

26. K. H. Slotta und G. Haberland: Zur mikro-analytischen Bestimmung von Methoxyl- und Methylimid-Gruppen.

[Aus d. Chem. Institute d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1931.)

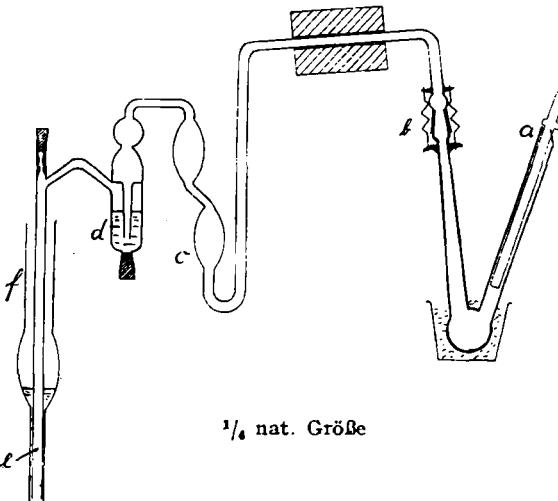
Daß „die Methylimid-Bestimmung ein noch nicht völlig gelöstes Problem der Mikro-analyse ist“, wie Weygand mit Recht sagt¹⁾, erfuhren wir bei einer Arbeit über Substanzen, die Methoxyl- und Methylimid-Gruppen in der gleichen Molekel enthielten. Es kam uns darauf an, möglichst in einer sehr geringen Substanzprobe sowohl das Methyl am Sauerstoff, wie das am Stickstoff genau zu bestimmen, eine Aufgabe, wie sie gerade für die Alkaloid-Forschung von allergrößter Bedeutung ist.

Nach vielen erfolglosen

Versuchen kamen wir schließlich auf folgendem Wege an das erstrebte Ziel: Wir benutzten den von Edlbacher²⁾ vorgeschlagenen Apparat (s. Zeichnung), bei dem nur, wie Pregl schon angeregt hat, das Quarzkölbchen den Innenkonus des Schliffes (b) trägt. Der gläserne Schliffteil, der sich ja in der Wärme stärker ausdehnt, kann bei dieser Anordnung die Schliffkappe nicht sprengen. Wir haben jedenfalls mit einem derartigen Apparat³⁾ Dut-

zende von Analysen, bei denen wir das Kölbchen im Kupferoxyd-Bade auf 300—400° erhitzen, ohne jeden Bruch durchgeführt. Die Besorgnisse anderer Autoren⁴⁾ in dieser Richtung sind also wohl unbegründet. Nun war es aber bisher fast unmöglich, den Schliff zwischen Quarz und Glas auch in der Hitze vollständig dicht zu erhalten, selbst wenn man sehr straffe Federn anwandte. Die Schwierigkeit lässt sich leicht beheben, wenn man den Schliff mit einem Tröpfchen Picein⁵⁾ dichtet, das, wie wir feststellten, selbst bei direktem Erhitzen mit Jodwasserstoff und Ammoniumjodid auf hohe Temperatur keine Spur Jodmethyl abgibt.

Es ist sicher zweckmäßig, zur Substanzprobe etwas Phenol als Lösungsmittel zu geben, andere Zusätze erwiesen sich bei unseren Analysen als unnötig. Die ältere Methode der Bestimmung des übergegangenen Jodmethyls



1/4 nat. Größe

¹⁾ C. Weygand, „Quantitative analytische Mikro-Methoden der organischen Chemie“, Leipzig, Akadem. Verlags-Gesellschaft [1931], S. 204.

²⁾ S. Edlbacher, Ztschr. physiol. Chem. 101, 278 [1918].

³⁾ Die Quarzschmelze Heraeus-Hanau liefert das Quarzkölbchen mit gläserner Kappe zum Preise von Mk. 15.

⁴⁾ A. Friedrich, Mikrochemie 7, 195 [1929]; C. Weygand, l. c., S. 208.

