

#### 114. J. Herzog und V. Hancu: Quantitative Bestimmung der Phenol-Hydroxylgruppen.

[Mitteilung aus dem Pharmazentischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Februar 1908.)

H. Erdmann<sup>1)</sup> hat aus Rhodinol und Diphenylharnstoffchlorid ein Urethan hergestellt, dessen leichte Spaltbarkeit in Rhodinol und Diphenylamin er durch Verseifung erwies. Eine Trennung der beiden Komponenten war nicht möglich, da sie gemeinsam und zum Teil in einander gelöst mit Wasserdämpfen überdestillieren. — J. Herzog<sup>2)</sup> teilte mit, daß Diphenylharnstoffchlorid mit den Phenolen gut krystallisierende Urethane bildet, die sich bei der Verseifung naturgemäß anders verhalten: Mit Kalilauge behandelt, zerfallen sie in Diphenylamin, das mit Wasserdämpfen übergeht, und Phenolkalium, das zurückbleibt.

Wir können dieser Mitteilung hinzufügen, daß die Darstellung und Verseifung der Phenol-Urethane zu einer quantitativen Bestimmung der Phenol-Hydroxylgruppen dadurch führt, daß das Diphenylamin sich als unlöslich in Wasser restlos gewinnen läßt und durch die Feststellung seines Gewichts einen sicheren Rückschluß auf die Menge der im entsprechenden Phenol vorhanden gewesenen Hydroxylgruppen gewährt.

Die Fehlergrenze der Methode schwankt zwischen  $\pm 1\%$  des berechneten Hydroxylgehaltes. — Die Analyse der Phenol-Urethane gibt allein (zumal bei hochmolekularen Phenolen) keinen sicheren Anhalt für die Zusammensetzung der Körper. So zeigen z. B. das Resorcin-Diphenylurethan und das Pyrogallol-Urethan in ihrer prozentualen Zusammensetzung sehr naheliegende Zahlen:

Resorcin-Diphenylurethan. C:76.76, H:4.84, N:5.59.

Pyrogallol-Diphenylurethan. C:75.91, H:4.68, N:5.9.

Die Analyse der Urethane wird daher ergänzt durch die von uns vorgeschlagene quantitative Bestimmung des abgespaltenen Diphenylamins:

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Etwa 1 g des Phenolurethans und 8 ccm Alkohol werden mit einem Überschuß von Kalilauge in einer Druckflasche 1 Stunde lang in siedendem Wasser erhitzt. Darauf wird das Produkt in den Destillationskolben gegossen und die Druckflasche zweimal mit je 2 ccm Alkohol nachgespült. Die nun folgende Wasserdampfdestillation wird

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem [2] **53**, 45; **56**, 7.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1831 [1907].

so langsam geleitet, daß die milchige, mit Diphenylamin beladene Flüssigkeit nur tropfenweise übergeht. Sobald das Destillat klar abläuft, wird das Kühlwasser abgestellt, zum Hinübertreiben der letzten schon im Kühler erstarrten Substanz durch heiße Wasserdämpfe. Nach 1 bis höchstens 2 Tagen hat sich das gewonnene Diphenylamin klar abgeschieden, wird auf einem bei 30° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, wieder bei 30° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Bei der Berechnung ist zu beachten, daß nicht das Phenol selbst in Reaktion getreten ist, sondern das zugehörige Urethan. Um zu der Menge des in Rechnung zu stellenden Phenols zu gelangen, muß man daher die zur Verseifung angewandte Gewichtsmenge Urethan mit folgendem Faktor multiplizieren:

$$\frac{\text{Molekulargewicht des Phenols}}{\text{Molekulargewicht des entsprechenden Urethans}}$$

— Ebenso ist zu berücksichtigen, daß 1 OH (17) des im Phenol vorhanden gewesenen Hydroxyls durch die Verseifung des Urethans 1 Molekül Diphenylamin (169) liefert, so daß die erhaltene Gewichtsmenge Diphenylamin, durch den Faktor  $\frac{169}{17} = 9.94$  dividiert, das entsprechende Gewicht an Hydroxyl angibt.

Das so abgespalten<sup>e</sup> Diphenylamin ist nicht rein. Es schmilzt zwischen 35—37°. Trotzdem sind die Resultate einwandfrei, wie folgende Tabelle mit den bei verschiedenen Phenolen erhaltenen Zahlen beweist:

Diphenylurethan des	Verseifte Substanz g	Erhaltenes Diphenyl- amin g	Prozentgehalt an Hydroxylen	
			Gef.	Ber.
Phenols . . . . .	1.0275	0.6024	18.54	18.08
Resorcins . . . . .	1.002	0.690	31.56	30.91
Pyrogallols . . . . .	0.8374	0.5905	40.03	40.47
Eugenols . . . . .	0.8798	0.424	10.61	10.36
o-Nitrophenols . . . . .	0.9288	0.4928	12.82	12.23

Es bleibt zu bemerken, daß die Bestimmungen ein kleines Mehr an Diphenylamin (mit einer Ausnahme) ergeben; die Fehlergrenze neigt also nach oben.