

## **Kritischer Vergleich analytischer Methoden zur Bestimmung von Hydroxylgruppen in Xyliten**

VON WOLFGANG WILDENHAIN, GERHARD HEINICHEN UND GÜNTER HENSEKE

Mit 4 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es wurde die Anwendungsmöglichkeit von klassischen, zum Teil auch in der Kohlenchemie verwendeten Analysenverfahren zur Charakterisierung und Bestimmung der in Xyliten vorhandenen Hydroxylgruppen untersucht. Insbesondere haben sich die Silylierung mit Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan in Gegenwart von Formamid, die Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin, die Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und die Methylierung mit ätherischer Diazomethanlösung bewährt.

---

Für eine chemische Charakterisierung ostelbischer Xylite und deren Abbauprodukte ist die quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen unerlässlich. Xylite sind Kohlenhölzer, die in wechselnden Mengen in Braunkohlenflözen vorkommen. Zum Unterschied zur Braunkohlengrundmasse ist in den Xyliten miozäner Kohlenflöze die Holzstruktur noch gut erhalten geblieben. Nach K. A. JURASKY<sup>1)</sup>, G. KOWALSKI und S. ROSINSKI<sup>2)</sup>, E. PREU und A. LISSNER<sup>3)</sup> lassen sich in den Xyliten Cellulose, Lignin und Hemicellulosen nachweisen und daraus isolieren. Diese hochmolekularen Verbindungen, insbesondere Cellulose und Hemicellulosen, sind durch hohe Hydroxylgehalte gekennzeichnet.

Zur Bestimmung von Hydroxylgruppen gibt es mehrere Verfahren, die mit wechselndem Erfolg auch zur Charakterisierung fester Brennstoffproben herangezogen wurden<sup>4)</sup>. Die Analytik der Kohlen steht vor schwierigeren Problemen als die klassische Analytik definierter Verbindungen, deren Methoden mit Test- oder Modellsubstanzen überprüft werden können.

---

<sup>1)</sup> K. A. JURASKY, Braunkohle 37, 901, 919 (1938).

<sup>2)</sup> G. KOWALSKI u. S. ROSINSKI, Freib. Forsch.-H., A 119, 22 (1958).

<sup>3)</sup> E. PREU u. A. LISSNER, Freib. Forsch.-H., A 148, 50 (1959).

<sup>4)</sup> D. W. VAN KREVELEN u. J. SCHUYER, „Coal Science“, Amsterdam, London, N. Y., 1957, S. 212.

Das Molekülgefüge der Brennstoffe ist nur zum Teil geklärt, so daß man über den Verlauf der chemischen Umsetzungen keine sicheren Aussagen machen kann. Ein Verfahren gilt nur dann als zuverlässig, wenn auf verschiedenen Analysenwegen identische Werte erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden neuere Methoden der Hydroxylgruppenbestimmung mit den aus der Kohlenchemie bekannten Analysenvorschriften hinsichtlich ihrer Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Reaktionsdauer verglichen. Da man oft nur den summarischen Gehalt an Carboxyl und Hydroxyl ermitteln kann, waren COOH-Bestimmungen unerlässlich. Als Probegut diente für sämtliche Untersuchungen ein entbituminierter Xylit (mumifiziertes Holz aus dem Tagebau Piskowitz bei Kamenz), dessen Aufbereitung in der Schlagscheiben- und Schwingmühle erfolgte.

## Beschreibung analytischer Verfahren zur Bestimmung von Hydroxylgruppen und Diskussion der Versuchsergebnisse

### I. Salzbildung

Für die Festlegung der Hydroxylgruppen in Naturprodukten ist die Salzbildung nur bedingt anwendbar, da diese Reaktionen meist unvollständig oder unkontrollierbar ablaufen. So kann beispielsweise der Säurecharakter enolischer Hydroxylgruppen durch Lactonbildung<sup>5)</sup> im Molekül derart verstärkt werden, daß auch die für COOH-Gruppen spezifischen Umsetzungen stattfinden. Trotzdem sind auf dem Gebiet der Kohlenanalytik einige Verfahren gebräuchlich, denen eine Salzbildung zugrunde liegt. Von Interesse sind die Reaktionen mit Bariumhydroxid, Calciumacetat und Jodid-Jodat.

