68	17,53

Die Fehler bleiben fast durchweg unterhalb des von B. Flaschenträger angegebenen mittleren Fehlers von 3 %.