

Über die Bestimmung der Methylgruppen in methylierten Merkaptobenzolen

Von

J. Pollak und Anna Spitzer

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. März 1922)

Bei der Untersuchung der Merkaptane hat sich vielfach das Bedürfnis herausgestellt, für die Methyläther derselben ein der Zeisel'schen Methoxylbestimmung analoges Verfahren auszuarbeiten. Noch vor dem Kriege hat der eine von uns Versuche unter Mithilfe von Herrn G. Gerstendörfer in dieser Richtung angestellt, welche zwar noch zu keinem günstigen Ergebnisse führten, jedoch bereits zeigten, daß Methylmerkptoäther bei der Einwirkung von Jodwasserstoff im allgemeinen neben Jodmethyl Methylmerkaptan liefern, wobei sich auch Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Schwierigkeiten, die damals nicht überwunden werden konnten, waren dieselben, wie sie auch bei Methoxylbestimmungen schwefelhaltiger Körper ganz allgemein auftraten, d. h. das zur Absorption des Schwefelwasserstoffs verwendete Kadmiumjodid erfüllte seine Aufgabe nicht genügend. Kirpal und Bühn¹ haben nun 1914 beobachtet, daß bei Anwendung von Kadmiumsulfat als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff die Methoxylbestimmungen schwefelhaltiger Körper glatt durchgeführt werden können. Dies veranlaßte uns, die Versuche zur Bestimmung der Methylmerkaptogruppe neuerlich aufzunehmen. Es soll hier gleich darauf hingewiesen werden, daß in der Zwischenzeit Kirpal² auch die Abspaltung von Jodmethyl aus derartigen Verbindungen konstatiert hatte.

¹ Berl. Ber., 47, 1084 (1914) und Monatsh. f. Chem., 36, 853 (1915).

² H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., III. Aufl., p. 932 (1916).

Die Versuche zur Bestimmung der Methylmerkaptogruppe führten bei Anwendung von Kadmiumsulfat als Absorptionsmittel bald zu einem günstigen Resultate. Zur Verseifung der untersuchten Merkptoäther wurde Jodwasserstoffsäure nach Zeisel (spez. Gew. 1·7) verwendet, und zwar unter Zusatz des von F. Weishut¹ empfohlenen Phenols. Als Waschflüssigkeit kam eine Aufschlammung von rotem Phosphor in einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten 20prozentigen Kadmiumsulfatlösung zur Anwendung. Eine 10prozentige Kadmiumsulfatlösung hatte sich in einigen Fällen als nicht ausreichend konzentriert erwiesen. Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Methode war, daß das Kadmiumsulfat nur Schwefelwasserstoff absorbiert, nicht aber das Methylmerkaptan, welches neben Methyljodid bei der Spaltung der Merkptoäther entstehen kann beziehungsweise daß das eventuell in der Waschflüssigkeit entstandene Kadmiummerkaptid im Verlauf der Reaktion neuerlich zersetzt wird. Im allgemeinen stellte es sich heraus, daß diese Bedingung zutrifft. Es handelte sich jetzt nur noch darum, ein Absorptionsmittel zu finden, welches sowohl Jodmethyl als auch Methylmerkaptan zurückhält. Das von Kirpal und Bühn verwendete Pyridin ist hierzu nicht geeignet, da es, wie bereits die genannten Autoren festgestellt haben, Merkaptan nicht absorbiert. In Übereinstimmung hiermit stand unsere Beobachtung, daß nach der Methode Kirpal und Bühn durchgeführte Bestimmungen der Methylmerkaptogruppe ein großes Manko ergaben. Die Zeisel'sche alkoholische Silbernitratlösung dagegen erwies sich als vollständig geeignet.

Zwei Momente erschweren jedoch die Durchführung der Bestimmung. Erstens erfolgt die Abspaltung des Methylrestes bei den Methylmerkaptogruppen anscheinend langsamer als bei Methoxylresten; obwohl in der Vorlage bereits Klärung eingetreten ist, ist die Reaktion vielfach doch noch nicht zu Ende. Zweitens erfordert die Eigenart des entstandenen Niederschlages eine umständlichere Aufarbeitung. Die erste Schwierigkeit läßt sich durch wiederholte Nachbestimmungen glatt überwinden, ähnlich wie bei der Herzig-Meyer'schen Methylimidbestimmung. Was die zweite Schwierigkeit betrifft, so besteht sie darin, daß der Niederschlag nicht einheitlich ist, sondern neben der Jodsilber-Silbernitratdoppelverbindung auch eine in ihrer Zusammensetzung noch nicht untersuchte Verbindung des Merkaptans mit Silbernitrat (wahrscheinlich Merkaptansilber) enthält. Der im Verlaufe der Reaktion in der Vorlage sich bildende Niederschlag sieht zwar in den meisten Fällen im wesentlichen ähnlich aus wie bei der gewöhnlichen Methoxybestimmung, nur tritt die Klärung viel langsamer ein, meist erst nach einigen Stunden. Der Inhalt der Vorlagen wird, wie üblich, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad zum Vertreiben des Alkohols erwärmt. Da nun mit der Entstehung von Merkaptansilber neben

¹ Monatsh. f. Chem., 33, 1165 (1912).