⁵⁾ Von der New-York-Hamburger Gummiwaren-Compagnie, Hamburg, zu beziehen.

als Silberjodid ist durch das ausgezeichnete Vieböcksche Verfahren⁶⁾ bei weitem überholt, das uns auch bei der Halbmikro-Methoxy1-Bestimmung⁷⁾ schon hervorragend gute Dienste geleistet hat. Wir verwandten es daher auch bei der Mikro-Methylimid-Bestimmung.

Zunächst benutzten wir als Waschflüssigkeit wie Pregl und auch Vieböck eine Aufschwemmung von rotem Phosphor in Wasser; wir gingen schließlich davon ab, da wir ständig unvermeidliche Plusfehler bekamen. Schon Vieböck⁸⁾ erhielt im Blindversuch Plusfehler, die sich nach seinen Angaben aber bei der Mikro-Methoxy1-Bestimmung anderweitig ausgleichen ließen. Da wir bei der Methylimid-Bestimmung länger erhitzten, fielen hierbei die Werte aus der Fehlergrenze heraus, und wir mußten der Fehlerquelle nachgehen. Es ergab sich, daß die Aufschwemmung von rotem Phosphor nicht imstande ist, den Jodwasserstoff restlos festzuhalten, was auch schon von anderen Autoren⁸⁾ beobachtet worden ist. Ganz einwandfreie Werte bekommt man, wenn man den Gasstrom mit einer 1.5-proz. Thiosulfat-Lösung, die noch 0.5% Natriumcarbonat enthält, wäscht.

Da die Alkaloide, um deren Analyse es sich vor allem handelt, einen 10% kaum übersteigenden Methylgehalt haben, verwenden wir zum Titrieren des nach Vieböck ausgeschiedenen Jods $n/_{50}$ -Natriumthiosulfat-Lösung. Auch ohne Zusatz von Kaliumfluorid bleibt die Lösung mehrere Monate titer-konstant, wenn man sie mit gut ausgekochtem Wasser bereitet. Man hebt sie zweckmäßig in einer Flasche mit aufgeschliffener automatischer 10-ccm-Bürette auf, die mit der Außenluft nur durch Natronkalk-Röhren in Verbindung steht.

1 ccm $n/_{50}$ -Natriumthiosulfat-Lösung entspricht mit hinreichender Genauigkeit 0.05 mg CH_3 . Bei dieser abgerundeten Berechnung macht man höchstens einen Fehler von 0.03%. Man braucht daher bei der Berechnung praktisch nur die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter Thiosulfat-Lösung mit 5 zu multiplizieren und das Produkt durch die Einwage zu dividieren, um den Prozentgehalt an Methyl zu erhalten.

Ausführung der Analyse.

Man trägt auf den leicht angewärmten Konus (b) des Quarzkölbchens Picein auf, setzt den Schliff unter guter Verteilung des Piceins zusammen und sichert ihn durch starke Federn. Nun wägt man in ein 7—9 mg schweres Hütchen, das man sich leicht aus Aluminiumfolie herstellen kann, 3—5 mg Substanz ein und dreht es zusammen. Der Erhitzungskolben wird (durch a) mit 30—100 mg Ammoniumjodid, etwas Phenol, 2 Körnchen roten Phosphors und 1.5 ccm käuflicher Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.7 beschickt und durch den Glasstab und den Einleitungs-Schlauch für das Kohlendioxyd verschlossen. Den Wäscher (d) füllt man am bequemsten, wenn man mit einem Schlauche bei e ansaugt, so daß die Waschflüssigkeit aus einer darunter gehaltenen Schale von unten nach c hineintreten kann. Die Vorlage (f) wird mit 2 ccm einer 12.5-proz. Lösung von Kaliumacetat in Eisessig und 3 Tropfen Brom beschickt. Den Kohlendioxyd-Strom reguliert man so, daß in der Vorlage immer nur gerade eine Blase im Aufsteigen begriffen ist, und erhitzt

⁶⁾ F. Vieböck u. C. Brecher, B. 63, 3207 [1930].

