

## 62. Vinzenz Prey: Die Spaltung von Phenoläthern mit Pyridinhydrochlorid, III. Mitteil.: Versuch zur quantitativen Bestimmung der Methoxylgruppe in Phenoläthern mit Pyridinhydrochlorid.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 7. März 1942.)

Bei der Spaltung von Anisol mit Pyridinhydrochlorid wurde beobachtet, daß der Methylrest der Methoxylgruppe vollständig als Pyridin-chlormethylat gebunden wird<sup>1)</sup>, während die der Methoxylgruppe entsprechende, äquivalente Menge Pyridinhydrochlorid verbraucht wird. Da sich Pyridinhydrochlorid mit Lauge und Phenolphthalein als Indicator<sup>2)</sup> genau titrieren läßt, Pyridin-chlormethylat dagegen acidimetrisch nicht erfassbar ist, wurde versucht, ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung der Methoxylgruppe auszuarbeiten.

Erhitzt man einen Phenoläther mit einer gewogenen Menge Pyridinhydrochlorid 3—4 Stdn. im Ölbad (220°) und bestimmt nachher durch Titration mit Lauge das noch vorhandene Pyridinhydrochlorid, so ergibt sich aus der verbrauchten Menge Pyridinhydrochlorid die äquivalente Menge Methoxyl.



Bei farbigen Stoffen, bei denen ein Indicator nicht verwendbar ist, kann der Neutralitätspunkt elektrometrisch bestimmt werden. Versuche, die an ein- und mehrfachen Phenoläthern durchgeführt wurden, zeigten gute Übereinstimmung bei geringen relativen Fehlern. Auch die Äthoxylgruppe, z. B. im Phenetol, kann bestimmt werden; es empfiehlt sich dabei, etwas länger und höher zu erhitzen. Die Methoxylbestimmung an Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen, z. B. Anissäure, kann mit Phenolphthalein als Indicator nicht durchgeführt werden, da die Carboxylgruppe mittitriert wird; bei Verwendung von Lackmus als Indicator läßt sich dies vermeiden, trotzdem ergeben sich wenig befriedigende Resultate. Als nicht analysierbar erweisen sich die Nitroäther, z. B. *o*-Nitro-anisol, 3,5-Dinitro-anisol, welche beim Spalten leicht verharzen und sich dunkel färben; es wurden durchweg Fehlergebnisse erzielt.

Das Verfahren ist in seiner Anwendung einfach und besonders für Reihenbestimmungen an einfachen Phenoläthern gut brauchbar. Es ist sicherlich auch möglich, den Anwendungsbereich durch verschiedene Änderungen des Verfahrens zu erweitern. Die Voraussetzung für das Gelingen einer Analyse ist, daß das verwendete Pyridinhydrochlorid in genügender Reinheit vorliegt.

### Beschreibung der Versuche.

Herstellung des Pyridinhydrochlorids: In eine gewogene Menge trocknen Pyridins (Kahlbaum, puriss.) in einem Erlenmeyer-Kolben, wird die äquiv. Menge trockner Chlorwasserstoffs eingeleitet. Es ist dabei vorteilhaft, den Chlorwasserstoff mittels eines weiten Rohres knapp über das Pyridin zu leiten, da sich das Rohr sonst leicht verstopft. Die weiße Krystallmasse wird in wenig heißem Chloroform gelöst und durch Abkühlen wieder zur Krystallisation gebracht; zur Vervollständigung der Krystallisation gibt man wenig reinen, wasserfreien Essigester zu. Die ausgefallenen weißen Krystalle werden unter Luftabschluß (Filtriereinrichtung nach Kapsenberg) abgesaugt und mit trocknem Äther gut gewaschen. Vollkommen reines, trocknes Pyridinhydro-

<sup>1)</sup> V. Prey, II. Mitteil.: B. 75, 350 [1942].

