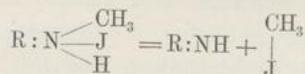


## VI.

### Bestimmung der Methylimidgruppe ( $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{C H}_3$ ).

#### Methode von J. Herzig und H. Meyer<sup>1)</sup>.

Die Jodhydrate am Stickstoff methylirter Basen spalten beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung



Jodmethyl ab, welches nach Art der Zeisel'schen<sup>2)</sup> Methode bestimmt wird.

Der Apparat unterscheidet sich von dem Zeisel'schen nur durch die Form des Gefäßes, in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Figur zeigt, aus zwei Kölbchen, a und b, welche miteinander verbunden sind, und einem mittelst Korkstopfens angesetzten Aufsätze c.

#### a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist.

0,15 bis 0,3 g Substanz (freie Base oder Jodhydrat<sup>3)</sup>) werden in das Kölbchen a hineingewogen und mit soviel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe, aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohre angesammelt, bis zur Linie d-e reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch

<sup>1)</sup> B. 27, 319. — M. 15, 613; M. 16, 599.

<sup>2)</sup> siehe S. 45 ff.

<sup>3)</sup> Respektive Chlor-(Brom-)hydrat oder Nitrat, siehe Seite 76.

die Jodwasserstoffsäure streichen muss, wodurch eventuell mitgerissene basische Produkte zurückgehalten werden.

Ausserdem wird noch in a etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem Jodammonium hinzugefügt.

Das Aufsatzrohr c wird unmittelbar an dem Kühler des Zeisel'schen Apparates angebracht und mittelst des in das Kölbchen a hineinragenden Röhrchens durch den Apparat Kohlensäure geleitet<sup>1)</sup>.

Das Kölbchen b wird mit Asbest gefüllt und auch in a ein wenig derselben — zur Verhinderung von Siedeverzügen — gebracht.

Den Kohlensäurestrom lässt man etwas rascher durchstreichen, als bei der Methoxylbestimmung üblich ist, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

Man muss daher bei dieser Bestimmungsmethode stets auch das zweite Silbernitratkölbchen vorlegen.

Das Erhitzen wird in einem durch eine Wand in zwei Theile separirten Sandbade aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut ist, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie fg im Sande stecken kann.

Zuerst wird die eine Kammer, in welcher Kölbchen a sich befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht.

Die in a befindliche, überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirt in das Kölbchen b, zum Theil aber gleich in das Aufsatzröhrchen c. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch b direkt erhitzt.

Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im

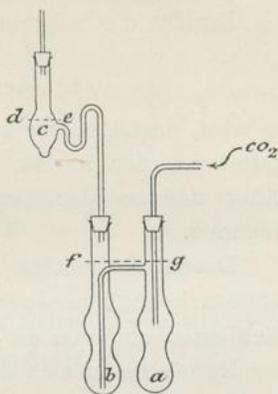


Fig. 10.

<sup>1)</sup> Bei der Analyse von Substanzen, welche starke Jodausscheidung verursachen (Nitrate) wird in das Aufsatzrohr c auch etwas rother Phosphor gebracht.

Aufsatzrohre an, so dass die Kohlensäure durch dieselbe durchglucksen muss; im Kölbchen a bleibt das Jodhydrat der Base zurück.

Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt die Zersetzung, und die Silberlösung fängt an sich zu trüben.

Von da an ist die Manipulation genau dieselbe, wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Enthält die Substanz

#### b) mehrere Alkylgruppen,

so wird, nachdem der ganze Apparat im Kohlensäurestrom erkaltet ist, der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben sammt Aufsatzrohr abgenommen.

Durch vorsichtiges Neigen desselben kann man die im Aufsatz befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben b zurückleeren und von da wird sie direkt nach a zurückgesaugt.

Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man ausserdem frische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustande, wie vor Beginn des Versuches überhaupt und man kann daher die Zersetzung zum zweiten Male vor sich gehen lassen.

Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, dass das daraus berechnete Alkyl weniger als ein halbes Procent der Substanz wiegt.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. Man steckt deshalb in das Sandbad ein Thermometer und geht im Maximum  $40^{\circ}$  über den Punkt ( $200-250^{\circ}$ ), bei welchem die erste Trübung sich gezeigt hat.

Sind in der Substanz mehrere Alkyle vorhanden, so empfiehlt es sich auch, etwas mehr Jodammonium anzuwenden, also in das Kölbchen a etwa 5 g, in das zweite Kölbchen 2 bis 3 g einzubringen.

Jede einzelne Zersetzung dauert etwa zwei Stunden, und

sind fast nie mehr als drei Operationen nöthig, auch wenn 3 oder 4 Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

**c) Bestimmung der Alkylgruppen nach einander.**

Bei schwach basischen Substanzen (Caffeïn, Theobromin) gelingt es, die Alkylgruppen einzeln abzuspalten, wenn man anstatt des Doppelkölbchens ein Gefäß von beistehend gezeichneter (Fig. 11) Form anwendet, das nur bis über die zweite Kugel (a, b) in den Sand gesteckt wird.

Man lässt nach jeder Operation die Jodwasserstoffsäure zurückfließen und setzt beim zweiten, beziehungsweise — bei drei Alkylen — dritten Male etwas Jodammonium zu.

Handelt es sich um die

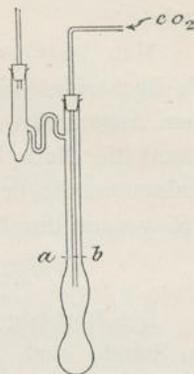


Fig. 11.

**d) Methyl<sup>1)</sup>bestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält,**

so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direkt im Doppelkölbchen ohne jeden Zusatz im Sandbade erhitzen.

Besser und allgemein anwendbar ist das Verfahren, wobei in derselben Substanz Methoxyl und n-Methyl bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke übersichtet man in dem Kölbchen a die Substanz mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 ccm) Jodwasserstoffsäure.

Das Kölbchen a wird im Glycerin- oder Oelbade erhitzt, und zwar derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestillirt.

Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destillirt man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar soweit, dass genau so viel im Kolben a

<sup>1)</sup> Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisel's abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der „Methylzahl“. Es empfiehlt sich, zum alten Namen zurückzukehren und den Terminus „Methyl“ für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll.

Die Silberlösung bleibt während des Abdestillirens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet.

Man lässt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillirte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzrohre c und dem Kölbchen b entfernt, und nun kann die Methylbestimmung beginnen. — Das angewandte Jodammonium und die Jodwasserstoffsäure sind selbstverständlich vorher durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen.

#### Anwendbarkeit der Methode.

Die Methode ist bei allen Substanzen anwendbar, welche im Stande sind, ein — wenn auch nicht isolirbares — Jodhydrat zu bilden, sie liefert ebenso bei Chlor- und Bromhydraten, sowie Nitraten vollkommen stimmende Resultate.

Auch in Körpern, welche keiner Salzbildung fähig sind (n-Aethylpyrrol, Methylkarbazol, Cholestrophan etc.) lässt sich noch häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff mit Sicherheit nachweisen.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt zwischen + 3 % und — 15 % des gesammten Alkyls.

Man kann daher die Anwesenheit oder Abwesenheit je eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnosticiren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je eine Alkylgruppe mehr als 2 % ausmacht, oder mit anderen Worten, wenn das Molekulargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht grösser ist als ungefähr 650.

Bei der Beurtheilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb, oder aber ob es dunkel (grau) gefärbt ist, weil in letzterem Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird.

Es entsprechen 100 Gewichtstheile Jodsilber  
6,38 Gewichtstheilen  $\text{CH}_3$ .