a) Bariumhydroxid-Methode: G. STADNIKOFF und P. KORSCHEW<sup>6)</sup> fanden, daß bei Behandlung von Huminsäuren mit wäßrigen Lösungen von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  [0,05–0,1 n] deren Carboxyl- und Phenolhydroxylgruppen reagieren. Wie aus Ergebnissen der Reaktion des Xylits mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen verschiedener Konzentration ersichtlich, ist bei Verwendung einer 0,3 n  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung<sup>7)</sup> bereits nach 4–5 Stunden die Umsetzung beendet und ein Grenzwert von 5,5%  $\text{OH}_{\text{OH} + \text{COOH}}$  erreicht. Zur Ermittlung des Phenolhydroxylgehaltes ist eine direkte Bestimmung der Carboxylgruppen erforderlich.

---

<sup>5)</sup> E. MÜLLER, „Methoden der Organischen Chemie“ (HOUBEN-WEYL), Stuttgart 1953, Bd. II, S. 489.

<sup>6)</sup> G. STADNIKOFF u. P. KORSCHEW, Kolloid-Z. **47**, 136 (1929).

<sup>7)</sup> A. IHNATOWICZ, Komun. No. **125**, Prace Głównego Instytutu Gornictwa, Katowice 1952.

b) Calciumacetat-Methode: W. FUCHS<sup>8)</sup> behandelte feste Brennstoffe mit 1n-Calciumacetat-Lösung. Die dabei in Freiheit gesetzte Essigsäure ist dem Carboxylgehalt der Proben äquivalent. In neuerer Zeit wurde dieses analytische Verfahren auch von L. BLOM, L. EDELHAUSEN, D. W. VAN KREVELEN<sup>9)</sup> und B. K. MAZUMDAR und Mitarbeitern<sup>10)</sup> überprüft. Während L. BLOM für die bei Zimmertemperatur ablaufende Reaktion 1/6 n-Calciumacetat-Lösung verwendet, empfiehlt B. K. MAZUMDAR 2n-Calciumacetat-Lösung bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C. Es galt nun zu prüfen, unter welchen Versuchsbedingungen eine vollständige Reaktion möglich ist. Die Xylitprobe wurde mit 1/6 n-, 1n- und 2n-Calciumacetat-Lösung bei 20 °C und mit 2n-Lösung bei 100 °C umgesetzt (Abb. 1).

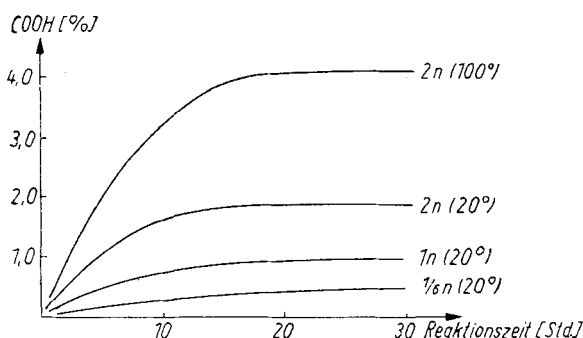
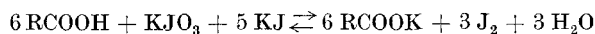


Abb. 1

Mit steigender Konzentration und Temperatur der Calciumacetatlösung reagieren zunehmend mehr Carboxylgruppen des Xylits. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, wird nach 20 Stunden ein maximaler Grenzwert von etwa 4% COOH erreicht. Allerdings kann der nach dieser Methode gefundene Carboxylgehalt durch Alkylierungsverfahren, deren Werte sämtlich tiefer liegen, nicht bestätigt werden. Diese Diskrepanz läßt sich durch Phenolatbildung stark acider Hydroxylgruppen erklären. Daraus folgt, daß die Calciumacetat-Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Brennstoffen ungeeignet ist.

### c) Jodometrische Titration:



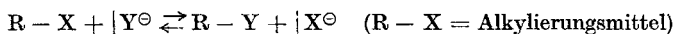
<sup>8)</sup> W. FUCHS, Brennstoff-Chem. 8, 337 (1927); 9, 198 (1928).

