

III.

Bestimmung der Methoxylgruppe ($\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}_3\text{O}-$).

A. Methode von S. Zeisel¹⁾.

Diese überaus elegante und unbedingt zuverlässige Methode beruht auf der Ueberführbarkeit des Methyls der CH_3O -Gruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der durch Umsetzung des Jodmethyls mit alkoholischer Silbernitratlösung erhaltenen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat, beziehungsweise dem aus der Doppelverbindung mit Wasser entstehenden Jodsilber.

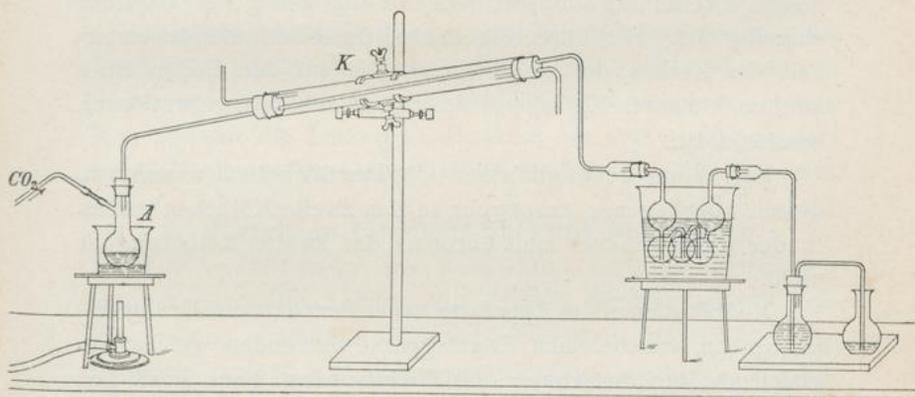


Fig. 6.

Der Apparat zu dieser Bestimmung besteht in der ursprünglichen Zeisel'schen Versuchsanordnung aus einem mit Wasser von etwa $40-50^\circ$ gespeisten Rückflusskühler K (Fig. 6), an dem

¹⁾ M. 6, 989 — M. 7, 406.

ein Kölbchen A von 30—35 ccm Inhalt mittelst Korkstopfen befestigt ist, an dessen Halse in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein knapp vor der Lötstelle verengtes Seitenrohr zum Zuleiten von Kohlensäure angelöthet ist.

Das obere Ende des Kühlrohres ist erweitert, um vermittelst eines einfach gebohrten Korkes einen Geissler'schen Kaliapparat ansetzen zu lassen. Der Kaliapparat ist mit Wasser gefüllt, in welchem $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ g amorphen rothen Phosphors suspendirt worden sind. Er steht während des Versuches in einem auf circa 50—60° zu haltenden Wasserbade und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. An diesen Waschapparat ist vermittelst Kork ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesetzt.

Dieses leitet den Dampf des Jodmethyls bis an den Boden eines circa 80 ccm fassenden Kölbchens, in welchem 50 ccm alkoholischer Silbernitratlösung enthalten sind, und geht durch die eine Bohrung eines in den Kolben eingesetzten Korkes, in dessen zweiter ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingefügt ist. Der kürzere Schenkel desselben mündet unterhalb des Korkes, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleineren Kölbchens, das mit 25 ccm Silbernitratlösung beschickt ist.

Man kann auch einfacher ein Destillirkölbchen nehmen, dessen abgebogenes Ansatzrohr in das zweite Kölbchen taucht. In der Regel braucht man übrigens das zweite Kölbchen gar nicht.

Modifikationen des Apparates haben Benedikt und Grüssner¹⁾ angegeben, welche einen Kugelapparat verwenden, welcher zugleich als Rückflusskühler und Waschapparat dient, sowie Leo Ehmann²⁾, welcher auch einen praktischen Apparat zum Erhitzen und Zuleiten des Kühlerwassers beschreibt³⁾.

Ein Siedekölbchen, welches die direkte Einwirkung der

¹⁾ Ch. Ztg. XIII, 872.

²⁾ Ch. Ztg. 14, 1767.

³⁾ Ch. Ztg. 15, 221.

heissen Jodwasserstoffsäure auf den Kork verhindert, haben Benedikt¹⁾ und M. Bamberger²⁾ konstruirt (Fig. 7).