⁷⁾ F. Vieböck u. A. Schwappach, B. 63, 2818 [1930].

⁸⁾ P. Haas, Mikrochemie 7, 69 [1929].

nun das Kölbchen in einem kleinen Kupferoxyd-Bade mit der Sparflamme eines Bunsen-Brenners bis zum Sieden der Jodwasserstoffsäure.

Nach 30 Min. unterbricht man die Bestimmung und titriert nach Vieböck⁶⁾ aus, d. h. man spült den Inhalt der Vorlage mit dest. Wasser in einen 100 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, der 0.5—1 g Natriumacetat, in wenig Wasser gelöst, enthält. Man zerstört mit 3—4 Tropfen Ameisensäure das überschüssige Brom, löst nach 2 Min. 0.1—0.2 g Jodkalium in der Flüssigkeit auf, säuert sie mit verd. Schwefelsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit n_{50} -Thiosulfat-Lösung, zuletzt unter Stärke-Zusatz. Der so gefundene Wert entspricht der an Sauerstoff gebundenen Menge Methyl.

Nun erneuert man die Waschflüssigkeit und heizt langsam an. Während die Jodwasserstoffsäure allmählich nach abdestilliert, muß man den Kohlendioxyd-Strom ab und zu wieder auf die oben angegebene Blasen-Geschwindigkeit neu einstellen, da das Gas jetzt einen größeren Widerstand zu überwinden hat. Wenn die gesamte Säure abdestilliert ist, steigert man die Badtemperatur auf 350°. Nach 1 Stde. läßt man auf etwa 200° abkühlen, stellt den Kohlendioxyd-Strom ab und titriert. Während des Erkalten saugt sich die Jodwasserstoffsäure von selbst zurück. Nach Erneuerung der Waschflüssigkeit erhitzt man nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. auf 350° und titriert wieder. Nach einer dritten Destillation werden im allgemeinen nur 1—2 Tropfen n_{50} -Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht, was auf das Ergebnis keinen Einfluß hat. Die so erhaltenen Werte für das Methyl am Stickstoff stehen mit der Theorie in guter Übereinstimmung.

Mit einer Beschickung des Erhitzungskolbens kann man 4—5 Analysen hintereinander ausführen. Will man den Apparat zur Reinigung auseinandernehmen, so wärmt man den Schliff (b) etwas an; er läßt sich dann bei leichtem Drehen bequem lösen. Selbstverständlich kann man den Apparat auch zur Analyse solcher Substanzen benutzen, die nur Methoxyl- oder nur Methylimid-Gruppen enthalten. Einige Beispiele sollen zeigen, wie man innerhalb von 2 bis höchstens 3 Std. genügend genau in einer Einwage Methoxyl-(A)- und Methylimid-(B)-Gruppen nebeneinander bestimmen kann:

Substanz	Einwage mg	Zeit Min.	Temperatur	Verbraucht cem n_{50} -Lsg. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	CH_3 ber.	gef.
Psikain (Base), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{O}.\text{CH}_3)(\text{N}.\text{CH}_3)$	4.835	45	135	4.85	A 4.95	5.0
		60	330	4.40	B 4.95	5.2
		30	340	0.65		
Cocain-Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}(\text{O}.\text{CH}_3)(\text{N}.\text{CH}_3), \text{HCl}$	4.329	45	135	3.80	A 4.4	4.4
		60	330—360	3.50	B 4.4	4.5
		15	400	0.40		
Kodein, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{O}.\text{CH}_3)(\text{N}.\text{CH}_3)$	4.393	30	135	4.20	A 4.85	4.8
		30	330—380	3.90	B 4.85	5.0
		45	350	0.50		
Neu-Cesol, $\text{C}_6\text{H}_9\text{OBBr}(\text{O}.\text{CH}_3)(\text{N}[\text{CH}_3]_2)$	4.206	60	135	4.75	A 5.95	5.65
		60	300	7.60	B 11.9	11.6
		30	300	2.15		