

# Methoxybestimmung schwefelhaltiger Verbindungen

Von

Alfred Kirpal und Theodor Böhn

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1915)

Wir haben vor einiger Zeit<sup>1</sup> eine Methode beschrieben, welche es in einfacher Weise gestattet, Methoxybestimmungen volumetrisch durchzuführen. Dieselbe beruht auf der leichten und vollkommenen Absorbierbarkeit von Jodmethyl dämpfen durch Pyridin und der maßanalytischen Bestimmung des gebildeten Pyridinjodmethylates durch Silberlösung nach Mohr. Mit dieser Methode ausgerüstet, konnten wir zeigen, daß die Zeisel'sche Methoxybestimmung, entgegen der bisherigen Ansicht, auch in schwefelhaltigen Substanzen allgemeiner Anwendung fähig ist.

Wir haben seither die experimentelle Durchführung unserer Methode in einigen Punkten vereinfachen und verbessern können, ferner bei dem Studium der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen einige bemerkenswerte Resultate erzielt, worüber im Nachstehenden berichtet werden soll.

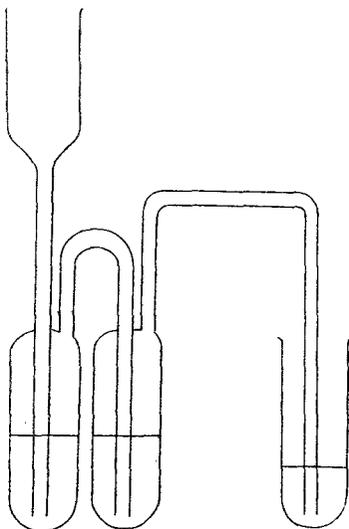
Zunächst möchten wir hervorheben, daß es bei der Methoxybestimmung nach der Pyridinmethode eines Wasser-

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 47, 1084 (1914).

stoffstromes, wie früher empfohlen, nicht bedarf; die Absorption von Halogenalkyl durch Pyridin erfolgt, wie wir uns überzeugen konnten, auch im Kohlensäurestrom vollkommen und der beim Eindampfen der Lösung erhaltene Rückstand besteht ausschließlich aus Pyridinjodmethylat; die vorliegenden Analysen wurden daher durchwegs im Kohlensäurestrom durchgeführt.

Als Vorlage zur Aufnahme des Pyridins verwendeten wir anfangs zwei Reagenzgläser mit seitlichem, rechtwinklig gebogenem Ansatzrohr. Da bei dieser Anordnung der Gefäße



durch Verspritzen der Flüssigkeit an die Korke Verluste eintreten können, haben wir einen Apparat anfertigen lassen, der eine solche Gefahr ausschließt und der in seiner leichten Handhabung manchen Vorteil gegenüber der älteren Anordnung aufweist (Figur). Die Gefäße werden mit je 3 bis 4  $cm^3$  Pyridin<sup>1</sup> beschickt und dann mit Hilfe eines Korkes an den Methoxylbestimmungsapparat angeschlossen. Das Doppelgefäß läßt sich durch Neigen in der Richtung des Ansatzrohres leicht

<sup>1</sup> Das Pyridin ist auf seine Reinheit zu prüfen; es muß ohne Hinterlassung eines Rückstandes auf dem Wasserbad flüchtig sein.

entleeren und mit Hilfe von wenig Wasser quantitativ auswaschen.

Die Durchführung der Analyse haben wir in unserer ersten Abhandlung ausführlich beschrieben, wir wiederholen an dieser Stelle das Gesagte, indem wir in dem Text die in zwischen notwendig gewordenen Korrekturen vornehmen.

Bald nach Beginn der Operation wird eine Gelbfärbung der Flüssigkeit in der ersten Vorlage bemerkbar, die später auch auf die zweite übergreift; von dem Zeitpunkte der ersten Färbung angefangen haben wir für gewöhnlich noch eine Stunde erhitzt und dann im Kohlensäurestrom erkalten lassen. Der Inhalt der Vorlagen wird hierauf in eine Glasschale gebracht, die Gefäße sorgfältig mit Wasser nachgespült und die wässrige Pyridinlösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Schale strahlenförmig;<sup>1</sup> er wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Natriumchromat mit  $n/_{10}$ -Silberlösung titriert; nahe der Neutralisationsgrenze verschwindet die eingetretene Rotfärbung aus leicht begreiflichen Gründen bald wieder; es muß daher bis zur bleibenden Färbung titriert werden. Will man einen scharfen Farbumschlag erzielen, so verwendet man zweckmäßig einen kleinen Überschuß von Silberlösung, setzt hierauf eine gemessene Menge  $n/_{10}$ -Kochsalzlösung zu und titriert nach eingetretener Entfärbung mit Silberlösung zurück.

Berechnung der Analyse: 1  $cm^3$   $n/_{10}$ -Silberlösung entspricht 0.0031 g  $OCH_3$ .

Bei der Methoxybestimmung nach Zeisel läßt sich bekanntlich das Ende der Reaktion an der Klärung der vorgelegten Silberlösung erkennen; es könnte vielleicht als ein Mangel unserer Methode empfunden werden, daß hier ein ähnliches äußeres Zeichen für das Ende des Versuches fehlt; indes, wir glauben, daß es mit Rücksicht auf die bereits gesammelten Erfahrungen eines derartigen Zeichens nicht bedarf. Im allgemeinen wird nach einer Stunde Kochzeit der Versuch

---

<sup>1</sup> Bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen pflegt der Eindampfungsrückstand der Pyridinlösung nicht zu erstarren.

als beendet anzusehen sein und bei Substanzen mit schwer abspaltbaren Alkylgruppen kann das Ende der Reaktion auch bei vorgelegter Silberlösung nicht erkannt werden, vielmehr muß hier wie dort die Vorlage gewechselt werden. Ein Verlust kann bei der Analyse stabiler Verbindungen nicht eintreten, wenn man die Vorsicht gebraucht, im Kohlensäurestrom erkalten zu lassen.

Tabelle I.

	Substanz in Gramm	$n_{10}^D$ -Silberlösung in Kubik- zentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>	
			Gef.	Ber.
Oxynaphtoesäuremethylester .....	0·2517	12·35	15·22	15·35
Hemipinsäure .....	0·2306	20·4	27·45	27·45
Phenolphthaleindimethyläther .....	0·3424	19·9	18·03	17·93
Nitro Eugenol .....	0·1827	8·6	14·61	14·83
Cinchomeronsäure- $\gamma$ -methylester .....	0·2172	11·9	16·99	17·13

Der vorliegenden Tabelle ist zu entnehmen, daß die erzielten Analysenresultate der gravimetrischen Methoxybestimmung an Genauigkeit keinesfalls nachstehen; da andererseits bei gleicher Exaktheit der Resultate der maßanalytischen Bestimmung vor der gravimetrischen der Vorzug zu geben ist, hoffen wir, daß unsere Methode sich bald allgemeiner Beliebtheit erfreuen dürfte.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß es hier einer eigens bereiteten Jodwasserstoffsäure nicht bedarf, vielmehr kann auch eine mittels Schwefelwasserstoff bereitete Säure zur Zersetzung der Substanz verwendet werden; Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Mercaptane werden von Pyridin nicht absorbiert.

Insbesondere können wir die Anwendung der Pyridinmethode bei der Methylimidbestimmung empfehlen, da bekanntlich nach dem Verfahren von Herzig und Meyer in

der vorgelegten Silberlösung oft das Auftreten eines grauen Niederschlages zu bemerken ist und in solchen Fällen das Analysenresultat ungenau zu werden pflegt.

Eine Methylimidbestimmung, die wir nach unserer Methode durchführten, gab scharf stimmende Werte:

0·2738 g Apophyllensäure verbrauchten  $15\cdot2\text{ cm}^3\ n_{10}$  Silberlösung,  $1\text{ cm}^3\ n_{10}$  Silberlösung entspricht  $0\cdot0015\text{ g CH}_3$ .

Gefunden  $8\cdot32\%$  (N)  $\text{CH}_3$ ; berechnet  $8\cdot28\%$  (N)  $\text{CH}_3$ .

Für Äthoxybestimmungen ist die Pyridinmethode nach unseren bisherigen Erfahrungen leider nicht anwendbar. Jodäthyl wird bei Zimmertemperatur von Pyridin nur unvollständig absorbiert, bei steigender Temperatur nimmt die Absorption wohl zu, erreicht aber bei  $75^\circ$  mit ungefähr  $88\%$  des vorhandenen Halogenalkyls ihr Maximum; dieses Verhältnis ändert sich auch dann nicht, wenn die Zahl der Vorlagen vermehrt wird. Es scheint demnach bei bestimmter Verdünnung der Jodäthylämpfe die Absorption durch Pyridin völlig aufzuhören.