Statt des Rückflusskühlers kann man bei nicht flüchtigen Substanzen einfach ein langes, vertikal stehendes U-förmig zurückgebogenes Glasrohr verwenden, wodurch der Apparat kompender wird.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ist diese Methode nicht anwendbar und ebenso wenig darf die Jodwasserstoffsäure vermittelst Schwefelwasserstoffs bereitet sein, da sie dann nicht gut von flüchtigen Schwefelverbindungen zu befreien ist, welche Anlass zur Bildung von Merkaptan und Schwefelsilber geben würden³⁾.

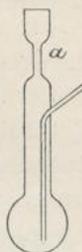


Fig. 7.

Hat eine Jodwasserstoffsäure bei einer blinden Probe einen merkbaren Niederschlag im Silbernitratkölbchen ergeben, so muss man die Säure, welche ein spezifisches Gewicht von 1,68 bis 1,72 haben soll, durch Destillation reinigen⁴⁾, wobei man das erste und das letzte Viertel des Destillates verwirft und nur die Mittelfraktion zu den Bestimmungen benutzt.

Die Silbernitratlösung wird durch Lösen von je zwei Theilen des geschmolzenen Salzes in je fünf Theilen Wasser und Zusatz von je fünfundvierzig cem absoluten Alkohols bereitet. Man bewahrt die Lösung im Dunkeln auf und giesst vor dem Versuche die nöthige Menge durch ein Filter in das Kölbchen.

1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen.

Zur Ausführung des Versuches wird der vollständig zusammengestellte Apparat auf dichten Schluss geprüft, die Silberlösung eingefüllt, das Kochkölbchen mit 0,2 bis 0,3 g Substanz und 10 cem Jodwasserstoffsäure beschickt, an den

¹⁾ Gh. Ztg. 13, 872.

²⁾ M. 15, 505.

³⁾ Eine brauchbare, mittelst Phosphor bereitete „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen“ wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin in den Handel gebracht.

⁴⁾ Kochen am Rückflusskühler, wie es Benedikt empfiehlt, führt selbst bei mehrtägigem Erhitzen nicht zum Ziele.

Apparat wieder angefügt und im Glycerinbade bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa drei Blasen in zwei Sekunden — durch den Apparat streicht und das Wasserbad, in welchem der Kaliapparat hängt, eventuell auch der Kühler, erwärmt werden¹⁾.

In das Kochkölbchen bringt man auch, falls man nicht die Bamberger'sche Modifikation benutzt, zur Vermeidung von Siedeverzug einige erbsengrosse Thonstückchen.

Nach etwa 10 bis 15 Minuten, vom Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure gerechnet, beginnt die Silberlösung sich zu trüben und bald wird der Kolbeninhalt undurchsichtig von der Ausscheidung der weissen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat.

Der Inhalt des zweiten Kölbchens bleibt fast immer klar und nur bei sehr methoxylreichen Substanzen und raschem Gange des Kohlensäurestromes — wobei es auch (durch mitdestillirtes Wasser) zu Gelbfärbung des Inhaltes im ersten Kölbchen kommen kann — zeigt sich manchmal eine schwache Trübung in demselben.

Das Ende des Versuches ist sehr scharf daran zu erkennen, dass die Flüssigkeit sich vollkommen über dem nunmehr kristallinen Niederschlage klärt.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt eine bis höchstens zwei Stunden.

Nun werden die beiden Vorlegekölbchen sammt Zuleitungsröhr vom Geissler'schen Apparate abgenommen, der Inhalt des zweiten mit der fünffachen Menge Wassers verdünnt und, falls nach mehreren Minuten keine Trübung entsteht, weiter nicht berücksichtigt, sonst mit dem Inhalte des ersten Kölbchens vereinigt und auf etwa 500 ccm mit Wasser verdünnt.

Von den Glasröhren wird der anhaftende Niederschlag mit Federfahne und Spritzflasche entfernt und in das Becherglas gespült.

¹⁾ In die Waschflasche des Kohlensäureapparates gibt man verdünnte Silbernitratlösung, um — von einem etwaigen Kiesgehalte des Marmors stammenden — Schwefelwasserstoff zu zerstören.

Dieser Theil des Niederschlages ist gewöhnlich (durch Phosphorsilber?) dunkel gefärbt, was jedoch auf das Resultat der Bestimmung ohne Einfluss ist.

Der Inhalt des Becherglases wird nun auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft, mit Wasser und wenigen Tropfen Salpetersäure wieder aufgefüllt, bis zum völligen Absitzen des gelben Jodsilberniederschlages digerirt und dann in üblicher Weise das Jodsilber bestimmt.

2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen.

