

Verbesserte Darstellung des Grignard-Reagens zur Mikrobestimmung von OH-Gruppen nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

Von **B. Flaschenträger.**

(Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingelangt am 9. Juli 1929.)

Das GRIGNARD-Reagens¹⁾ wird jetzt mit verbesserter Methodik nach dreijähriger Erfahrung folgendermaßen hergestellt: In einem durch Erwärmen und Aussaugen getrockneten langhalsigen Jenaer-Rundkolben von 150 bis 200 ccm Inhalt werden 5 g trockene Magnesiumspäne (KAHLBAUM oder MERCK, „Magnesium für Feuerwerk“) mit 65 ccm Iso-Amyläther (pro Analysis MERCK) übergossen, dann 15 ccm helles Methyljodid (KAHLBAUM oder MERCK) und ein Körnchen Jod — alles im Zustand der Lieferung, das heißt also nicht besonders getrocknet oder fraktioniert — dazugegeben. Das Zusammenbringen obiger Substanzen muß rasch geschehen. Der Kolben wird mit einem trockenen Rückflußkühler versehen und nachdem die erste Reaktion eingetreten ist, in kaltes Wasser getaucht. Es ist sehr wesentlich, daß die Reaktion nicht zu stürmisch einsetzt, da sonst das leichtsiedende Methyljodid (S. P. 45°) abdestilliert. Sollte das wirklich einmal vorkommen, dann wird erneut Methyljodid zugesetzt und durch späteres Verdünnen mit Amyläther eine zu hohe Konzentration an GRIGNARD-Reagens ausgeglichen. Die erste Reaktion ist nach etwa in einer halben bis einer Stunde abgeklungen. Wir lassen dann gewöhnlich über Nacht stehen; den Kühler verschließen wir mit einem Phosphorpentoxydrohr. Am nächsten Tag wird eine Stunde am Rückfluß erwärmt. Dies geschieht anfänglich vorsichtig. Dann erhitzen wir am absteigenden Kühler eine halbe Stunde lang auf stark siedendem Wasserbad. Dabei gehen Ströme von Jodmethyl weg. Auch wenn man eine Stunde in einem Wasserbad von 80° erhitzt, kann man das Jodmethyl nicht völlig entfernen. Denn bei weiterem Erhitzen auf siedendem Wasserbad läßt sich mit alkoholischer Silbernitratlösung noch sehr viel Jodmethyl im Destillat nachweisen. Zur Entfernung der letzten Spuren Jodmethyl schalten wir den

¹⁾ H. 146, 219, 1925.

noch heißen Kolben nach Abnahme des Kühlers direkt an die Wasserstrahlpumpe und evakuieren, bis sich im Manometer das übliche Vakuum von 12 bis 15 mm eingestellt hat, was etwa fünf Minuten dauert. Geringe Mengen von Amyläther gehen dabei weg. Daraufhin füllen wir die stark getrübbte, noch warme GRIGNARD-Lösung in zwei Zentrifugengläser von etwa 50 ccm Fassungsvermögen. Diese verstopfen wir sofort mit entsprechend eingepaßten Korkstopfen und tariieren sie dann gegen mit Wasser und mit etwas Sand oder Kochsalz gefüllte Gläser aus. Inzwischen hat sich die Lösung auf etwa 40° abgekühlt. Es wird eine Stunde bei 3000 bis 4000 Touren zentrifugiert. Dabei setzt sich der Magnesiumschlamm ab und die Flüssigkeit wird klar. Eine kalte Lösung ist zu viskös für die Sedimentierung. Das fertige Reagens wird in einem Schuß in eine getrocknete, braune Kappenflasche (100 ccm) gekippt. Gerade der Luftabschluß ist für die Haltbarkeit der Lösung von ausschlaggebender Bedeutung²⁾. Dann werden 2 ccm herauspipettiert, mit einfach normaler Salzsäure zerlegt und nach völligem Lösen des Magnesiumhydroxyds mit Natronlauge und Methylrot durch Zurücktitration die Normalität der Lösung ermittelt. Durch Hinzugabe von Amyläther wird eine Konzentration von 0,8 n eingestellt. Dieses Reagens hält sich nach unseren Erfahrungen mehrere Monate, wenn es luftdicht aufbewahrt wird. Dabei scheidet sich oft eine kristallisierte Verbindung aus, die sich beim Erwärmen der Flasche im Wasserbad leicht löst.

²⁾ J. MEIRENHEIMER und W. SCHIBBENMAIER, B. 61, 2001, 1928.