

**432. Franz Vieböck und Adolf Schwappach:
Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl-
und Athoxylgruppe.**

[Aus d. Pharmaz.-chem. Universitäts-Laborat., Wien.]
(Eingegangen am 13. Oktober 1930.)

I. Makro-analyse.

Zu den bekanntesten und meist geübten organisch-analytischen Methoden, die im wissenschaftlichen Laboratorium Anwendung finden, gehört wohl die Methoxylbestimmung nach Zeisel. Wegen der Häufigkeit ihrer Anwendung und ihrer prinzipiellen Bedeutung, hat es bisher an Versuchen nicht gefehlt, sie auf maßanalytischem Wege durchzuführen.

Am bekanntesten ist wohl die Pyridin-Methode von Kirpal und Bühn¹⁾), die auf eine Bestimmung des Pyridin-Jodmethylates, also ionogen gebundenen Jods, nach Mohr hinausläuft. Die Vorteile und Einschränkungen dieser Methode sind wohl allgemein bekannt. Hewitt und Jones²⁾ empfehlen die Titration des Jodmethylates nach Volhard. Das Verfahren nach G. Gregor³⁾, der eine saure alkoholische Silbernitrat-Lösung von bekanntem Gehalte vorzulegen empfiehlt und den Überschuß mit Rhodanammonium zurückmißt, hat den Nachteil, daß der Titer der alkoholischen Silbernitrat-Lösung unbeständig ist. Eine wesentliche Neuerung bringt das Verfahren von A. Klemenc⁴⁾. Das gebildete Jodalkyl wird durch einen Luftstrom übergetrieben und thermisch zersetzt. Dabei bildet sich zum größten Teile freies Jod, nur ein geringer Teil geht als Jodwasserstoff über. Beide werden in einer konzentrierten Jodkalium-Lösung aufgefangen und mit Thiosulfat gemessen (die Jodwasserstoffsäure nach der Titration des freien Jodes durch Kaliumjodat-Zusatz). Schwierigkeiten ergeben sich durch die Verbrennungs-Kohlensäure und durch unvollständige Zersetzung des Jodalkyls, so daß nach A. Klemenc Abweichungen zwischen +0.5 und -1 % auftreten.

Es war Gegenstand der vorliegenden Arbeit, einen Weg zu finden, die Alkyljodid-Bestimmung so durchzuführen, daß letzten Endes das Jod durch Überführung in Jod-Ion und Oxydation zu Jodsäure bestimmbar gemacht wird. Es wurde daher zunächst alkoholische Kalilauge als Vorlage-Flüssigkeit gewählt. Hierbei kann leicht eine vollständige Absorption des Jodalkyls erreicht werden. Unangenehm ist es aber, daß Kohlensäure als Treibgas nicht verwendet werden kann. Der Ersatz durch den schlechter wirksamen Wasserstoff ist sicher ein Mangel. Komprimierter Stickstoff wird aber nicht überall zur Verfügung stehen. Lösungen von Quecksilbersalzen in Alkohol oder konz. Essigsäure sind ebenfalls recht gut brauchbar. Die bequemste und absolut sicher wirkende Absorptionsflüssigkeit ist aber eine Lösung von Brom in Eisessig, der man zur Abstumpfung der entstehenden Mineralsäure etwas Natrium- oder Kaliumacetat zusetzt. Durch Testversuche mit eingewogenen Mengen Jodäthyl konnte gezeigt werden, daß in einer solchen Lösung binnen ganz kurzer Zeit sämtliches Jodalkyl zersetzt und das Jod zur Jodsäure oxydiert wird. Die hierbei stattfindenden Reaktionen sind vermutlich folgende: das Jodalkyl addiert Brom unter Bildung eines Jodidbromides vom Typus der in der aromatischen Reihe wohl bekannten Jodidchloride. Dieses Additionsprodukt ist indessen nicht beständig und spaltet sich in Bromjod und

¹⁾ Kirpal u. Bühn, B. 47, 1084 [1914].

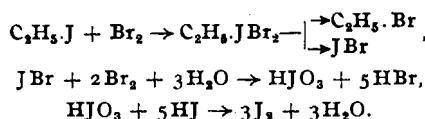
²⁾ Hewitt u. Jones, C. 1919, I 397.

³⁾ G. Gregor, Monatsh. Chem. 19, 116 [1898].

⁴⁾ A. Klemenc, Monatsh. Chem. 34, 901 [1913].