Hat man flüchtige Substanzen zu analysiren, so gelangt man auch gewöhnlich zum Ziele, wenn man zu Beginn des Versuches kaltes Wasser durch den Rückflusskühler schiekt und den Kohlensäurestrom langsam gehen lässt.

Für besonders leicht flüchtige Substanzen hat Zeisel¹⁾ folgendes Verfahren angegeben: 0,1 bis 0,3 g Substanz werden in einem leicht zerbrechlichen, zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen.

Um das Zertrümmern desselben zu erleichtern, schliesst man ein etwa 2 cm langes, scharfkantiges Stückchen Glasrohr mit in die Einschmelzröhre ein, in der die Umsetzung der Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 durch zweistündiges Erhitzen auf 130° bewirkt wird.

Die Röhre soll eine Länge von 30 bis 35 cm und 1,2 bis 1,5 cm innere Weite besitzen. Das eine Ende des Rohres geht in einen durch Anlöthen eines cylindrischen Glasrohres hergestellten Fortsatz von 10 cm Länge und 1—2 mm innerer Weite aus, das andere Ende desselben ist derart zu einer Kapillare ausgezogen, dass ein Kautschukschlauch gut schliessend darüber gezogen werden kann.

Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, so doch so beschaffen sein, dass sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt.

¹⁾ M. 7, 406.

Nachdem man durch Schütteln des Rohres das Glas-
kügelchen zerbrochen und danach das Rohr wie angegeben
erhitzt hat, wird das letztere beiderseits angefeilt und mit
dem angelötheten Ende in einen dreifach durchbohrten Kork
eingesetzt, der ein weithalsiges Kölbchen mit dem Rückfluss-
kühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach
gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender
Form (Z), 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 vor-
sichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus der-
selben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschuk-
schlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits in richtigem
Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt.

Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches ab-
gebrochen.

Die Flüssigkeit, von der schon beim Oeffnen der unteren
Spitze ein Theil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siede-
kölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so vorgegangen,
wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxyverbindungen.

Die Methode ist auch bei chlor- (Zeisel) und bromhaltigen
(G. Pum¹⁾) sowie Nitroverbindungen anwendbar, nicht bei
schwefelhaltigen (Zeisel²), Benedikt und Bamberger³).

Bei der Analyse von Nitrokörpern und überhaupt bei
Substanzen, welche aus der Lösung viel Jod abscheiden,
empfiehlt es sich, auch in das Siedekölbchen etwas rothen Phos-
phor zu geben³).

Der Geissler'sche Apparat muss nach je 4 bis 5 Be-
stimmungen frisch gefüllt werden.

Da manche Substanzen unter dem Einflusse der Jod-

¹⁾ M. 14, 498.

²⁾ M. 7, 409.

³⁾ M. 12, 1.

wasserstoffsäure verharzen, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung verzögert oder theilweise verhindert werden kann, empfiehlt es sich unter Umständen, der Jodwasserstoffsäure 6 bis 8 Volumpercente Essigsäureanhydrid hinzuzufügen, wie dies Herzig¹⁾ beim Methyl- und Acetyläthylquercetin, beim Rhamnetin und Triäthylphloroglucin mit Erfolg versuchte.

Auch die Bestimmung von Krystallalkohol²⁾ kann auf diesem Wege mit befriedigendem Resultate erfolgen.

100 Gewichtstheile Jodsilber entsprechen

13,20 Gewichtstheilen CH_3O oder

6,38 „ „ CH_3 .

B. Beckmann's Methode zum Nachweis von Methoxyl und Aethoxyl.

Die Zeisel'sche Methode lässt es unentschieden, ob die vorliegende Substanz Methoxyl- oder Aethoxylgruppen enthält.

Sollte dies fraglich sein, so muss man entweder aus einer grösseren Menge Substanz das Jodalkyl als solches isoliren, oder man wendet, wenn thunlich, die Lieben'sche Jodoformprobe an.

Beckmann³⁾ empfiehlt zur Unterscheidung der Alkyle, die Einwirkung von Phenylisocyanat auf den Aether zu studiren.

Man erhitzt die Substanz mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150° und destillirt das Reaktionsprodukt im Wasserdampfstrom. Das übergehende Oel erstarrt zu einem bei 47° schmelzenden Körper, dem Methylphenylurethan, oder zu dem bei 50° schmelzenden Phenyläthylurethan.

Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemische von Aether und Petroläther gereinigt und durch die Analyse identificirt.

¹⁾ M. 9, 544.

²⁾ J. Herzig und H. Meyer, M. 17, 437.

³⁾ Ann. 292, 9 und 13.