Die für die Bestimmung des Methoxyls nach Zeisel¹⁾ empfohlenen Vorrichtungen haben J. T. Hewitt und T. S. Moore²⁾ so vereinfacht, dass sich eine rasche Ausführung der Analyse bewerkstelligen lässt.

Anstatt des Rückflusskühlers und des mit Phosphor gefüllten Geissler'schen Kaliapparates zum Zurückhalten der Jodwasserstoffsäure und des etwa übergelassenen Jods verwenden die Verfasser einen einfachen Linnemann'schen Destillationsaufsatz mit 7—8 Kugeln. In dem Aufsatz befindet sich, wie üblich, ein Thermometer. Zur Zersetzung des übergelassenen Jodmethyls dient ein mit alkoholischer Silbernitratlösung beschickter Stehkolben von circa 150 cc Inhalt, welcher mittelst doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein langes, in die Silberlösung tauchendes Glasrohr, welches in geeigneter Weise mit dem Ansatzrohr des Linnemann'schen Aufsatzes verbunden ist. Durch die zweite Bohrung geht ein unterhalb des Stopfens abgeschnittenes, doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen zweites längeres Ende wiederum in ein mit alkoholischer Silbernitratlösung versehenes Kölbchen taucht³⁾.

Der Linnemann'sche Aufsatz, welcher für übergelassene Jodwasserstoffsäure und Joddämpfe vollständig als Rückflusskühler dient, ist mittelst eines Stopfens mit dem Aufschlusskolben von 150—200 cc Inhalt verbunden. Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht ein rechtwinklig gebogenes Zuleitungsrohr für Kohlensäure; dessen Ende reicht, im Gegensatz zu der Zeisel'schen Anordnung, bis 1,5—2 cm oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Der Aufschlusskolben befindet sich in einem mit Glycerin gefüllten Becherglase. In den Kolben bringt man 16 cc Jodwasserstoffsäure von 1,68—1,70 specifischem Gewicht, man verbindet denselben mit dem Aufsatz allein, erhitzt das Glycerinbad bis auf 130° und leitet während 10 Minuten Kohlensäure durch. Diese Operation soll dazu dienen, die Jodwasserstoffsäure von etwaigen Verunreinigungen (Phosphinen) zu befreien. Hierauf wird der Aufschlusskolben aus dem Glycerinbade genommen und der Inhalt desselben auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt. Man setzt nun den gesamten Apparat zusammen, bringt in den Aufschlusskolben 0,2—0,3 g der zu untersuchenden Sub-

1) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 359.

2) Journal of the chemical Society **81**, 318.

3) An Stelle des zweiten Kölbchens wird man auch zweckmässig eine Péligot'sche U-Röhre anwenden können. P. D.

stanz und erhitzt unter Einleiten eines schwachen Kohlensäurestromes wiederum im Glycerinbade auf 130° . Die vollständige Abspaltung der Methylgruppe und das Ueberdestilliren des Jodmethyls ist in 45 Minuten beendet. Die besten Resultate werden erhalten, wenn während der ganzen Operation das Thermometer in der Spitze des Linnemann'schen Aufsatzes eine Temperatur von $20-25^{\circ}$ zeigt.

Für Verbindungen, die eine Aethoxylgruppe enthalten, wird das Glycerinbad auf 140° geheizt. Das obere Thermometer soll eine Temperatur von 27° anzeigen. Gegen Ende der Operation leitet man dann einen etwas rascheren Kohlensäurestrom durch. Die von den Verfassern angeführten Beleganalysen sind recht befriedigend.

Zur Bestimmung der an Stickstoff gebundenen Methylgruppe haben seiner Zeit Herzig und Meyer¹⁾ das bekannte Zeisel'sche Verfahren²⁾ zum Nachweis des Methoxyls dahin modificirt, dass sie die Abspaltung des Methyls mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur, bei $200-300^{\circ}$, bewirken. Die Verfasser hatten hierbei angegeben, dass man gleichzeitig den Nachweis und die Bestimmung einer etwa vorhandenen Methoxylgruppe in der zu prüfenden Verbindung bewirken könnte, wenn man zunächst die Erhitzung bei niedriger Temperatur, bei der Siedetemperatur der Jodwasserstoffsäure, nach den ursprünglichen Angaben von Zeisel vornimmt.

M. Busch³⁾ weist nun darauf hin, dass bei dieser Prüfung auf Methoxyl das Auftreten einer Abscheidung von Jodsilber in den Vorlagen nicht stets auf die Anwesenheit einer Methoxylgruppe in der untersuchten Substanz schliessen lasse.

So liess sich aus 1 Phenyl 4 methylanilidourazol

schon mit siedender Jodwasserstoffsäure fast quantitativ die hier an Stickstoff gebundene Methylgruppe abspalten. Eine Abspaltung fand auch statt bei Benzoylmethylphenylhydrazin und bei Dibenzoylmethylphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.

1) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 458.

2) Vergl. diese Zeitschrift **29**, 359.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 1565.