

**Methoxylessigsäure-äthylester,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .**

Dieser Ätherester wurde aus dem Silbersalz der Methoxylessigsäure (25 g) und Äthyljodid (20 g) auf die oben beschriebene Weise dargestellt und als eine bei  $143.90 - 143.95^\circ$  bei  $B_0 = 747.5$  mm siedende Flüssigkeit gewonnen. Dichte 1.0118 bei  $15^\circ$ .

0.2157 g Sbst.: 0.3998 g  $\text{CO}_2$ , 0.1649 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1396 g Sbst.: 0.2605 g  $\text{CO}_2$ , 0.1064 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 50.81, H 8.54.  
Gef. » 50.55, 50.89, » 8.56, 8.53.

**Methoxylessigsäure-*n*-propylester,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$ .**

Bei Anwendung von 26 g des Silbersalzes der Methoxylessigsäure und 22 g Propyljodid resultierten nach mehrmaliger Destillation 7 g von dem dargestellten Ätherester als eine bei  $165.2 - 165.4^\circ$  bei  $B_0 = 759.5$  mm siedende Flüssigkeit, die in Wasser ziemlich leicht löslich war. Dichte 0.9897 bei  $15^\circ$ .

0.1759 g Sbst.: 0.3499 g  $\text{CO}_2$ , 0.1419 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. C 54.51, H 9.16.  
Gef. » 54.25, » 9.03.

Der Methoxylessigsäure-äthylester wurde der Einwirkung von Methylmagnesimjodid in ätherischer Lösung unterworfen und auf diesem Wege eine Synthese von Alkoxylderivaten einwertiger tertärer Alkohole aus Ätherestern durch die Grignardsche Reaktion gefunden<sup>1)</sup>. Die Untersuchung über die Ätherester und deren Abkömmlinge wird fortgesetzt.

**202. M. Tschilikin: Zur Bestimmung von Wolfram.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Drei-Berge-Manufaktur von Prochoroff in Moskau.]

(Eingegangen am 29. März 1909.)

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom Jahre 1905 befindet sich eine Mitteilung von G. v. Knorre<sup>2)</sup> über die Bestimmung von Wolfram durch Benzidinchlorhydrat. Meine Versuche zeigten, daß zu diesem Zwecke sich ebenso gut auch  $\alpha$ -Naphthylamin eignet. Die Reaktion findet in der Kälte bei gewöhnlicher

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **1904**, 20; Béhal und Sommelet, Bull. soc. chim. [3] **31**, 300 [1904], Fußnote. Ausführlicheres in einer akademischen Abhandlung, Helsingfors 1908.

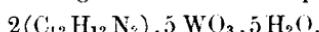
<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 783 [1905].

Temperatur statt und gibt vollkommen befriedigende Resultate. Meine Arbeit bezieht sich auf die quantitative Bestimmung der Wolframsäure des käuflichen wolframsauren Natriums.

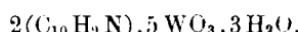
Das Benzidin (Bayer) ist vor der Arbeit aus Wasser, das  $\alpha$ -Naphthylamin aus Ligroin umzukristallisieren.

Für wolframsaures Natrium von de Haen wurde die Formel  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{aq}$  bewiesen.

Die Analyse der Verbindung von Wolframsäure und Benzidin gab Zahlen, welche der folgenden Formel entsprechen:



Die Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthylamin hatte die folgende Zusammensetzung:



### Experimenteller Teil.

Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt: Es wird eine Lösung A von 25 g Amin und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Salzsäure in einem Liter Wasser vorbereitet. Darauf werden 20 g wolframsauren Natriums in 1 l Wasser gelöst. Zu 100 ccm salzsaurer Aminlösung werden langsam bei gewöhnlicher Temperatur aus der Bürette 25 ccm der zu untersuchenden Lösung hinzugefügt. Das Gemisch muß ungefähr 3 Stunden stehen; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit der Lösung A (1:5 Wasser) gewaschen. Der nasse Filter wird im geneigten Platintiegel verbrannt.

In folgender Tabelle geben wir die Resultate der Analyse.

Wolframsaures Natrium	g in 1 l	Reaktionsbedingungen	Amin	g $\text{WO}_3$ in 25 ccm	$\text{WO}_3$ %
Von de Haen »50«	21.2540	in der Kälte beim Erwärmen	Benzidin »	0.1780 0.1760	33.49 33.12
Ferrein, Moskau chem. rein	20.1280	in der Kälte » »	Dianisidin, techn. $\alpha$ -Naphthylamin	0.3370 0.3386 0.3380	66.97 67.29 67.15
Von de Haen chem. rein	20.0510	beim Erwärmen » »	» » »	0.3485 0.3450 0.3510	69.52 68.82 70.02
»	25.6270	in der Kälte » »	» » »	0.4500 0.4490	70.24 70.08

Zur Bestimmung von Krystallisationswasser im wolframsauren Natrium (de Haen, chem. rein) wurde dasselbe in einem Falle bei der Temperatur von  $100^\circ$  getrocknet, im anderen Falle wurde es geschmolzen. Der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  wurde in Form von Natriumsulfat

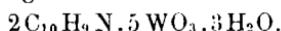
bestimmt, indem man das Filtrat mit Schwefelsäure eindampfte und nachher glühte.

Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

	g H <sub>2</sub> O	g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub> O	% Na <sub>2</sub> O	% WO <sub>3</sub>
1.0107	0.1122		11.10		
1.0220    } geschmolzen	0.1100		10.86		
0.7403    bei 100°	0.0785		10.58		
0.6407	0.2800			19.08	
Aus der vorhergehenden Tabelle Theorie für Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 2 aq			10.90	18.80	70.08—70.24 70.30

Aus den vorhergehenden Tabellen geht hervor, daß das wolframsaure Natrium (Handelsprodukt) die Zusammensetzung Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 2 aq hat, und daß seine Bestimmung sich leicht ausführen läßt, indem man es bei gewöhnlicher Temperatur mit salzaurem  $\alpha$ -Naphthylamin niederschlägt. Um zu bestimmen, ob der erhaltene Niederschlag eine chemische Verbindung darstellt, wurde eine Elementaranalyse vorgenommen. Zu diesem Zwecke habe ich den Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe getrennt, einmal mit Methylalkohol gewaschen, um das Amin und dessen Salz zu entfernen, und dann im Vakuumexsiccatoren über Schwefelsäure getrocknet. Die Elementaranalyse wurde auf dem elektrischen Ofen von Heraeus vorgenommen.

Für die Verbindung von Wolframsäure mit  $\alpha$ -Naphthylamin wurde folgende Formel gefunden:

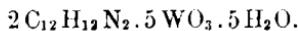


0.4768 g Sbst.: 0.2903 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 1.0200 g Sbst.: 0.7880 g WO<sub>3</sub>.

Theorie C 16.1, H 1.61, WO<sub>3</sub> 77.18.

Gefunden » 16.6, » 1.89, » 77.25.

Für die Verbindung mit Benzidin:



0.6740 g Sbst.: 0.4411 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O.

Theorie C 17.79, H 2.10.

Gefunden » 17.85, » 2.18.

Hrn. W. Milanowski spreche ich für seine Mitarbeit meinen wärmlsten Dank aus.