Jodsilber gerechnet werden muß, so wurde die weitere Aufarbeitung ohne Ansäuern mit Salpetersäure vorgenommen. Der Niederschlag wurde bei den ersten Bestimmungen nach dem Erkalten durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes, aschenfreies Filter filtriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion gewaschen, hierauf bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht und gewogen. Das so erhaltene Gewicht zeigte die Summe des Jodsilbers und Merkaptansilbers an. Nach dem Trennen des Niederschlages vom Filter wurde letzteres im gewogenen Tiegel verascht und dann der Niederschlag in demselben Tiegel geglüht. Das hierbei erhaltene Gewicht ergibt die Summe des Silberjodids und des metallischen, aus Merkaptansilber entstandenen Silbers (beziehungsweise des eventuell gebildeten Schwefelsilbers). Als weitere Operation wurde nun dieser Niederschlag durch wiederholtes, bis zur Gewichtskonstanz fortgesetztes Abrauchen mit Salpetersäure und Jod (oder Jodwasserstoffsäure) in Jodsilber übergeführt, wobei also je ein Mol Merkaptansilber (beziehungsweise ein Atom Silber) ein Mol Jodsilber liefern muß. Je ein Mol Jodsilber zeigte also jetzt, unbeschadet, ob es aus der Doppelverbindung des Jodsilbers mit Silbernitrat oder aus Merkaptansilber (eventuell einer Doppelverbindung desselben) entstanden war, je einen abgespaltenen Methylrest an.

Bei späteren Bestimmungen wurde der Niederschlag auf ein nicht tariertes, aschenfreies Filter gebracht, das Filter samt Niederschlag im Tiegel getrocknet, verascht und durch wiederholtes Abrauchen mit Salpetersäure und Jod sofort vollständig in Jodsilber übergeführt. Als zweckmäßiger erwies sich jedoch eine andere Art der Aufarbeitung, die das lästige, wiederholte Abrauchen mit Jod und Salpetersäure überflüssig machte. Der, wie früher angegeben, filtrierte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde vom Filter getrennt und in einer Schale am Wasserbad zwecks vollständiger Überführung in Jodsilber zunächst mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure, dann zwei- bis dreimal mit Wasser abgedampft. Nun wurde mit Wasser aufgenommen, neuerlich filtriert und der jetzt ausschließlich aus Jodsilber bestehende Niederschlag wieder vom Filter abgelöst. Die beiden Filter wurden vereint verascht und, um eventuell hierbei reduziertes Silber in Jodsilber zurückzuverwandeln, bis zur Gewichtskonstanz mit verdünnter Salpetersäure und Jod behandelt, was, da es sich hierbei nur noch um sehr kleine Mengen handelte, rasch gelang. Hierauf wurde der Jodsilberniederschlag hinzugefügt und wie normal verarbeitet. Die Methode erwies sich als expeditiver als die früher besprochenen.

Da das ganze Verfahren auf der Annahme beruht, daß Merkaptan von alkoholischem Silbernitrat quantitativ absorbiert wird, so wurde diese Voraussetzung auch durch eine allerdings nicht mit Methyl- sondern mit Äthylmerkaptan durchgeführte Bestimmung experimentell geprüft. Die sich ergebenden Zahlen stimmten innerhalb ziemlich enger, jedenfalls für vorliegenden Fall ausreichender Grenzen mit den theoretisch berechneten Werten überein.

Von Verbindungen mit Methylmerkaptogruppen wurden untersucht: Das Dimethyl-1, 3-di-(methylmerkpto)-2, 4-benzol, der Dimethyläther des Dithioresorzins, der Dimethyläther des Dichlordithioresorzins sowie des Dithiohydrochinons, der Trimethyläther des Trithiophloroglucins und der Tetramethyläther des Tetramerkaptobenzols, die alle bei Bestimmung der Methylmerkaptogruppe befriedigende Zahlen gaben.

