

Zum quantitativen Nachweise von Methoxyl.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1886.)

Das vor Kurzem mitgetheilte Verfahren zur Analyse von Methoxylverbindungen lässt sich in der beschriebenen Form nur dann anwenden, wenn die zu untersuchenden Verbindungen nicht oder nur wenig flüchtig sind. Bei einigermaßen leicht verdampfbaren Körpern kann es nicht vermieden werden, dass ein Theil derselben unzersetzt den lauwarmen Rückflusskühler passirt. Ich habe es daher gar nicht versucht, solche Substanzen in dieser Weise zu untersuchen, sondern bei der Analyse derselben mit zufriedenstellendem Erfolge die nachstehend auseinandergesetzte Modification angebracht.

Die Umsetzung der flüchtigen Verbindungen mit Jodwasserstoff wird durch zweistündiges Erhitzen auf 130° in zugeschmolzenen Röhren bewirkt. Ich benützte Röhren von 30—35 Ctm. Länge und 1·2—1·5 Ctm. innerer Weite. Da dieses Rohr luftdicht in einen gebohrten Kork eingesetzt werden soll, ist der entsprechende Schwanz des Rohres nicht durch Ausziehen hergestellt, sondern durch Anlöthen eines (cylindrischen) Glasrohres von 1—2 Mm. innerer Weite. Von der zu analysirenden Substanz wird je nach dem grösseren oder geringeren Methoxylgehalte derselben 0·1—0·3 Grm. in einem leicht zerbrechlichen zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen. Um das Zertrümmern desselben im geschlossenen Rohre zu erleichtern, schloss ich ein 2 Ctm. langes, scharf abgeschnittenes Stück einer gewöhnlichen Biegeröhre mit ein. Das zuletzt geschlossene Ende des Rohres muss so geformt sein, dass ein Kautschuckschlauch gut schliessend

darüber gezogen werden kann. Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, doch so beschaffen sein, dass sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt. Die Menge und Concentration der Jodwasserstoffsäure¹ bleiben so, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung angegeben habe.

Nach dem Erhitzen wird das Rohr beiderseits angefeilt und mit dem angelötheten Schwanze in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kälbchen mit dem Rückflusskühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (┘), durch dessen Drehung die über seinen unteren horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann. Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kaut-

¹ Die von W. C. Howard und W. Roser (Ber. d. d. ch. Ges. 19, 1596) gemachte Beobachtung, dass die von Ihnen verwendete Jodwasserstoffsäure bei einem Blindversuche über 8 Centigrm. Jodsilber aus der alkoholischen Silberlösung niederschlug, veranlasst mich, meine diesbezüglichen Erfahrungen mitzutheilen. Den von mir veröffentlichten Beleganalysen ging ein Blindversuch voraus, während dessen sich die Silberlösung nicht im geringsten trübte. Damals war mir noch nicht bekannt, dass alkoholische Silbernitratlösung eine gewisse Menge Jodsilber zu lösen vermag. In der Folge habe ich den Blindversuch mit Jodwasserstoff von zwei anderen Darstellungen wiederholt. Die Silberlösung war beide Male wieder klar geblieben. Bei starkem Verdünnen mit Wasser trat Trübung auf. Die Menge des ausgeschiedenen Jodsilbers betrug einmal 1 Mgrm. das andere Mal 2 Mgrm. für je 10 Cub.-Ctm. Jodwasserstoffsäure. Es ist von keinem Belang, ob man diese kleine Gewichtsmenge von dem gewogenen Jodsilber, das gewöhnlich mehrere Decigramme beträgt, abzieht oder nicht. Diese kleine Menge Jodsilber dürfte wohl durch eine Spur Joddampf, der durch den Kaliapparat durchgeht gefällt worden sein. Die von Howard und Roser verwendete Jodwasserstoffsäure muss jedenfalls eine leichtflüchtige jodhaltige Verunreinigung enthalten haben, die dem verwendeten Jod entstammte. Es dürfte darum angezeigt sein, bei der Destillation der zu verwendenden Jodwasserstoffsäure das erste übergehende Viertel zu verwerfen. In jedem Falle aber muss die Säure zur Ermittlung einer etwa anzubringenden Correctur geprüft werden.

schukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits im richtigen Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt, Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen. Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Theil ausgeflossen ist, wird nun ganz in's Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so verfahren, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxyverbindungen. In der hier angegebenen Weise habe ich reinen Methylalkohol und den Methyläther der Dichlorbuttersäure, der mir gerade zur Verfügung stand, analysirt. Der Methylalkohol war aus Methyloxalat gewonnen und durch successive wiederholte Behandlung mit Pottasche, gebranntem Kalk und Natrium getrocknet.

Von der Reinheit des Dichlorbuttersäuremethyläthers habe ich mich durch die Chlorbestimmung und Elementaranalyse überzeugt.

1. 0·0953 Grm. Methylalkohol ergaben 0·692 Grm. AgJ entsprechend 0·0944 Grm. CH_3OH oder 99·04 Procent der angewandten Substanz an Methylalkohol.
2. 0·0972 Grm. Substanz ergaben 0·7062 Grm. AgJ entsprechend 0·0961 Grm. CH_3OH oder 98·87 Procent Methylalkohol.

0·1526 Grm. Dichlorbuttersäuremethyläther ergaben 0·2056 Grm. AgJ entsprechend 17·79 Procent Methyloxy, während die Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}(\text{OCH}_3)$ 18·14 Procent verlangt.

Die modificirte Form des Verfahrens erweist sich demnach als nicht weniger genau, wie die ursprünglich angegebene.

Ich brauche wohl kaum darauf hinzuweisen, dass die Methode nun auch ohne Weiteres zu einer Werthbestimmung des Methylalkohols verwendet werden kann, die der ursprünglich Krell'schen, von Grodski und Krämer modificirten bei weitem überlegen ist. Ich denke auf diesen — wohl nur technische Kreise interessirenden — Punkt, sowie auf Versuche, die ich angestellt habe, um die Werthbestimmung des Methylalkohols auf eine einfache acidimetrische Titration zurückzuführen, an passenderem Orte näher einzugehen.

Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass das Methoxybestimmungsverfahren ohne jede Änderung auch zur

Bestimmung von Äthoxyl verwendet werden kann. Ich habe hiezu Diäthylprotocatechusäure verwendet, deren Reinheit durch die Elementaranalyse und den Schmelzpunkt erwiesen war.

0·295 Grm. Diäthylprotocatechusäure ergaben 0·6556 Grm. AgJ entsprechend 42·61 Procent Äthoxyl, während die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)_2CO_2H$ 43·29 Procent verlangt.

Für die Analyse schwefelhaltiger Methyläther ist die Methode nicht verwendbar. Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hiezu Anlass — mit dem Jodsilber auch Schwefelsilber nieder. Aber auch wenn der schwefelwasserstoffhaltige Jodmethyldampf durch die Lösung eines durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalls hindurchgeleitet wurde, waren die Resultate nicht brauchbar: die erhaltene Menge AgJ blieb beträchtlich hinter der theoretisch geforderten zurück. Ich bin dieser Sache nicht weiter nachgegangen.