### Methoxybestimmung schwefelhaltiger Verbindungen.

Nach Angaben von Zeisel<sup>1</sup> ist seine Methode zur Methoxybestimmung bei schwefelhaltigen Verbindungen nicht anwendbar. Er sagt: »Bei ungeänderter Versuchsanordnung fällt infolge der Bildung von Schwefelwasserstoff — selbst aromatische Sulfonsäuren geben hierzu 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.«

Benedikt und Bamberger<sup>2</sup> haben später Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Gegenwart von Schwefel die Methoxybestimmung in allen Fällen stört, oder nur dann,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 7, 409 (1886).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 1 (1891).

wenn sich der Schwefel in bestimmter Bindung befindet. Sie bedienten sich bei ihren Versuchen des Apparates von Benedikt und Grüssner<sup>1</sup> und beschickten den Kugelkühler mit zehnpromzentiger Jodcadmiumlösung unter Zusatz von Phosphor. Nach Angabe der Verfasser konnte bei dieser Anordnung der Schwefelwasserstoff fast vollständig zurückgehalten werden; Schwefelsilber, welches sich zuweilen in der Silberlösung noch bildete, wurde durch Behandeln des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure gelöst.

Beim Ausleeren des Apparates zeigte die durch Schwefelcadmium getriebte Jodcadmiumlösung deutlichen Mercaptan-geruch. Benedikt und Bamberger schlossen daraus, daß der bei ihren Analysen beobachtete Verlust an Methyl durch Mercaptanbildung verursacht sei.

Tabelle II.

## Analysen von Benedikt und Bamberger.

	Substanz in Gramm	Jodsilber in Gramm	Prozent OCH <sub>3</sub>		Differenz
			Gef.	Ber.	
Methylschwefelsaures Kalium (+1/2 H <sub>2</sub> O)	0·2873	0·3430	15·75	19·48	3·73
» » »	0·1540	0·2134	18·29	19·48	1·19
» » » mit 0·5 g rotem Phosphor . . . . .	0·1690	0·2123	16·58	19·48	2·9
Nitro Eugenol mit 0·4588 g Kaliumsulfat und 0·5 g rotem Phosphor . . . . .	0·2162	0·2010	11·84	14·83	2·99

In der Folge hielt man Methoxylbestimmungen schwefelhaltiger Substanzen nach der Methode von Zeisel prinzipiell für undurchführbar und schlug vor, die Substanz zunächst mit Lauge zu verseifen, den gebildeten Alkohol durch Destillation von der Substanz zu trennen und nun durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in Halogenalkyl überzuführen. Diese von Kaufler<sup>2</sup> angegebene Methode gibt nach Angabe des

<sup>1</sup> Chem. Zeitg., 13, 872 (1889).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 1105 (1901).

Verfassers gute Resultate, beschränkt sich jedoch ausschließlich auf leicht verseifbare Substanzen.

Wir waren in der Lage zeigen zu können,<sup>1</sup> daß das Verfahren von Zeisel auch bei schwefelhaltigen Verbindungen durchaus anwendbar ist, wofern man zur Absorption des gebildeten Halogenalkyls Pyridin verwendet.

Seither haben wir eine größere Zahl von Methoxybestimmungen verschiedenartiger schwefelhaltiger Verbindungen mit gleich günstigem Resultat durchführen können.

Herrn Prof. Pollak danken wir an dieser Stelle für die uns freundlich zu unseren Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mercaptole.

Tabelle III.

	Substanz in Gramm	$\frac{m}{10}$ -Silberlösung in Kubikzentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>	
			Gef.	Ber.
Hemipinsäure mit 0·2 g Diphenylthioharnstoff .....	0·2317	20·5	27·46	27·45
Hemipinsäure mit 0·2 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0·1950	17·2	27·36	27·45
Nitro Eugenol mit 0·2 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0·1916	8·9	14·42	14·83
Nitro Eugenol mit 0·4 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0·1833	8·6	14·55	14·83
Hemipinsäure im Schwefelwasserstoffstrom	0·1835	16·1	27·21	27·45
Nitro Eugenol im Schwefelwasserstoffstrom	0·1738	8·2	14·64	14·83
Dimethylsulfat .....	0·1186	18·65	48·77	49·20
Methylschwefelsaures Kalium (+ $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O) ..	0·1355	8·5	19·46	19·48
2-Nitroanisol-4-sulfonsaures Natrium .....	0·3388	13·2	12·09	12·16
Dimethoxy-1, 3-benzoldisulfochlorid-4, 6- .....	0·1892	11·1	18·20	18·52
Dimethoxy-1, 3-di-(acetylmercapto)-4, 6-benzol .....	0·1324	9·1	21·37	21·67
Dimethoxy-1, 3-di-(pikrylmercaptol)-4, 6-benzol .....	0·1327	4·2	9·82	9·93

<sup>1</sup> Berl. Ber., 47, 1084 (1914).