<sup>9)</sup> L. BLOM, L. EDELHAUSEN u. D. W. VAN KREVELEN, Fuel 36, 135 (1957).

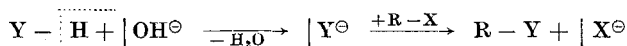
<sup>10)</sup> B. K. MAZUMDAR, K. S. ANAND, S. N. ROY u. A. LAHIRI, Brennstoff-Chem. 38, 305 (1957).

Die Jodid-Jodat-Reaktion ist für die quantitative Bestimmung der in Kohlen vorhandenen COOH-Gruppen vielfach benutzt worden<sup>9)</sup>. Ein dem Verfahren anhaftender Unsicherheitsfaktor besteht in der Ausbildung eines Puffersystems der schwachen organischen Säure und deren Salz. Trotzdem kann die Reaktion quantitativ ablaufen, wenn eine der entstehenden Reaktionskomponenten ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Experimentell läßt sich diese Forderung durch Abfangen des Jods mit überschüssiger Natriumthiosulfat-Lösung verwirklichen. Brauchbare Ergebnisse mit Modellsubstanzen ließen das Verfahren auch für die Carboxylgruppenbestimmung fester Brennstoffe geeignet erscheinen. Der nach 15stündiger Reaktion der Xylitprobe mit dem Jodid-Jodat-Gemisch erreichte Carboxylgehalt von etwa 4% stimmt mit dem der Calciumacetat-Methode gut überein. Allerdings sind die Meßwerte nur bedingt reproduzierbar. Es lag nahe, den bereits erwähnten störenden Einfluß der stark sauren Hydroxylgruppen auch in diesem Falle zu prüfen. So reagiert beispielsweise eine wäßrige Lösung von 2, 4, 6-Trinitrophenol mit Jodid-Jodat unter sofortiger Jodausscheidung. Daraus ist ersichtlich, daß auch die jodometrische Titration für die Bestimmung der COOH-Gruppen in Gegenwart acidifizierter phenolischer Hydroxyle nicht angewandt werden kann.

## II. Alkylierung



Die wichtigste anionoide Substitutionsreaktion ist die Alkylierungsreaktion, bei der ein Substitutionsvorgang am quartären C-Atom des Alkylierungsmittels erfolgt. Die beiden basischen Anionen konkurrieren um das C-Atom. Eine Reaktion wird in der angegebenen Weise dann stattfinden können, wenn die Basizität von  $|Y^{\ominus}$  größer als die von  $|X^{\ominus}$  ist. Es wird sich daher ein Reaktionsgleichgewicht einstellen, das sich um so mehr zugunsten der rechten Seite verschiebt, je mehr die Basizität von  $|Y^{\ominus}$  gegenüber der von  $|X^{\ominus}$  überwiegt. Das heißt, für eine möglichst vollständige Alkylierung ist ein großer Basizitätsunterschied (großes Alkylierungspotential) notwendig. Zur Erhöhung der Basizität von  $|Y^{\ominus}$  verwendet man häufig basische Aktivatoren. Diese haben die Aufgabe, die zu alkylierende, weniger basische Wasserstoffverbindung H-Y in ihr stärker basisches Ion  $|Y^{\ominus}$  überzuführen.



Um ein möglichst großes Alkylierungspotential zu erhalten, ist zweckmäßig auch die Herabsetzung der Basizität von  $|X^{\ominus}$  anzustreben. Das

kann z. B. durch Verwendung von Estern starker Säuren als Alkylierungsmittel erreicht werden. Diese bewirken neben der Einstellung eines günstigen Gleichgewichts eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, da mit abnehmender Basizität von  $|X^\ominus$  die C—X-Bindung zunehmend polarer und reaktionsfähiger wird. Als basische Aktivatoren benutzt man im allgemeinen Alkalihydroxide. Gelegentlich kommt jedoch auch Silberoxid als Reaktionsbeschleuniger zur Anwendung.