Alkylbromid. Das Bromjod wird bei Gegenwart von Alkaliacetat durch überschüssiges Brom rasch zu Jodsäure oxydiert. Diese Auffassung stimmt auch mit den bisherigen Literatur-Angaben überein. Nach Thiele und Peter⁶⁾ entsteht zum Beispiel bei der Einwirkung von Chlor auf Jodmethyl in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei starker Kühlung Methyljodidchlorid, CH_3JCl_2 , das sich bei der Berührung mit Wasser in Methylchlorid und Chlorjod zersetzt. Der analoge Bromkörper wurde auf gleiche Weise hergestellt und ist noch zersetzlicher.

Die Bestimmung der gebildeten Jodsäure erfolgt dann leicht nach einem schon früher von F. Vieböck⁸⁾ angegebenen Verfahren zur Bestimmung von Jodiden. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und das überschüssige Brom mit Ameisensäure zerstört. Jodat wird dabei nicht angegriffen und kann nach Zusatz von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat bestimmt werden:



Infolge der Eigenartigkeit der Reaktion kommen auf ein Jodalkyl 6 Atome Jod. Der Verbrauch an Titerflüssigkeit ist also so groß, daß die Einwage sehr stark herabgesetzt werden kann. Ein weiterer Vorteil, der sich daraus ergibt ist die Ersparnis an Jodwasserstoffsäure. Mit einer Menge von 5—6 ccm kann man leicht 4—5 Bestimmungen hintereinander vornehmen. Die Unempfindlichkeit der Absorptionsflüssigkeit gegen Phosphor- und Schwefelwasserstoff bringt es mit sich, daß der Phosphor für die Waschflüssigkeit nicht gereinigt werden braucht und bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen eventuell auftretender Schwefelwasserstoff nicht stört. Dadurch wird es auch möglich, in das Siedegefäß 0.1—0.2 g roten Phosphor zu bringen, der in einer etwas größeren Form ein ausgezeichnetes Mittel gegen den Siedeverzug ist und dabei die Jodwasserstoffsäure dauernd regeneriert, was bei der Analyse jod-ausscheidender Verbindungen recht vorteilhaft ist.

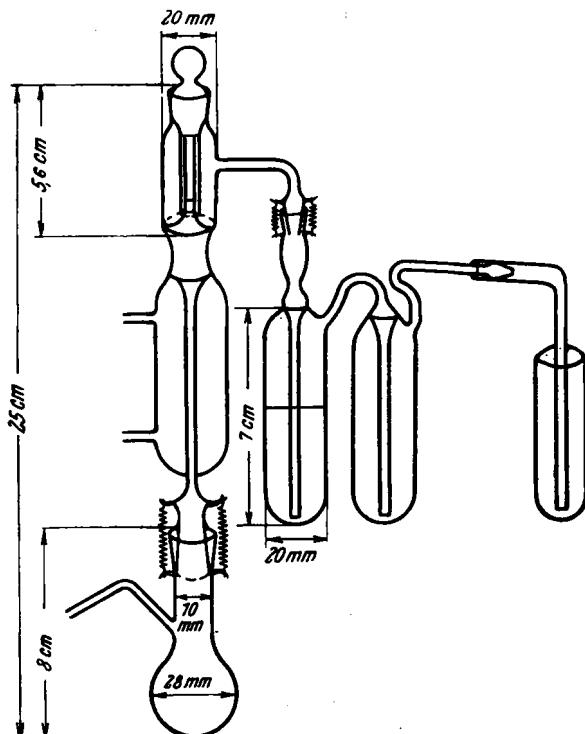
Die Analysen wurden ursprünglich in einem Apparate nach J. Herzog vorgenommen. Es zeigte sich bald, daß bei der Verwendung kleinerer Substanzmengen die Werte zu tief ausfallen, falls man nicht das Übertreiben des Jodalkyls auf nahezu 2 Stdn. ausdehnt. Es wird dies leicht begreiflich, wenn man bedenkt, daß bei einer auf den fünften Teil verringerten Substanzmenge, wie sie hier möglich wird, eine Quantität, die bei der gravimetrischen Bestimmung 0.2% ausmacht, im vorliegenden Falle schon 1% beträgt. Außerdem hat man bei der Zeiselschen Methode fast immer mit geringen Zuwachsen, die aus Verunreinigungen der Jodwasserstoffsäure bzw. des Phosphors herstammen, zu rechnen, so daß immer eine kleine Fehler-Kompensation vorliegt, die bei unserer Methode, wie schon erwähnt, nicht eintritt. Es ist daher sehr vorteilhaft, falls man Zeit gewinnen will, mit einem wesentlich kleineren Apparat, als dem üblichen zu arbeiten. Dadurch kann man die Ausführungszeit auf 1 Stde. und darunter abkürzen. Die Analysen wurden zunächst unter Beibehaltung der bekannten Absorptionsgefäß durchgeführt, doch sind diese für den vorliegenden Fall infolge des unnütz hohen Verbrauches an Eisessig nicht bequem.