Bei dem Dimethoxy-1, 3-di-(methylmerkpto)-4, 6-benzol traten anfangs Schwierigkeiten auf. Bei Einhaltung der früher erwähnten Versuchsbedingungen konnten jedoch auch in diesem Falle zufriedenstellende Resultate erzielt werden. Auf die zahlreichen Versuchsabänderungen, die bei der Untersuchung dieser Substanz zunächst angestellt wurden, soll nicht näher eingegangen werden. Es möge nur erwähnt werden, daß die Anwendung von etwas stärkerer Jodwasserstoffsäure (Mischung von 8 cm^3 HJ spez. Gew. 1·7 und 2 cm^3 HJ spez. Gew. 1·96) hier, ähnlich wie in anderen Fällen, keinen Vorteil bedeutete; daß ferner auch beim Verwenden von Essigsäureanhydrid nach J. Herzig¹ an Stelle des Phenols keine besseren Resultate erzielt wurden. Bestimmungen, bei denen statt Kadmiumsulfat und Phosphor die von G. Gregor² in Vorschlag gebrachte kaliumcarbonathaltige Arsenigsäurelösung in der von W. Kropatschek³ angegebenen Verdünnung als Waschflüssigkeit diente, ergaben bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1·7 nicht wesentlich andere Ergebnisse als bei derjenigen der Aufschlammung des Phosphors in Kadmiumsulfat; wurde hingegen die eben erwähnte stärkere Jodwasserstoffsäure verwendet, so entstand in der Kaliumarsenitlösung ein gelblicher Niederschlag und die Bestimmung wies ein nicht unbedeutendes Manko auf. Die qualitative Untersuchung des gelblichen Niederschlages machte es wahrscheinlich, daß es sich um eine ähnliche Verbindung handelt, wie sie bereits von J. Moll van Charante⁴ bei der Methoxylbestimmung unter Anwendung der ursprünglichen konzentrierteren Gregor'schen Lösung als Waschflüssigkeit beobachtet wurde. Die Gregor'sche Waschflüssigkeit kam in der Folge, da durch ihre Anwendung jedenfalls kein Fortschritt erzielt werden konnte, nicht mehr zur Verwendung.

Als letzte Substanz wurde Thioanisol untersucht. Merkwürdigerweise traten gerade in diesem einfachsten Falle neuartige Schwierigkeiten auf. Die Ursache derselben konnte aber bald erkannt werden. Das Thioanisol ist nämlich mit der Kohlensäure leicht flüchtig, gibt mit der alkoholischen Silbernitratlösung keinen Niederschlag, was einen negativen Versuchsfehler darstellt; das

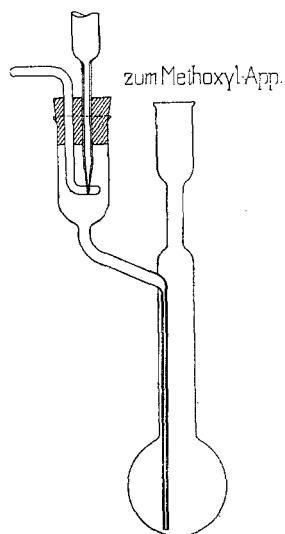
¹ Monatsh. f. Chem., 9, 544 (1888).

² Monatsh. f. Chem., 19, 116 (1898).

³ Monatsh. f. Chem., 25, 583 (1904).

⁴ Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 21, 38 (1902).

Thiophenol, das bei der Entmethylierung entsteht, ist ebenfalls mit der Kohlensäure flüchtig, liefert jedoch mit der alkoholischen Silbernitratlösung einen gallertartigen Niederschlag, verursacht demnach einen positiven Fehler. Ein direkter, mit Thiophenol angestellter Versuch zeigte, daß die in der Vorlage entstandene gallertartige Abscheidung 62% Thiophenol äquivalent ist unter der Voraussetzung, daß je ein Atom Silber einem Mol Thiophenol entspricht. Es hängt also von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab, ob bei der Bestimmung der negative Fehler infolge des mitgerissenen Thioanisols oder der positive durch Entstehung von Thiophenol-silber überwiegt. Durch nachfolgende Versuchsanordnung konnten beide Versuchsfehler in der Hauptsache ausgeschaltet werden. Thioanisol wurde nach dem von S. Zeisel¹ für flüchtige Substanzen angegebenen Verfahren zunächst mit Jodwasserstoffsäure spez. Gew. 1.7 im Einschmelzrohr erhitzt, um möglichst vollständige Entmethylierung zu erzielen, und dann, wie l. c. beschrieben, aufgearbeitet, wobei Kadmiumsulfat und Phosphor als Waschflüssigkeit zur Anwendung kamen. In diesem Falle wurde der von Hans Meyer² vorgeschlagene Methoxybestimmungsapparat an Stelle des Stritar'schen Apparates in Verwendung genommen, da doch bei dieser Versuchsanordnung das Zersetzungskölbchen nicht durch einen einfachen Schliff mit dem Rest des Apparates verbunden werden konnte, hierzu vielmehr ein dreifach gebohrter Kork erforderlich war. Um nun auch das Mitüberdestillieren des bei der Entmethylierung entstandenen Thiophenols tunlichst zu verhindern, wurde der Apparat mit einem Kühlmantel versehen. Wegen der erforderlichen Nachbestimmungen war eine lange Erhitzungsdauer notwendig. Der dreifach durchbohrte Kork wurde im Verlauf derselben stark angegriffen. Deshalb kam ein etwas abgeändertes Kölbchen (siehe Abbildung) zur Anwendung. Die unter diesen Kautelen durchgeführten Bestimmungen ergaben richtige Werte, wobei der Niederschlag in der Vorlage nur Spuren einer Gallerte aufwies.