a) Methylierung mit Dimethylsulfat: Neben phenolischen Hydroxylen lassen sich auch Alkohole mit alkalischer Dimethylsulfatlösung methylieren. Natriumhydroxid überführt als basischer Aktivator die reaktionsträge alkoholische O—H-Bindung in das stärker basische Alkoholat-Ion und erhöht damit das Alkylierungspotential. Allerdings wird bei den weniger basischen Wasserstoffverbindungen, trotz alkalischer „Reaktionsbeschleuniger“, der Basizitätsunterschied nicht mehr so groß sein, daß eine praktisch vollständige Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Alkylierungsproduktes stattfinden kann. Vielmehr wird die Rückreaktion mit zunehmender Geschwindigkeit ablaufen und damit die Ausbeute an alkyliertem Produkt vermindern. Diese Tatsache ist für die präparative organische Chemie von geringer Bedeutung, weil hier eine exakte Trennung zwischen Reaktionsprodukt und nichtumgesetzter Substanz möglich ist. Anders liegen die Verhältnisse bei kohlenanalytischen Untersuchungen. Wird eine Brennstoffprobe methyliert, so kann die Zahl der gebildeten Methoxylgruppen nur dann als Maß für den Hydroxylgehalt gelten, wenn die Reaktion vollständig abläuft. Quantitative Umsetzungen sind aber bei gleichzeitiger Alkylierung phenolischer und alkoholischer Hydroxylgruppen mit alkalischer  $(CH_3O)_2SO_2$ -Lösung selten. Außerdem erfährt die Kohlenprobe im alkalischen Medium eine Reihe chemischer Veränderungen. Trotz aller Mängel dieser Methode, fehlte es nicht an Versuchen, derartige Methylierungsreaktionen zur Ermittlung des Hydroxylgehaltes von Naturstoffen heranzuziehen<sup>11-14</sup>). Um aus dem methylierten Produkt auf die Anzahl der in der organischen Verbindung vorhandenen OH-Gruppen rückschließen zu können, ist eine Methoxylbestimmung erforderlich. Enthält die zu methylierende Substanz keine  $OCH_3$ -Gruppen, so kann man aus dem Methoxylgehalt des Methylierungsproduktes ohne weiteres den prozentualen Hydroxylanteil der Ausgangsverbindung berechnen. Schwieriger werden die Verhältnisse, wenn das Ausgangsmaterial bereits  $OCH_3$ -Gruppen besitzt und durch die Methylierung lediglich der Methoxylgehalt unter gleichzeitiger

<sup>11</sup>) W. FUCHS, „Die Chemie des Lignins“, Berlin 1926, S. 83.

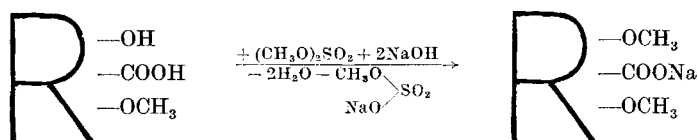
<sup>12</sup>) W. FUCHS u. H. LEOPOLD, Brennstoff-Chem. 8, 73 (1927).

<sup>13</sup>) G. R. YOHE u. E. O. BLODGETT, J. Amer. chem. Soc. 69, 2644 (1947).

<sup>14</sup>) G. R. YOHE u. C. A. HARMAN, Trans. Illinois State Acad. Sci. 32, 134 (1939).

Molekülvergrößerung zunimmt. Besteht die Möglichkeit einer exakten Molekulargewichtsbestimmung nicht, aus der der algebraische Wert der Molekülvergrößerung ermittelt werden könnte, so ist eine Bestimmung des Hydroxylgehaltes nur dann erfolgreich, wenn sowohl die Menge der zu methylierenden Verbindung als auch die des Reaktionsproduktes quantitativ gravimetrisch erfaßt werden können. Eine präzise Auswaage ist aber bei Brennstoffproben, deren Hydroxylgruppen alkalisch methyliert worden sind, nicht möglich. Lediglich durch Anwendung eines mathematischen Näherungsverfahrens kann diese auf theoretischem Wege ermittelt werden.

