

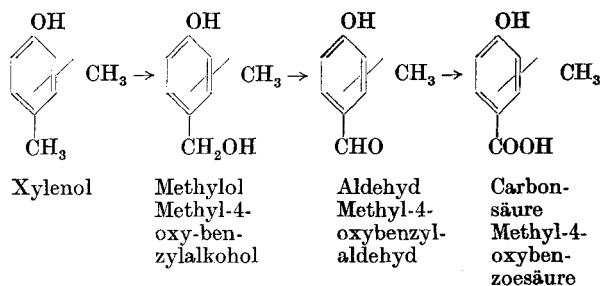
Zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung der Oxydationsprodukte von Xylenolen mit p-ständiger Methylgruppe durch p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat

Von G. STRIEGLER, A. GABERT und U. BEHRENS

Inhaltsübersicht

Die p-ständigen Methylgruppen von Xylenolen werden über Methylole und Aldehyde zur Carbonsäure oxydiert. Die Bestimmung der vier Produkte nebeneinander gelingt nach Trennung durch Wasserdampfdestillation durch Kolorimetrie des Destillates (Xylenol und Methylole), wie auch des Rückstandes (Aldehyd und Carbonsäure) mit p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat bei pH 2 und pH 11.

Die Oxydation von p-ständigen Methylgruppen bei Alkylphenolen verläuft über folgende Stufen:



Die Trennung der vier Produkte gelingt zwar durch papierchromatographische Methoden, eine quantitative Auswertung wird jedoch durch die Flüchtigkeit der Xylenole und Methylole erschwert und äußerst ungenau. GABERT und STRIEGLER¹⁾ wiesen darauf hin, daß sich p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat (PNB) für eine differentielle kolorimetrische Bestimmung von Phenolen eignet, da einige Phenole bei unterschiedlichem pH-Wert kuppeln. Von LEIBNITZ und Mitarbeiter²⁾ wurde

¹⁾ A. GABERT u. G. STRIEGLER, WWT 8, 69 (1958).

²⁾ E. LEIBNITZ, U. BEHRENS, L. RIEDEL u. A. GABERT, J. prakt. Chem. 11, 125 (1960).

eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von m- und p-Kresol nebeneinander ausgearbeitet. Durch Kupplung bei verschiedenen pH-Werten konnte sowohl die Summe m- und p-Kresol (pH-Wert 9,5) als auch m-Kresol gesondert (pH-Wert 12) bestimmt werden.

Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Kupplung von 3,4-Xylenol bzw. 2,4-Xylenol und ihren Oxydationsprodukten mit PNB gefunden. Während die Methylole und die Carbonsäuren schon im sauren pH-Bereich kuppeln, reagieren die Xylenole und die Aldehyde erst im alkalischen. Nun lassen sich die Paare Methylol-Carbonsäure und Xylenol-Aldehyd jeweils durch Wasserdampfdestillation trennen, so daß folgende Paarungen eintreten:

Destillat: Xylenol — Methylol,
Rückstand: Aldehyd — Carbonsäure.

Für die Bestimmung des Gemisches war jetzt der Weg vorgezeichnet: Nach Wasserdampfdestillation werden Rückstand und Destillat mit PNB sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich gekuppelt (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1
Schema der kolorimetrischen Bestimmung von Xylenolen und deren Oxydationsprodukte

Probe	Wasserdampfdestillation		Kolorimetrie mit PNB	
	Destillat	Rückstand	sauer (pH 2)	alkalisch (pH 11)
Xylenol	Xylenol			Xylenol +
Methylol	Methylol		Methylol	Methylol
Aldehyd		Aldehyd		Aldehyd +
Carbonsäure		Carbonsäure	Carbonsäure	Carbonsäure

Der Gehalt an Xylenol bzw. Aldehyd ergibt sich somit aus der Differenz zwischen den bei pH 2 und pH 11 gefundenen Werten. Zweckmäßig ist es, für das Methylol bzw. die Carbonsäure auch eine Eichkurve bei pH 11 aufzunehmen. Der für diese Substanzen bei pH 2 gefundene (mengenmäßige) Wert kann jetzt an Hand dieser Eichkurve in die entsprechende Extinktion bei pH 11 umgewandelt werden, die dann von der Extinktion der Summenbestimmung abgezogen wird. Die Extinktionen des Xylenols und des Methylols bei pH 11 verhalten sich additiv. Die Grenzen der Bestimmbarkeit liegen bei 0,1 mg/l untere bzw. 50 mg/l obere Grenze für die Kolorimetrie bei pH 11 und bei > 0,1 mg bzw. 10 mg für die Kolorimetrie bei pH 2.

Arbeitsvorschrift

für wäßrige Proben, Konzentration der Xylenole bzw. der Oxydationsprodukte $< 0,5 \text{ g/l}$.

Destillation

50 ml der Probe werden mit H_2SO_4 angesäuert und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis knapp 1000 ml übergegangen sind. Das Destillat wird auf 1000 ml aufgefüllt. Bei gefärbten Rückständen muß dieser mit Äther ausgezogen werden (2mal je 10 ml). Der ätherische Extrakt wird nach Trocknung eingedampft und der feste Rückstand mit 20 ml heißem Wasser aufgenommen

Reagenz

0,1% wäßrige Lösung von PNB, der zur Stabilisierung 2% Fluoroborsäure zugesetzt werden. Haltbarkeit 24 Stunden.

Eichkurve

Es werden Eichkurven aus Testsubstanzen hergestellt von

Methylol bei pH 2 und pH 11 und
Xylenol bei pH 11.

Bestimmung von Xylenol und Methylol im Destillat

Methylol

5 ml des Destillates werden mit 0,5 ml Reagenzlösung versetzt und auf pH 2 eingestellt. Es bildet sich ein gelber Farbton. Die Kolorimetrie muß innerhalb von 30 Minuten erfolgen.

Methylol + Xylenol

In gleicher Weise wird bei pH 11 kolorimetriert. Es entsteht ein violetter Farbton.

Rechnerische Bestimmung des Xylenols

Der gefundene Wert für das Methylol wird auf der Eichkurve bei pH 11 in die entsprechende Extinktion umgewandelt und diese von der Summe Methylol + Xylenol abgezogen. Die errechnete Extinktion wird an Hand der Eichkurve in den mengenmäßigen Wert für Xylenol umgewandelt.

Bestimmung von Aldehyd und Carbonsäure im Rückstand

Die Bestimmung wird in gleicher Weise durchgeführt, wie sie für das Destillat beschrieben wurde.

Zusammenfassung

Nach destillativer Trennung lassen sich 2.4-Xylenol bzw. 3.4-Xylenol und 3-Methyl-4-hydroxy-benzylalkohol bzw. 2-Methyl-4-hydroxy-benzylalkohol im Destillat durch Kolorimetrie bei verschiedenem pH und das 3-Methyl-4-hydroxy- bzw. 2-Methyl-4-hydroxy-benzaldehyd sowie die

3-Methyl-4-hydroxy- bzw. 2-Methyl-4-hydroxy-benzoessäure im Rückstand durch Kolorimetrie mit PNB bei unterschiedlichem pH quantitativ bestimmen.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1961.