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, wenn auch die Bestimmung der Methylmercaptogruppen nicht so glatt und einfach verläuft wie die der Methoxygruppen, sie doch jedenfalls eine analytische Methode darstellt, die in vielen Fällen bei der Untersuchung von Mercaptoderivaten gute Dienste leisten dürfte. Die bisher durchgeführten Bestimmungen, die im Anschluß angeführt

¹ Monatsh. f. Chem., 7, 406 (1886).

² Monatsh. f. Chem., 25, 1213 (1904).

werden sollen, beziehen sich vorläufig nur auf Abkömmlinge des Benzols. Versuche mit anderen Merkaptanen, und zwar sowohl mit solchen der Fettreihe als auch mit Derivaten komplizierterer Ringsysteme sollen noch angestellt werden; ebenso wird auch die Untersuchung von Körpern geplant, die neben Methylmerkapto-
resten auch Methyl am Stickstoff enthalten. In letzterem Falle soll auch die Kombination der Bestimmung der Methylmerkapto-
gruppen mit derjenigen des Methylimids versucht werden. Es wird weiter-
hin auch daran gedacht, die Methode zu einer Mikromethode
auszugestalten.

Versuchsteil.

Äthylmerktan.

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO_4 und P; im Kölbchen 10 cm^3
HJ 1·7 und 2 cm^3 Phenol.)

0·0718 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·2000 g Niederschlag
(berechnet als AgSC_2H_5 0·1953 g), nach dem Glühen 0·1325 g (berechnet
als Ag 0·1247 g) und nach dem Abrauchen mit HNO_3 und Jod 0·2700 g
(berechnet als AgJ 0·2714 g).

Dimethyl-1, 3-di-(methylmerkapto)-2, 4-benzol.¹

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO_4 und P,
im Kölbchen 10 cm^3 HJ 1·7.)

- I. 0·1536 g Substanz gaben 0·3670 g AgJ.
- II. 0·1390 g » » 0·3307 g AgJ.
- III. 0·1260 g » » 0·3015 g AgJ.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{SCH}_3)_2$: CH_3 15·16%.

Gefunden: CH_3 15·30%, 15·22%, 15·32%.

Dithioresorzindimethyläther.²

- I. 0·1376 g Substanz gaben 0·3860 g AgJ (Waschflüssigkeit angesäuertes 20-
prozentiges CdSO_4 und P, im Kölbchen 8 cm^3 HJ 1·7, 2 cm^3 HJ 1·96 und
 2 cm^3 Phenol).
- II. 0·1928 g Substanz gaben 0·5306 g AgJ (Waschflüssigkeit wie bei I, im
Kölbchen 10 cm^3 HJ 1·7 und 2 cm^3 Phenol).

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SCH}_3)_2$: CH_3 17·66%.

Gefunden: CH_3 17·96%, 17·61%.

¹ J. Pollak und B. Schädler, Monatsh. f. Chem., 39, 136 (1918).

² Th. Zincke und O. Krüger, Berl. Ber., 45, 3474 (1912).

Trithiophloroglucintrimethyläther.¹

I. 0·1325 *g* Substanz gaben 0·4331 *g* AgJ (Waschflüssigkeit angesäuertes 40prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 *cm*³ HJ 1·7).

II. 0·1124 *g* Substanz gaben 0·3564 *g* AgJ (Waschflüssigkeit 20prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 *cm*³ HJ 1·7 und 2 *cm*³ Phenol).

Berechnet für C₆H₃(SCH₃)₃: CH₃ 20·84⁰/₀.

Gefunden: CH₃ 20·92⁰/₀, 20·30⁰/₀.