An erster Stelle der Tabelle finden wir schwefelfreie Verbindungen, welche teils unter Zusatz von schwefelhaltigen Substanzen, teils im Schwefelwasserstoffstrom mit Jodwasserstoffsäure zersetzt wurden, ohne daß dadurch das Analysenresultat irgendwie beeinträchtigt wurde.

Die schwefelhaltigen Verbindungen gliedern sich in leicht und schwer verseifbare Substanzen (Dimethylsulfat spaltet schon in der Kälte einen Teil seiner Alkylgruppen ab, 2-nitroanisol-4-sulfonsaures Natrium bedarf zur völligen Zersetzung einer neunstündigen Kochzeit) und zeigen ferner charakteristische Unterschiede bezüglich ihrer Schwefelbindung.

In keinem der untersuchten Fälle weichen die gefundenen Resultate nennenswert von dem theoretischen Werte ab, vielmehr liegen die beobachteten Fehler durchaus innerhalb der für Methoxylbestimmungen zulässigen Grenze. Es ist somit dargetan, daß die Gegenwart von Schwefel die Methoxylbestimmung nicht stört, gleichviel in welcher Bindung sich der Schwefel befindet und auch die Menge des durch Reduktion entstehenden Schwefelwasserstoffes ist auf das Resultat der Analyse ohne Einfluß.

Um den von Benedikt und Bamberger beobachteten störenden Einfluß der Mercaptanbildung bei den Analysen schwefelhaltiger Verbindungen aufzuklären, schien es erforderlich, die Versuche der beiden Forscher zu wiederholen. Wir haben zunächst Kaliummethylsulfat der Methoxylbestimmung nach Zeisel unterworfen, indem wir die Jodmethylämpfe vor Passieren der Silberlösung durch zehnprozentige Jodcadmiumlösung bei Zimmertemperatur streichen ließen.

In der Jodcadmiumlösung hatten sich nach dem Versuche reichliche Mengen Schwefelcadmium abgeschieden, die Lösung war gelb gefärbt und zeigte einen deutlichen Geruch nach Mercaptan. Der Silberniederschlag war durch beigemengtes Schwefelsilber dunkel gefärbt; er wurde mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbad digeriert und dann gewogen; die Menge des gefundenen Jodsilbers war größer als der Theorie entsprach:

0·1345 g Substanz gaben 0·2080 g Jodsilber, entsprechend 20·44% Methoxyl, berechnet 19·48% Methoxyl.

Da wir das Niederfallen von Schwefelsilber auch durch Vermehrung der mit Jodcadmiumlösung beschickten Vorlagen nicht ganz verhindern konnten, haben wir, um ein deutliches Bild über den Einfluß der Mercaptanbildung auf den Verlauf der Methoxylbestimmung zu erhalten, von der Verwendung einer alkoholischen Silberlösung abgesehen und bei den weiteren mit Kaliummethylsulfat durchgeführten Versuchen zur Absorption der Jodmethyldämpfe Pyridin verwendet. Die jodcadmiumhaltige Lösung, welche die Dämpfe vor ihrer Absorption passieren mußten, befand sich in zwei kleinen Waschgefäßen, welche während der Dauer des Versuches mit Hilfe eines Wasserbades auf konstanter Temperatur erhalten wurden. Eine Bestimmung, die auf diese Weise bei einer Temperatur von 20° durchgeführt wurde, ergab keinen irgend nennenswerten Verlust an Methyl, wohl aber traten mit steigender Temperatur der Jodcadmiumlösung erhebliche Verluste ein, welche bei gleicher Geschwindigkeit des Gasstromes proportional der Temperatur zunahmen.

Tabelle IV.

