

Notiz über den Nachweis der Methoxyl- und der Methylimidgruppe

von

J. Herzig.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1908.)

Mit den folgenden Bemerkungen möchte ich Beobachtungen ins richtige Licht setzen, welche sich in der Literatur nur zerstreut und nicht genügend akzentuiert vorfinden, obwohl deren Nichtbeachtung zu unangenehmen Konsequenzen führen kann. Ich meine in erster Linie die zwar vereinzelt, aber doch immer häufiger vorkommenden Fälle von Alkylverbindungen, welche sich nur schwierig mit kochender Jodwasserstoffsäure zersetzen lassen. Diese Eigenschaft hängt mit der Größe der substituierten Gruppe zusammen, so daß derlei Ausnahmen mehr bei Äthyl- als bei Methylverbindungen beobachtet werden konnten. Da nun die natürlich vorkommenden Produkte fast nur die Methylgruppe enthalten und die künstliche Herstellung der Methyloderivate keine Schwierigkeiten bereitet, können wir uns der Einfachheit halber auf die Betrachtung der letzteren beschränken.

Die Methylverbindungen betreffend waren die bisher beobachteten Ausnahmen viel geringer und außerdem lagen keine systematischen Versuche in Bezug auf die Relation zwischen der Zeit des Erhitzens und der Menge des abgespaltenen Jodmethyls vor. Aus der vorangehenden Publikation von Herzig und Jul. Polak möge ersehen werden, daß die von Goldschmiedt¹ bei der Tetramethyloellagsäure beobachtete

¹ Monatshefte für Chemie 26, 1139.

schwierige Abspaltung von Jodmethyl nunmehr mehr Bedeutung gewonnen hat, da nachgewiesenermaßen bei einer Reihe von Verbindungen sich bei normaler Behandlung nach Zeisel eine Methoxylgruppe der Reaktion vollkommen entzieht. Es bedarf dann eines längeren Kochens (7 bis 14 Stunden), um auch diese eine Gruppe zu verseifen. Ich bemerke, daß von mir im Vereine mit Herrn R. Kohn in der letzten Zeit noch zwei Verbindungen erhalten wurden, welche selbst nach dreistündigem Kochen nicht viel mehr als die Hälfte der geforderten Menge Jodmethyls abspalten. Es sind dies das Pentabrompentamethylo- und das Tetrabrompentamethylphloroglucid. Bei diesen Verbindungen kommt es außerdem nicht zu der so charakteristischen Trübung der vorgelegten Silberlösung, sondern es scheidet sich die Doppelverbindung langsam in Form weißer Nadeln aus.

Der von Goldschmiedt bei der Tetramethyloellagsäure eingeschlagene Weg — Wiederholung des Versuches mit verstärkter Jodwasserstoffsäure und frischer Silberlösung so lange, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr auftritt — muß infolge dieser Ausnahmefälle zur allgemeinen Regel werden. Zeisel¹ hat übrigens diese Art des Vorgehens bei der Glycerinbestimmung, allerdings von einem anderen Gesichtspunkte aus, selbst vorgeschlagen.

Wir kommen nun zur Bestimmung der Methylimidgruppe nach Herzig-Meyer. Hierbei waren durch Busch² einzelne Verbindungen bekannt geworden, welche, mit Jodwasserstoff gekocht, Jodmethyl abspalten, obwohl kein OCH_3 vorhanden ist.³ Goldschmiedt⁴ hat dann das Verhalten der am Stickstoff alkylierten Substanzen gegen kochende Jodwasserstoffsäure systematisch untersucht. Die Äthyl-derivate haben sich auch hier stabiler erwiesen, so daß wir uns auf die Methyl-derivate beschränken können. In Bezug auf die letzteren ver-

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, 42, 560.

² Berl. Ber. 35, 1565 (1902).

³ Eine hieher gehörende Beobachtung war übrigens von Zeisel [Monatshefte für Chemie 9, 878 (1888)] noch vor der Publikation der Methode Herzig-Meyer gemacht worden.

⁴ Monatshefte für Chemie, 24, 707 (1903). 27, 849 (1906).

weise ich auf die Diskussion von Goldschmiedt, möchte aber betonen, daß die von ihm statuierten Fälle, welche nicht vorhandenes Methoxyl vortäuschen könnten, durch die neuerlichen Beobachtungen bei den Ellagsäure- und Phloroglucidderivaten an Bedeutung gewonnen haben, da bis dahin Methyloverbindungen, welche bei zweistündigem Kochen nicht mehr als 45% der geforderten Methylmenge abgespalten hätten, meines Wissens nicht bekannt waren. Bedenkt man nun aber, daß Methyldiphenylamin (24 der Tabelle von Goldschmiedt) in zwei Stunden mit kochender Jodwasserstoffsäure 45·7% des geforderten CH_3 anzeigt, während in derselben Zeit die eine Gruppe in den Methyloellagsäurederivaten gar kein OCH_3 indiziert und die methylierten Bromphloroglucide nur die Hälfte des vorhandenen OCH_3 liefern, so wird man in zweifelhaften Fällen in Bezug auf die Unterscheidung von OCH_3 und NCH_3 zur Vorsicht gemahnt.

Wir werden daher in Zukunft bei stickstoffhaltigen Verbindungen nur dann sicher auf die Anwesenheit von $-\text{OCH}_3$ -Gruppen im Gegensatz zu $=\text{NCH}_3$ -Resten schließen können, wenn bei normalem Verlauf der Reaktion nach Zeisel sehr bald nach dem Beginn des Siedens Trübung der Silberlösung eintritt, die Lösung sich in kurzer Zeit klärt und außerdem innerhalb dieses Intervalles fast die ganze theoretisch geforderte Menge des Jodmethyls abgespalten wird.