

Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen

von

Felix Kaufler.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1901.)

Bekanntlich versagt die sonst so exacte Methoxylbestimmung nach Zeisel¹ bei schwefelhaltigen Substanzen, indem ein bedeutendes Minus an Methoxyl gefunden wird. Wenngleich das Problem, die Zeisel'sche Methode für alle schwefelhaltigen Körper zu adaptieren, derzeit noch als ungelöst bezeichnet werden muss, so lässt sich doch, wie im nachstehenden gezeigt wird, die Zeisel'sche Methode jenen schwefelhaltigen Substanzen anpassen, bei denen die Methoxylgruppen durch Lauge verseifbar sind, also auf die Carbonsäure- und Sulfosäureester. Das Princip der Bestimmung besteht darin, dass Verseifung des Esters und Bildung des Jodmethyls nicht im selben Raume vorgenommen werden, sondern dass die Verseifung durch siedende Kalilauge erfolgt, das Gemisch von Wasser- und Alkoholdampf durch geglühtes Kupfersulfat getrocknet wird, der Alkohol sodann durch eisgekühlte Jodwasserstoffsäure absorbiert wird, die ihn dann beim Erhitzen in Form von Jodmethyl abgibt. Nachdem aus der Kalilauge weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure entweichen können, ist die Bildung von Mercaptan in der Jodwasserstoffsäure ausgeschlossen.

¹ Zeisel, Monatshefte für Chemie, VI, 989, VII, 406.

Der Apparat besteht aus einem kleinen, circa 15 cm^3 fassenden Fractionierkölbchen (Verseifungskölbchen) mit rechtwinkelig gebogenem Ansatzrohre. In dieses Kölbchen kommt die Substanz und die zur Verseifung dienende Lauge. Das Ansatzrohr ragt in ein U-Rohr, welches mit ausgeglühten, mit Kupfersulfat getränkten Bimssteinstücken beschickt ist. An das U-Rohr schließt sich das Absorptionsgefäß an, wozu ich einen Winkler'schen Absorptionsapparat gewählt habe, der einen senkrechten, breiten und hohen Ansatz trägt, der so dimensioniert sein soll, dass er mehr als das doppelte der Jodwasserstoffsäure fasst, die in den Windungen des Apparates enthalten ist. Diese Vorrichtung wird mit dem Zeisel'schen Apparate verbunden.

Wegen der Verwendung von Lauge kann man die Bestimmung nicht im Kohlensäurestrom ausführen, sondern der Apparat wird an die Pumpe angeschlossen und ein langsamer Luftstrom durchgesaugt; aus diesem Grunde dient als Vorlage für das Jodmethyl ein Fractionierkolben, dessen Rohr in einen kleineren, ebenfalls mit Silbernitratlösung gefüllten Fractionierkolben taucht, der mittels seines Ansatzrohres an die Pumpe angeschlossen wird. Selbstverständlich muss die Luft zur Befreiung von Säuren zunächst durch eine Waschflasche mit Alkali und dann zur Trocknung durch concentrirte Schwefelsäure geleitet werden.

Die Ausführung geschieht wie folgt:

Nachdem man sich überzeugt hat, dass durch alle Theile des Apparates ein gleichmäßiger Luftstrom geht, wird in den Verseifungskolben mittels eines Wägeröhrchens die Substanz eingebracht und 3 bis 6 cm^3 wässrige Kalilauge (sp. Gew. 1.27) hinzugefügt. Gleichzeitig wird der mit der für diesen Zweck gebräuchlichen Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1.7) gefüllte Winklerapparat durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während das U-Rohr mit den Kupfersulfatbimssteinen durch ein Becherglas mit Wasser auf 80 bis 90° erwärmt wird. Der Verseifungskolben wird in einem Öl- oder Glycerinbade langsam erhitzt, so dass ein schwaches Sieden stattfindet und dies so lange fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig oder fest ist. Hierauf nimmt man das Ölbad ab, lässt unter fortdauerndem

Durchsaugen von Luft abkühlen, füllt nun wieder etwas Lauge nach, die auf gleiche Weise abdestilliert wird. Sobald dies eingetreten ist, wird die Kältemischung fortgenommen, der Winklerapparat abgetrocknet und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur belassen (circa $\frac{1}{2}$ Stunde). Nachdem nunmehr angenommen werden kann, dass sämtlicher Alkohol durch den continuierlichen Luftstrom hinübertransportiert ist, beginnt man das Erhitzen der Jodwasserstoffsäure. Um ein zu heftiges Stoßen und Spritzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, bloß die unterste Windung des Winklerapparates in ein Öl- oder Glycerinbad eintauchen zu lassen, welches langsam auf 140 bis 150° erwärmt wird. Um ein Zurückspritzen sicher zu vermeiden, kann man in diesem Stadium das Tempo des Luftstroms etwas beschleunigen. Sobald alles Jodmethyl hinüberdestilliert ist, löscht man die Flamme unter dem Ölbade des Winklerapparates ab und lässt während des Abkühlens der Jodwasserstoffsäure noch eine Zeitlang den Luftstrom durchstreichen. Nimmt man die Vorlage zu früh ab, so geschieht es meistens, dass die überhitzte Jodwasserstoffsäure plötzlich aufkocht und in das U-Rohr mit den Bimssteinstücken geschleudert wird. Bis zu diesem Zeitpunkte dauert die Bestimmung 3 bis 4 Stunden; das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei einer gewöhnlichen Methoxybestimmung. Die Jodwasserstoffsäure kann mehrere Male hintereinander gebraucht werden, da sie infolge der Trocknung des Alkoholdampfes fast gar nicht verdünnt wird und kein fremder Körper hineingelangt.

Nachstehend mögen einige Beleganalysen folgen:

I. Methylschwefelsaures Kali.

0·4333 g Substanz gaben 0·6660 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
OCH ₃	20·29	$\begin{array}{l} \text{SO}_2 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OK} \end{cases} \\ \hline 20·67 \end{array}$

II. Schwefelsäuredimethylester.

0·1148 g Substanz gaben 0·4141 g Jodsilber

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$
$\text{OCH}_3 \dots\dots$	47·62	49·21

III. Benzolsulfosäuremethylester.

0·1705 g Substanz gaben 0·2410 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$
$\text{OCH}_3 \dots\dots$	18·66	18·03

IV. Monomethylester der Sulfobenzoesäure.¹

0·2000 g Substanz gaben 0·2170 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2\text{OCH}_3 \end{matrix}$
$\text{OCH}_3 \dots\dots$	14·32	14·36

V. Dimethylester der Sulfobenzoesäure.¹

0·1392 g Substanz gaben 0·2720 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{SO}_2\text{OCH}_3 \end{matrix}$
$\text{OCH}_3 \dots\dots$	25·79	26·95

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass die Methode, wenngleich sie an Genauigkeit der Resultate gegenüber der Zeisel'schen Methoxylbestimmung etwas zurücksteht, doch den Anforderungen entspricht, die man an eine Gruppenbestimmung stellen kann.

Schließlich sei bemerkt, dass man imstande ist, nach dieser Methode in Combination mit der Methoxylbestimmung von Zeisel Methyl am Carboxyl von Methyl in ätherartiger Bindung zu differenzieren, was eventuell bei der Untersuchung von Ätherestern Anwendung finden kann.

¹ Dargestellt von Fräulein Furcht.