Kaliummethylsulfat ( $+1/2\text{H}_2\text{O}$ ).

t in Grad	Substanz in Gramm	n <sub>10</sub> -Silberlösung in Kubikzentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>		Differenz
			Gefunden	Berechnet	
20	0·1826	11·4	19·36	19·48	0·12
40	0·2104	12·6	18·57	19·48	0·91
50	0·2172	12·8	18·28	19·48	1·2
60	0·2183	12·0	17·05	19·48	2·43
65	0·2273	11·9	16·24	19·48	3·24

Die vorliegenden Versuche lassen uns die Ursache der Mercaptanbildung deutlich erkennen; sie beruht hiernach auf der Einwirkung von Halogenalkyl auf Schwefelcadmium. Man kann sich von der Richtigkeit dessen leicht auf qualitativem

Wege überzeugen; während nämlich Schwefelwasserstoffwasser auch bei tagelangem Stehen mit Jodmethyl nicht reagiert, gibt eine wässrige Suspension von Cadmiumsulfid beim Schütteln mit Jodmethyl schon nach kurzer Zeit deutlichen Mercaptan-geruch.

Die Wahl von Jodcadmium als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff schien uns bei obiger Versuchsanordnung die Mercaptanbildung besonders begünstigt zu haben, beobachteten wir doch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jodcadmium neben der Bildung eines gelben Niederschlages eine Gelbfärbung der Flüssigkeit; die Gelbfärbung deutet auf eine kolloidale Lösung von Schwefelmetall und ist offenbar die Ursache der besonderen Reaktionsfähigkeit des Sulfides.

Von der Richtigkeit dieser Annahme konnten wir uns leicht überzeugen, indem wir an Stelle von Jodcadmiumlösung, bei sonst gleicher Versuchsanordnung Cadmiumsulfat zur Absorption von Schwefelwasserstoff verwendeten. Schwefelwasserstoff erzeugt bekanntlich in Cadmiumsulfatlösung einen rein gelben, unlöslichen Niederschlag von Cadmiumsulfid.

Der Fehlbetrag an Methyl war hier selbst beim Erwärmen der Cadmiumsulfatlösung auf 60° recht gering.

Tabelle V.

**Kaliummethylsulfat (+1/2H<sub>2</sub>O).**

t in Grad	Substanz in Gramm	n <sub>10</sub> -Silberlösung in Kubikzentimeter	Prozent OCH <sub>3</sub>		Differenz
			Gefunden	Berechnet	
20	0·1355	8·5	19·46	19·48	0·02
60	0·1513	9·1	18·66	19·48	0·82

Nachdem wir nun über die Ursachen der Mercaptanbildung, sowie über die Mittel ihrer Verhütung völlig orientiert sind, können wir Alkoxybestimmungen schwefelhaltiger Verbindungen nach der Methode von Zeisel auch ohne Hilfe von Pyridin (dies gilt besonders für Äthoxybestimmungen) durchführen, sofern wir eine Metallsalzlösung als Vorlage

verwenden, welche die halogenalkylhaltigen Dämpfe bei Zimmertemperatur von Schwefelwasserstoff befreit. Jodcadmiumlösung ist nach unseren Erfahrungen zu diesem Zwecke nicht geeignet; hingegen entspricht Cadmiumsulfat allen gewünschten Anforderungen. Eine schwach angesäuerte Cadmiumsulfatlösung hält schon in niedriger Schichte Schwefelwasserstoff fast völlig zurück und ermöglicht so die Bildung eines rein weißen Silberniederschlages.

Nachstehende Methoxy- und Äthoxybestimmungen wurden unter Vorlage von Cadmiumsulfat gravimetrisch durchgeführt.

Tabelle VI.

	Substanz in Gramm	Jodsilber in Gramm	Prozent OCH <sub>3</sub>		Prozent OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
Methylschwefelsaures Kalium (+1½H <sub>2</sub> O) .....	0·1000	0·1504	19·87	19·48	—	—
Nitro Eugenol mit 0·1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ..	0·1035	0·1141	14·56	14·83	—	—
Dimethoxy-1, 3-di-(pikrylmercap- tol)-4, 6-benzol .....	0·1209	0·0881	9·63	9·93	—	—
Hempinsäure-α-äthylester mit 0·2 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	0·1677	0·4656	24·46	24·41	17·75	17·72

Bezüglich der Versuche von Benedikt und Bamberger möchten wir schließlich noch bemerken, daß diese, entsprechend den seinerzeit für Methoxybestimmungen geltenden Vorschriften, gewiß unter Erwärmen des mit Jodcadmiumlösung beschickten Kugelkühlers durchgeführt worden sind, eine konstante Temperatur dürfte aber nicht eingehalten worden sein; dadurch erklären sich einerseits die von den genannten Forschern beobachteten Verluste an Methyl, andererseits die bei der Analyse von Kaliummethylsulfat gefundenen schwankenden Resultate.