<sup>2)</sup> F. Arndt u. P. Nachtwey, B. 59, 448 [1926].

chlorid hat einen Schmp. von  $144^{\circ}$ ; es genügt aber schon ein Schmp. von etwa  $137^{\circ}$ , um die Brauchbarkeit zur Methoxylbestimmung zu gewährleisten (dies kann durch einmaliges, sorgfältiges Umkristallisieren, wie beschrieben, erreicht werden). Das gereinigte Pyridinhydrochlorid ist gut haltbar, wenn es in einer Schliffstöpselflasche im Exsiccator aufbewahrt wird. Vor seiner Verwendung bestimmt man den Wirkungswert des Pyridinhydrochlorids durch Lösen einer gewogenen Menge in Wasser und Titration mit Lauge und Phenolphthalein als Indicator.

Ausführung der Analyse: In einem Schliffkölbchen von etwa 10—20 ccm Inhalt mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr werden 0.1—0.5 g des Phenoläthers mit der 5- bis 10-fachen gewogenen Menge Pyridinhydrochlorid versetzt und 3 bis 4 Stdn. im Ölbad ( $220^{\circ}$ ) erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird der Inhalt des Kölbchens mit Wasser verdünnt und in einen 250-ccm-Meßkolben übergeführt; auch der Kühler wird gut mit Wasser durchgespült. Nach Auffüllen auf 250 ccm nimmt man zu einer Titration 25—50 ccm und titriert mit  $n/10$ -Lauge und Phenolphthalein als Indicator.

$$\text{Methoxyl in \%} = \frac{(b \times n - x \times 0.01155) \times 31 \times 100}{a \times 115.5}$$

$a = \text{g Phenoläther}$ ,  $b = \text{g Pyridinhydrochlorid}$ ,  $n = \text{Wirkungswert des Pyridinhydrochlorids}$ ,  $x = \text{verbrauchte ccm } n/10\text{-KOH (NaOH)}$ ,  $0.01155 = 1 \text{ ccm } n/10\text{-Lauge auf Pyridinhydrochlorid umgerechnet}$ . Mol.-Gew. des Pyridinchlorids: 115.5. Mol.-Gew. von  $\text{CH}_3\text{O}$ : 31.

Einwaage Phenoläther	Einwaage Py. HCl in g	Py. HCl gef. in g	Py. HCl verbr. in g ( $\text{CH}_3\text{O}$ in g)	Gef. $\text{CH}_3\text{O}$ in %	Ber. $\text{CH}_3\text{O}$ in %	Relativer Fehler in %
0.2226 g Anisol ...	2.9940	2.7600	0.2340 (0.0628)	28.21	28.63	1.46
0.2545 g Anisol ...	1.6321	1.3600	0.2721 (0.0733)	28.69	28.63	0.21
0.2842 g Anisol ...	2.0093	1.7050	0.3043 (0.0816)	28.75	28.63	0.42
0.4766 g Guajacol .	2.5605	2.1136	0.4469 (0.1199)	25.17	25.00	0.68
0.2472 g Guajacol .	3.9620	3.7290	0.2330 (0.0625)	25.30	25.00	1.20
0.3030 g Veratrol .	3.6460	3.1470	0.4990 (0.1339)	44.25	44.92	1.49
0.2182 g Veratrol .	2.9420	2.5780	0.3640 (0.0977)	44.80	44.92	0.25
0.2295 g Nerolin ..	2.2100	2.0440	0.1660 (0.0446)	19.42	19.60	0.90
0.1785 g Nerolin ..	2.3700	2.2400	0.1300 (0.0349)	19.59	19.60	0.05
0.2636 g Anethol ..	1.6120	1.4053	0.2067 (0.0555)	21.23	20.93	1.50
0.1555 g Anethol ..	2.4570	2.3370	0.1200 (0.0322)	20.73	20.93	0.95
0.1724 g Phenetol .	3.0060	2.8420	0.1640 (0.0638)	36.68	36.86	0.50
0.1502 g Phenetol .	2.2760	2.1370	0.1390 (0.0541)	36.06	36.86	2.10
0.2820 g Anissäure	2.0720	1.8480	0.2240 (0.0601)	21.20	20.39	3.97

#### Berichtigung.

Jahrg. 75 [1942], Heft 2, S. 200, Formel von Angelucci lies:

