

mit 2 L Eiswasser vereinigt. Das sich ausscheidende Pentajodbenzol ist in heissem Alkohol zu lösen und einige Zeit mit Thierkohle zu kochen. Durch Umkrystallisiren und Sublimiren erhält man es in weissen, bei 172° (uncorr.) schmelzenden Nadeln, die sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und heissem Eisessig lösen.

C₆H₅. Ber. J 89.65. Gef. J 89.56.

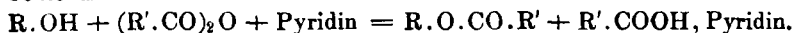
Freiburg i. B., den 3. October 1901.

501. A. Verley und Fr. Bölsing: Ueber quantitative Esterbildung und Bestimmung von Alkoholen resp. Phenolen.

(Eingegangen am 14. October 1901.)

Es ist bekannt, dass ein Gemisch von Alkoholen resp. Phenolen mit organischen Säureanhydriden in der Kälte nur langsam reagirt.

Wir haben nun beobachtet, dass ein Zusatz von Pyridin dieses Gemisch sofort in lebhaftere Reaction versetzt, indem unter starker Temperaturerhöhung fast momentan und sehr oft in quantitativer Ausbeute die betreffenden Ester entstehen:



Das freiwerdende Halbmolekül Anhydrid combinirt sich sofort mit dem Pyridin zu einem neutralen Salz; es fehlt also jede Möglichkeit, den gebildeten Ester wieder zu verseifen.

Diese Reaction, die wir bisher nur mit dem Essigsäureanhydrid verfolgt haben, scheint einer sehr weiten Anwendung fähig zu sein; trotzdem gehen wir nicht so weit, wo es sich um eine Darstellung der Ester handelt, sie mehr als die bekannten Wege zu empfehlen; wohl aber möchten wir sie als eine quantitative Bestimmungsmethode für Alkohole resp. Phenole vorschlagen. Speciell in der Untersuchung der ätherischen Oele bietet diese Methode gegenüber der bisher üblichen Bestimmung der Alkohole (Acetylirung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Auswaschen des Esters und nachfolgende Verseifung) den Vortheil, viel weniger Zeit und Material zu erfordern.

Beschreibung der Methode.

Wir stellten uns zunächst durch Vermischen von ca. 120 g Essigsäureanhydrid mit ca. 880 g Pyridin eine Säurelösung (»Mischung«) her, die bei Verwendung wasserfreier Materialien gänzlich ohne gegenseitige Einwirkung bleibt. Versetzt man diese Mischung mit Wasser, so wird das Anhydrid sofort unter Bildung von Pyridinacetat verseift, welches seinerseits durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin zerfällt:

beides Körper, welche gegen Phenolphthalein neutral reagiren; man kann daher die Säure titriren.

In unserem Falle entsprachen 25 ccm Mischung 60 ccm Normal-lauge, doch sind wir später zwecks grösserer Genauigkeit dazu übergegangen, Halbnormallauge zu gebrauchen.

Bei einwerthigen Alkoholen resp. Phenolen entspricht jedes Molekül absorbirter Essigsäure einem Molekül Alkohol (Phenol).

In einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt wägt man 1—2 g des betreffenden Alkohols (Phenols), fügt 25 ccm Mischung hinzu und erwärmt ohne Kühler $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade; nach dem Erkalten versetzt man mit ca. 25 ccm Wasser und titirt unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator die nicht gebundene Essigsäure zurück.

Dass sich beim Erhitzen im Wasserbade vom Anhydrid nichts verflüchtigt, wurde durch einen Versuch festgestellt:

25 ccm Mischung im offenen Kölbchen 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, verbrauchten zur Sättigung 60 ccm Normallauge.

Es ist wichtig, die Mischung und die Normallauge vor dem Entnehmen genau auf diejenige Temperatur zu bringen, bei welcher ihr gegenseitiger Wirkungswerth ermittelt wurde, da durch Nichtbeachtung dieses Umstandes bedeutende Differenzen hervorgebracht werden können.

Aethylalkohol, $C_2H_5.OH = 46$ (Verwendet wurde ein Alkohol vom spec. Gew. bei $15^{\circ} = 0.811 = 94.5$ pCt.). — 1.1445 g Alkohol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titirt 36.6 »

absorbirt 23.4 ccm = 94.05 pCt. Aethylalkohol.

Amylalkohol, $C_5H_{11}.OH = 88$. — 1.0027 g Amylalkohol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titirt 48.4 »

absorbirt 11.6 ccm = 99.8 pCt. Amylalkohol.

2 g Amylalkohol mit 25 ccm Mischung gaben nur 93 pCt.; es ist hier also ein bedeutender Ueberschuss an Anhydrid nöthig.

Zimmtalkohol, $C_9H_9.OH = 134$. — 2.3690 g Zimmtalkohol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titirt 42.4 •

absorbirt 17.6 ccm = 99.6 pCt. Zimmtalkohol.

Geraniol, $C_{10}H_{17}.OH = 154$.

Wir benutzten zu diesem Versuche eine Fraction des Geraniumöles, welche mit Phtalsäureanhydrid combinirt wurde. Trotzdem wir also berechtigt zu sein glaubten, dieses Präparat als rein anzusehen, gelang es uns doch nicht, darin einen Gehalt von mehr als 90 pCt. Geraniol zu finden, auch nicht durch mannigfaltige Modificationen der Methode hinsichtlich Anhydridmenge und Erhitzungsdauer.

3.1868 g Geraniol.	3.1480 g Geraniol.
25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-	25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-
titrirt 41.5 » lauge	titrirt 41.6 » lauge
absorbirt 18.5 ccm	absorbirt 18.4 ccm
= 89.4 pCt. Geraniol.	= 90.0 pCt. Geraniol.
$\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade.	4 Stunden im Wasserbade.

2.0860 g Geraniol.
25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge
titrirt 46.7 »
absorbirt 12.3 ccm = 90.8 pCt. Geraniol.
$\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade.

Das Geraniol enthielt also im Mittel 90.1 pCt. Geraniol.

Geraniumöl. — 2.0383 g Geraniumöl.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge
titrirt 51.5 »
absorbirt 8.5 ccm = 64.2 pCt. Geraniol.

Mischung dieses Geraniumöles mit obigem Geraniol.

1.0340 g Geraniumöl	64.2 pCt. = 0.6638 g Geraniol
1.0040 » Geraniol	90.1 » = 0.9036 » »

2.0380 g Mischung von 76.9 pCt. Geraniol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge
titrirt 49.9 »
absorbirt 10.1 ccm = 76.3 pCt. Geraniol.

Menthol, $C_{10}H_{19}.OH = 156$.

Auch hier ist ein grosser Ueberschuss von Anhydrid für die völlige Veresterung nöthig; so ergaben

3.4000 g Menthol mit 25 ccm Mischung	55 pCt. Menthol.
2.0000 » » » 25 » »	81 » »

Erst 500 pCt. der theoretischen Menge Anhydrid ergaben ein Resultat, das man als genügend betrachten kann.

0.9240 ccm Menthol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge
titrirt 54.0 »
absorbirt 6.0 ccm = 101.3 pCt. Menthol.

Terpineol, krystallisirt, $C_{10}H_{17}.OH = 154$. — 3.0090 g Terpeneol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge
titrirt 59.4 »
absorbirt 0.6 ccm = 3.07 pCt. Terpeneol.

Hier ist also die Veresterung nur sehr unvollkommen gewesen; da indessen schon Hoffmann und Gildemeister in ihrem Werke »Die ätherischen Oele«, 1899, pag. 262, über die Unvollständigkeit und Unregelmässigkeit der Esterbildung beim Terpeneol Angaben machen, so sahen wir von einer Fortsetzung unserer diesbezüglichen Versuche ab.

Phenylglykol, $C_8H_8(OH_2) = 138$. — 1.0460 g Phenylglykol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 44.9 »

absorbirt 15.1 ccm = 99.6 pCt. Phenylglykol.

Glycerin, $C_3H_5(OH)_3 = 92$. — 1.1480 g Glycerin.

50 ccm Mischung = 120.0 ccm Normallauge

titrirt 82.0 »

absorbirt 38.0 ccm = 101.5 pCt. Glycerin.

Phenol, $C_6H_5.OH = 94$. — 2.2516 g Phenol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 35.9 »

absorbirt 24.1 ccm = 100.6 pCt. Phenol.

β -Naphtol, $C_{10}H_7.OH = 144$. — 2.2050 g Naphtol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 44.7 »

absorbirt 15.3 ccm = 99.9 pCt. Naphtol.

Guajakol, $C_7H_7O.OH = 124$. — 3.1687 g Guajakol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 34.5 »

absorbirt 25.5 ccm = 99.8 ccm Guajakol.

Saligenin, $C_6H_4(OH)(CH_2.OH) = 124$. — 1.1212 g Saligenin.

25 ccm Mischung ⁽¹⁾ = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 42.0 »

absorbirt 18.0 ccm = 99.6 pCt. Saligenin.

Thymol, $C_{10}H_{13}(OH) = 150$. — 3.0230 g Thymol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 39.7 »

absorbirt 20.3 ccm = 100.7 pCt. Thymol.

Eugenol, $C_{10}H_{11}O(OH) = 164$. — 3.0515 g Eugenol (aus dem Benzozat regenerirt).

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 41.4 »

absorbirt 18.6 ccm = 100.0 pCt. Eugenol.

Vanillin, $C_8H_7O_3(OH) = 152$.

Vanillin reagirt mit Acetanhydrid und Pyridin sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung; indessen ist das entstandene Acetat nicht zu titriren, da es sich während der Titration schon zersetzt.

Salicylaldehyd, $C_7H_5O(OH) = 122$.

Verhält sich genau wie Vanillin; die Titration erfordert die zur Sättigung des gesammten Anhydrides und der Phenolgruppe nöthige Alkalimenge.

2.8375 g Salicylaldehyd = 23.9 ccm Normallauge

25 ccm Mischung = 60.0 »

titrirt 83.9 ccm.

Benzylalkohol, $C_7H_7.OH = 108$.

Beim Benzylalkohol konnten wir keine quantitative Acetylierung erreichen: bei einer Erhitzungsdauer von 15 Minuten ergab eine Steigerung des Anhydrid-Verhältnisses bis auf 300 pCt. der Theorie nur 91.5 - 92.5 pCt. Benzylacetat; auch ein absolut reiner Benzylalkohol, der aus dem krystallisierten Benzylkaliumsulfat regeneriert war, ergab keine höheren Werthe.

Wir müssen also bis auf Weiteres den Benzylalkohol zu denjenigen Alkoholen rechnen, deren quantitative Bestimmung nach dieser Methode nicht gelingt.

Linalool, $C_{10}H_{17}.OH = 154$.

Hier erhielten wir auch bei mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nur gänzlich ungenügende Resultate, sodass wir sagen müssen, dass sich leider unsere Methode auf die Bestimmung des Linalools nicht anwenden lässt.

Carvacrol, $C_{10}H_{13}(OH) = 150$. — 3.0460 g Carvacrol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 39.7 »

absorbirt 20.3 ccm = 99.7 pCt. Carvacrol.

Santalol, $C_{15}H_{25}.OH = 222$ (Präparat einer Leipziger Firma).

5.0118 g Santalol

5.0460 g Santalol

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normal-

titrirt 38.6 » lauge

titrirt 38.3 » lauge

absorbirt 21.4 ccm

absorbirt 21.7 ccm

= 94.8 pCt. Santalol

= 95.4 pCt. Santalol

im Mittel 95.1 pCt. Santalol.

Sandelholzöl (aus Grasse). — 5.5670 g Sandelholzöl.

25 ccm Mischung = 60.00 ccm Normallauge

titrirt 39.75 »

absorbirt 20.25 ccm = 80.75 pCt. Santalol.

Mischung dieses Sandelholzöles mit obigem Santalol.

3.9992 g Sandelholzöl 80.75 pCt. = 3.2300 g Santalol

1.1203 » Santalol 95.10 » = 1.0664 » »

5.1195 g = 4.2964 g = 83.9 pCt. Santalol.

25 ccm Mischung = 60.0 ccm Normallauge

titrirt 41.5 »

absorbirt 18.5 ccm = 84.5 pCt. Santalol.

Courbevoie bei Paris, den 11. October 1901.

Laboratorium der Société Anglo-Française des parfums perfectionnés Ltd.]