⁶⁾ Thiele u. Peter, B. 88, 2845 [1905]; A. 369, 150, 154.

⁸⁾ F. Vieböck u. C. Brecher, Pharmaz. Monatsh. 10, 10, 191 [1929].

Beschreibung der Versuche.

Der Apparat ist im wesentlichen dem von Stritar angegebenen nachgebildet, nur entsprechend verkleinert. Das Kölbchen faßt etwa 6 ccm Jodwasserstoffsäure. Es empfiehlt sich, das Einleitungsrohr für die Kohlensäure nicht durchgehend bis auf den



Boden zu führen, weil sonst das Einbringen der Substanz erschwert wird. Der Stöpsel zum Verschluß des Waschgefäßes wird am besten nicht hohl gehalten, sondern knapp vor dem Schliff durch eine Platte abgeschlossen. Das Anbringen eines Tropfenfängers vor dem Absorptionsgefäß ist überflüssig. Dieses selbst entspricht vollständig dem von Kirpal und Bühn angegebenen. Obwohl ein einziges Absorptionsgefäß völlig genügt, so ist es doch immerhin vorteilhaft, wenn man zur Sicherheit ein doppelteiliges benutzt. Bei gelegentlich rascherem Durchgang des Treibgases bzw. stoßweisem Aufsieden der Jodwasserstoffsäure sind dann keine Verluste zu befürchten. Zur Erleichterung der Füllung wird das Auslaufrohr, wie die Zeichnung zeigt, zurückgebogen und wagerecht abgeschnitten. Ein darübergeschobener bzw. aufgeschliffener Vorstoß führt in ein kleines Kölbchen, in dem mitgeführtes Brom vernichtet wird. Der in der Zeichnung angeführte Kühler ist überflüssig und kann weggelassen werden; er erleichtert aber das Einklemmen des Apparates.

Die Reagenzien: 1. Eine Lösung von 20 g Kaliumacetat in 200 ccm Eisessig oder konz. Essigsäure (96-proz.). 2. Jod-freies Brom, das man am besten in einer kleinen Tropfflasche aufbewahrt, die man in ein großes Pulverglas einstellt. Man sorge für gute Schiffe. Den im Pulverglas befindlichen Bromdampf kann man dann jeweils in die Pumpe saugen. Die meisten Bromsorten des Handels sind jod-frei, aber immerhin empfiehlt sich eine Blindprobe. 3. 2 Sorten Phosphor: das gewöhnliche grobe Handelsprodukt und extra feines Pulver „Marke Kahlbaum“. Das grobe Pulver wird in das Siegefäß gebracht, das feine Pulver dient für den Wäscher. Als Ersatz für letzteres kann auch molekulares Kupfer verwendet werden. 4. 80—100-proz. Ameisensäure. 5. Analysen-reines Natriumacetat. 6. Jodat-freies Jodkalium.

Ausführung der Analyse.

Man beschickt den Wäscher mit etwa 5 ccm einer sehr dichten Aufschwemmung des feinen Phosphor-Pulvers. In das Absorptionsgefäß füllt man etwa 10 ccm der Essigsäure-Acetat-Mischung und 6—7 Tropfen Brom. Durch leichtes Schwenken bringt man ungefähr $\frac{1}{3}$ davon in das zweite Vorlage-Gefäß. Im dritten, offenen Gefäß löst man eine kleine Menge Natriumacetat und Ameisensäure. Diese Mischung dient lediglich zur Zerstörung von mitgerissenem Bromdampf. Das Siedekölbchen füllt man mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure und setzt ca. 0.2 g Phosphor hinzu. An Substanz wäge man zwischen 20 und 50 mg ein, eine Menge die sich mit einer guten Analysenwaage noch sicher wägen läßt. Über die geeignete Substanzmenge orientiert man sich schnell, wenn man berücksichtigt, daß rund 0.5 mg Methoxyl und 0.75 mg Äthoxyl 1 ccm 0.1-n. Thiosulfat verbrauchen. Nach dem Einbringen der Substanz wird wie gewöhnlich verfahren. Unter die Vorlage bringt man eine Asbestplatte zum Schutz gegen Wärme-Strahlung. Aus eben demselben Grunde halte man das Glycerin-Bad möglichst klein. Die Jodwasserstoffsäure wird so stark ins Sieden gebracht, daß nach $\frac{1}{4}$ Stde. auch die Waschflüssigkeit warm wird, was man dadurch erreicht, daß man die Badtemperatur auf etwa 140° hält⁷⁾. Nach einer knappen Stunde ist sicher alles Alkyljodid übergetrieben. Man entfernt den Vorstoß, nimmt die Vorlage ab und bringt beim Einleitungsrohr einige ccm Wasser ein. Den Inhalt entleert man nun in einen 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, in dem man vorher je nach der verwendeten Brommenge 1—1.5 g Natriumacetat aufgelöst hat. Man achte darauf, daß kein festes Salz an den Wandungen haftet, weil dieses zu Bromat-Bildung führen könnte. Nachdem man die Vorlage mehrmals mit Wasser ausgespült hat, so daß das Volum der Lösung zwischen 100—150 ccm beträgt, läßt man an der Gefäßwandung einige Tropfen (bis 0.5 ccm) Ameisensäure einlaufen und schwenkt um. Bei richtiger Ausführung ist die Brom-Farbe bereits nach wenigen Sekunden verschwunden, andernfalls wäre dies ein Zeichen eines Mangels an Natriumacetat. Durch starkes Schütteln bringt man nun auch im Gasraum befindliches Brom zur Absorption. Nun spült man die Gefäßwand ab und prüft etwa 1 Min. nach dem Verschwinden der Bromfarbe durch Zusatz eines Tropfens Methylrot-Lösung auf Bestehenbleiben der roten Färbung. In den wenigen Fällen, wo diese wieder verschwindet, wiederholt man nach einiger Zeit diese Prüfung auf Abwesenheit von Brom. Nun setzt man etwa $\frac{1}{2}$ —1 g Jodkalium hinzu, säuert mit etwas Schwefelsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod in gewohnter Weise mit 0.1-n. Thiosulfat.

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ ccm } 0.1\text{-}n. \text{ Natriumthiosulfat entspricht } 0.51706 \text{ mg } \text{CH}_3\text{O}, \\ 1 \text{ " } 0.1\text{-}n. \text{ " } 0.75067 \text{ " } \text{C}_2\text{H}_5\text{O}. \end{array}$$

Bemerkungen: Mit derselben Menge Jodwasserstoffsäure können ohne weiteres 5 Bestimmungen ausgeführt werden. Befinden sich aber mehr als 2 Wägegefäße am Boden des Kölbchens, so neigt die Flüssigkeit stark zu stoßweisem Sieden. Man tut daher gut daran, die Jodwasserstoffsäure in das Reservekölbchen umzuleeren und neuerdings Phosphor hinzuzugeben. Die Aufarbeitung der Jodwasserstoffsäure kann gleich gut mit

⁷⁾ Ein Übergehen von Jodwasserstoffsäure ist nicht zu befürchten. Die Waschflüssigkeit wirkt genügend stark als Kühler. Wiederholt wurde nach Analysen-Serien, bei denen sehr stark erhitzt worden war, die Säuremenge in der Waschflüssigkeit untersucht und nie mehr als einige Zehntel ccm 0.1-n. Lauge verbraucht.

Schwefelwasserstoff wie mit Phosphor erfolgen. Es ist jedoch vorteilhaft, nicht direkt die konz. Säure zu regenerieren, sondern sie auf das ungefähr $1\frac{1}{2}$ -fache Volum zu verdünnen. Bei der anschließenden Destillation gehen dann die wasserdampf-flüchtigen, organischen Bestandteile in den Vorlauf. Bei der Aufarbeitung mit Phosphor gewinnt man leicht eine wasserhelle Säure, falls man direkt über diesem abdestilliert. Die kleinen Mengen Phosphoniumjodid und Schwefelwasserstoff⁸⁾, die dabei entstehen, stören absolut nicht. Die Analyse schwefel-haltiger Substanzen wird wie gewöhnlich vorgenommen, evtl. kann man in die Vorlage etwas mehr Kaliumacetat bringen.

Beleganalysen.

Bestimmung von Jodäthyl: Das Jodäthyl wurde in Glaskügelchen eingeschmolzen, und diese wurden dann in einem starkwandigen Zylinder, der ein Gemisch von 10 ccm konz. Essigsäure und 2 g Natriumacetat und überschüssiges Brom enthielt, zerdrückt. Nach 10–15 Min. Wartezeit wurde, wie früher angegeben, das überschüssige Brom zerstört und titriert.

Substanz	Thiosulfat, o.1-n.	% C_2H_5J
0.0530 g	20.40 ccm	100.05
0.0688 g	26.51 ..	100.15
0.0494 g	19.05 ..	100.23
0.0501 g	19.24 ..	99.83

Daß die Werte fast immer nach der Plusseite hin liegen, hat wohl seine Ursache in einer minimalen, nicht zu vermeidenden Zersetzung beim Einschmelzen.

I. Methoxyl-Bestimmungen.

Substanz	Ein-waage g	Verbrauch ccm o.1-n. Thiosulfat	Gef. % CH_3O	Ber. % CH_3O
Pyrogallol-trimethyläther	0.0398	42.59	55.33	55.37
	0.0312	33.33	55.24	
	0.0274	29.13	54.97	
Oxalsäure-dimethylester	0.0400	40.64	52.53	52.54
	0.0400	40.68	52.59	
	0.0402	40.98	52.70	
Opiansäure- ψ -methylester	0.0360	28.98	41.62	41.52
Hemipinsäure	0.0487	25.88	27.48	27.45
	0.0447	23.73	27.45	
	0.0375	20.00	27.58	
	0.0232	12.33	27.48	
Methylschwefelsaures Kalium ($\frac{1}{2} H_2O$)	0.0310	11.76	19.61	19.48
Methylschwefelsaures Kalium (wasser-frei)	0.0500	20.01	20.69	20.64
	0.0501	19.93	20.57	
	0.0500	20.00	20.68	
Vanillin	0.0500	19.64	20.31	20.39
	0.0500	19.75	20.42	
Dibrom-veratrum-säure	0.0420	14.89	18.26	18.25
	0.0353	12.39	18.15	
	0.0345	12.19	18.27	
<i>m</i> -Nitro-benzoësäure-methylester	0.0383	12.69	17.13	17.12
	0.0322	10.70	17.18	
	0.0500	16.62	17.19	

⁸⁾ vom Schwefelgehalte des Phosphors stammend.

II. Äthoxyl-Bestimmungen.

Substanz	Ein-waage g	Verbrauch ccm 0.1-n. Thiosulfat	Gef. %	Ber. % C ₂ H ₅ O
Äthan-tetracarbonsäure-ester	0.0402	30.42	56.80	56.62
	0.0402	30.17	56.34	
Äthylurethan	0.0346	23.34	50.64	
	0.0413	27.89	50.69	
	0.0417	28.00	50.40	50.57
	0.02965	19.97	50.56	
	0.0291	19.62	50.61	
<i>m</i> -Nitro-benzoësäure-äthylester	0.0502	15.28	22.85	
	0.0504	15.35	22.86	23.09
Phenyl-äthylurethan	0.0334	12.11	27.22	
	0.0430	15.49	27.04	27.28
	0.0374	13.43	26.96	
Phenacetin	0.0375	12.53	25.08 ⁸⁾	
	0.0347	11.56	25.01 ⁸⁾	
	0.0432	14.40	25.02	25.15
	0.0532	17.73	25.02	
	0.0397	13.30	25.15	

433. W. König und W. Regner:

Über rein aliphatische Strepto-Pentamethin-Farbstoffe.

[Aus d. Laborat. für Farben- u. Textilchemie d. Sächs. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 15. Oktober 1930.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns¹⁾ in einer größeren Abhandlung über die Natur und Systematik der organischen Farbstoffe darauf hingewiesen, daß den rein aliphatischen Farbstoffen, die also weder irgendwelchen Benzolkern, noch einen diesem verwandten Heteroring enthalten, besondere Beachtung geschenkt werden müsse, weil für sie eine chinoide Konstitution nicht in Betracht komme. In erster Linie gelte dies von Verbindungen der Formel Ia, die bei hinreichend großem n, d. h. genügend langer Polymethin-Kette, den Charakter wirklicher Farbstoffe aufweisen müßten. Im übrigen seien derartige Substanzen, wie überhaupt alle Farbsalze, nicht asymmetrisch (gemäß der erwähnten Strukturformel), sondern in modernerer Weise zu formulieren: nämlich mit abwechselnden positiven und negativen Ladungen, zu deren Versinnbildlichung der Zickzackstrich der Baeyerschen „Carbonium-Valenz“ gemäß Ib herangezogen wurde. Diese Formulierung sollte also nur ein besonderer Ausdruck für das Formelbild Ic sein, in welchem Ketten „semipolarer Bindungen“ durch eine rein „heteropolare Bindung“ zu „Dipolkreisen“ geschlossen erscheinen. Weil hiernach das sog. „Mesochrom“ dieser Farbstoffe (die Polymethin-Gruppe) in grundsätzlich gleicher Weise wie die endständigen „Perichrome“ (das sind in vorliegendem Falle die abgewandelten auxochromen Aminogruppen) an der

⁸⁾ Bei diesen Bestimmungen wurden je 0.02 g Kaliumsulfat zugesetzt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1926].