Dichlor-1, 3-di-(methylmerkpto)-4, 6-benzol.²

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 *cm*³ HJ 1·7 und 2 *cm*³ Phenol.)

I. 0·1173 *g* Substanz gaben 0·2296 *g* AgJ.

II. 0·1522 *g* » » 0·3055 *g* AgJ.

Berechnet für C₆H₂Cl₂(SCH₃)₂: CH₃ 12·57⁰/₀.

Gefunden: CH₃ 12·53⁰/₀, 12·85⁰/₀.

Dithiohydrochinondimethyläther.³

(Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 *cm*³ HJ 1·7 und 2 *cm*³ Phenol.)

I. 0·1201 *g* Substanz gaben 0·3220 *g* AgJ.

II. 0·1034 *g* » » 0·2731 *g* AgJ.

III. 0·1079 *g* » » 0·2814 *g* AgJ.

Berechnet für C₆H₄(SCH₃)₂: CH₃ 17·66⁰/₀.

Gefunden: CH₃ 17·16⁰/₀, 16·91⁰/₀, 16·69⁰/₀.

Tetra-(methylmerkpto)-1, 3, 4, 6-benzol.⁴

(Waschflüssigkeit angesäuertes 40prozentiges CdSO₄ und P, im Kölbchen 10 *cm*³ HJ 1·7 und 2 *cm*³ Phenol.)

I. 0·0877 *g* Substanz gaben 0·3180 *g* AgJ.

II. 0·0888 *g* » » 0·3195 *g* AgJ.

Berechnet für C₆H₂(SCH₃)₄: CH₃ 22·91⁰/₀.

Gefunden: CH₃ 23·21⁰/₀, 23·03⁰/₀.

¹ J. Pollak und J. Carniol, Berl. Ber., 42, 3252 (1909).

² J. Pollak und A. Wienerberger, Monatsh. f. Chem., 35, 1476 (1914).

³ Th. Zincke und W. Frohneberg, Berl. Ber., 42, 2728 (1909).

⁴ J. Pollak, Monatsh. f. Chem., 35, 1464 (1914).

Dimethoxy-1, 3-di-(methylmerkapto)-4, 6-benzol.¹

I. 0·1133 g	Substanz	gaben	0·4468 g	AgJ.	} (Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO ₄ und P, im Kölbchen 10 cm ³ HJ 1·7 und 2 cm ³ Essigsäureanhydrid)
II. 0·0995 g	»	»	0·3862 g	AgJ.	
III. 0·1163 g	»	»	0·4335 g	AgJ.	
IV. 0·1068 g	»	»	0·4039 g	AgJ.	
V. 0·1026 g	»	»	0·4010 g	AgJ.	} (Waschflüssigkeit angesäuertes 20prozentiges CdSO ₄ , P, im Kölb- chen 10 cm ³ HJ 1·7 u. 2 cm ³ Phenol)
VI. 0·1105 g	»	»	0·4570 g	AgJ.	
VII. 0·1184 g	»	»	0·4847 g	AgJ.	

Berechnet für C₆H₂(OCH₃)₂(SCH₃)₂: CH₃ 26·11⁰/₁₀.

Gefunden: CH₃ 25·24⁰/₁₀, 24·84⁰/₁₀, 23·86⁰/₁₀, 24·21⁰/₁₀, 25·02⁰/₁₀, 26·47⁰/₁₀,
26·20⁰/₁₀.

Als letzte Substanz wurde Thioanisol untersucht. Daß dabei Thiophenol bei der Methoxylbestimmung von der Kohlensäure zum großen Teil (zirka 62⁰/₁₀) mitgerissen werden kann, zeigt nachfolgender Versuch.

0·0830 g Thiophenol gaben 0·1104 g AgJ, entsprechend 0·0518 g Thiophenol, d. s. 62·4⁰/₁₀.

Thioanisol

(nach der Zeisel'schen² Methode für flüchtige Substanzen).

(Waschflüssigkeit angesäuertes 40prozentiges CdSO₄, P, im Kölbchen 10 cm³ HJ und 2 cm³ Phenol.)

I. 0·1597 g	Substanz	gaben	0·2805 g	AgJ.
II. 0·1790 g	»	»	0·3068 g	AgJ.

Berechnet für C₆H₅SCH₃: CH₃ 12·11⁰/₁₀.

Gefunden: CH₃ 11·24⁰/₁₀, 10·97⁰/₁₀.

¹ J. Pollak und A. Wienerberger, Monatsh. f. Chem., 35, 1488 (1914).

² Monatsh. f. Chem., 7, 406 (1886).