Die Xylitprobe wurde viermal mit  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  und Alkali bei  $60^\circ\text{C}$  methyliert, um einen konstanten Höchstwert an Äthermethoxyl zu erreichen. Auf höhere Temperaturen mußte wegen möglicher Decarboxylierung verzichtet werden. Die bei der Reaktion stattfindenden Veränderungen der Kohlenstoffsubstanz soll folgendes Schema demonstrieren:



R = Kohlenpartikel

Carboxylgruppen sind der Methylierung nach diesem Verfahren nicht zugänglich, da unter den angewandten Versuchsbedingungen nur Salzbildung eintritt.

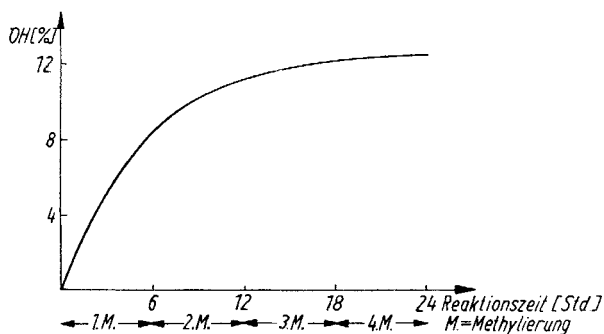
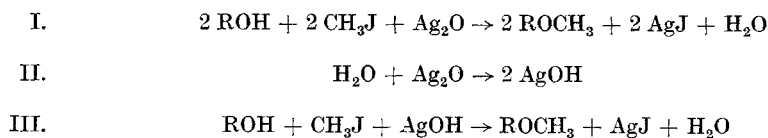


Abb. 2

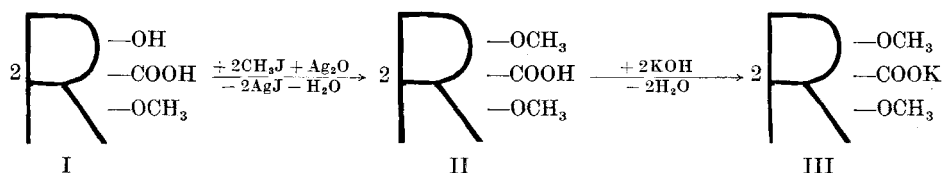
Die graphische Darstellung (Abb. 2) zeigt, daß nach drei- bis viermaliger Methylierung ein Grenzwert von etwa 12,3% OH erreicht wird. Da jedoch andere Verfahren (z. B. Acetylierung, Silylierung) weitaus höhere Hydroxylwerte nachweisen, ist die genannte Methode zur Bestimmung von alkoholi-

sehen und phenolischen Hydroxylgruppen in Brennstoffen unsicher und ohne Bedeutung.

b) Methylierung mit Methyljodid und Silberoxid:



Auch mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist keine quantitative Methylierung möglich. Diese Reaktion war nur deshalb interessant, weil die anschließend zu diskutierenden Permethylierungen mit gleichen Agenzien unter Mitwirkung von Dimethylformamid durchgeführt wurden und aus dem Vergleich der Meßergebnisse der Lösungsmiteleinfluß studiert werden konnte. Benutzt man die Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  zur Ermittlung des Hydroxylgehaltes fester Brennstoffe, so ist zu beachten, daß das Reaktionsprodukt mit gleichzeitig entstandenem  $\text{AgJ}$  und überschüssigem  $\text{Ag}_2\text{O}$  eine innige Mischung bildet. Eine Methoxylbestimmung kann aber nur dann zum richtigen Ergebnis führen, wenn die methylierte Kohle vollständig von den übrigen Reaktionspartnern abgetrennt ist. Die beiden Silberverbindungen wurden deshalb mit  $\text{KCN}$  unter Bildung des Dicyano-argentat-Komplexes in Lösung gebracht. Bei der mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  durchgeführten Methylierung zeigen  $\text{COOH}$ -Gruppen keine Reaktion, wie eine nachfolgende Verseifung bewies. Der nur wenig verminderte  $\text{OCH}_3$ -Gehalt des verseiften Produkts ist in einer durch Ersatz des Carboxylwasserstoffs gegen Kalium resultierenden Molekülvergrößerung begründet:

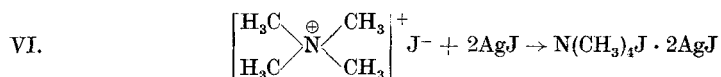
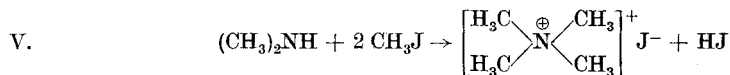
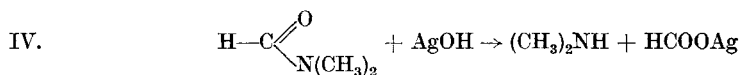


In der Substanz III konnte Kalium spektralanalytisch nachgewiesen werden. Verbindung II wurde auf Silber untersucht, jedoch verliefen alle Nachweisreaktionen negativ. Die Ursache hierfür ist in der augenblicklichen Ausfällung der gebildeten Silberionen als schwerlösliches Silberjodid zu suchen.

Die Ergebnisse der bei Rückflußtemperatur erfolgten Methylierung der Xylitprobe zeigen, daß nach dreimal je 10stündiger Reaktionsdauer die Umsetzung nahezu beendet ist. Allerdings liegt der gefundene Hydroxylgrenzwert von nur 2,5% weit unter dem der alkalischen Methylierung mit

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ . Damit erweist sich diese Methylierungsmethode zur Hydroxylgruppenbestimmung in festen Brennstoffen als unbrauchbar.

c) Permethylierungsreaktionen: Grundsätzlich kann man jede Verbindung, deren Hydroxylgruppen durch ein beliebiges Methylierungsverfahren quantitativ alkyliert worden sind, als permethyliert bezeichnen. Im engeren Sinne versteht man unter Permethylierung eine von R. KUHN und Mitarbeitern<sup>15)</sup> empfohlene Methode zur vollständigen Methylierung hydroxylhaltiger Verbindungen aus der Naturstoffreihe, speziell der Zucker und Zucker-Derivate. Dieses Verfahren arbeitet vorzugsweise mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (I.–III.) in Dimethylformamid (DMF). Dabei fungiert DMF nicht nur als Lösungsmittel, sondern nimmt selbst an der chemischen Reaktion teil (IV.–VI.).



Neben gelbem  $\text{AgJ}$  bildet sich als Bodenkörper noch eine spezifisch leichtere, schön kristallisierende, farblose Komplexverbindung<sup>16)</sup>. Es handelt sich um  $\text{AgJ}$ , in dem jedes dritte Silberion durch ein Tetramethylammoniumion ersetzt ist.

Bei der Methylierung von N-Acetylglucosamin-Derivaten ersetzen R. KUHN, H. H. BAER und A. SEELIGER<sup>17)</sup> im Hinblick auf die Anfälligkeit von  $\text{CH}_3\text{-CONH-}$ Gruppen gegen Oxydationsmittel das  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch das nicht oxydierend wirkende  $\text{BaO}$ . Aber selbst mit dieser Variante war es z. B. nicht möglich, die Konstitution verschiedener Naturstoffe zu erschließen. Durch zahlreiche Versuche konnten schließlich neue Methylierungsgemische<sup>18)</sup> gefunden werden, die eine vollständige Alkylierung erlauben. Als solche haben sich  $\text{BaO} + \text{Ba}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{SrO} + \text{Sr}(\text{OH})_2$  in DMF mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bewährt. In vorliegender Arbeit sollte geprüft werden, ob die von R. KUHN und Mitarbeitern gefundenen Permethylierungsmethoden auch zur Hydroxylgruppenbestimmung fossiler Brennstoffe geeignet sind.

<sup>15)</sup> R. KUHN, H. TRISCHMANN u. I. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 (1955).

<sup>16)</sup> R. KUHN u. H. SCHRETZMANN, *Angew. Chem.* **67**, 785 (1955); *Chem. Ber.* **90**, 554 (1957).

<sup>17)</sup> R. KUHN, H. H. BAER u. A. SEELIGER, *Liebigs Ann. Chem.* **611**, 236 (1958).

<sup>18)</sup> R. KUHN, H. EGGE, R. BROSSMER, A. GAUHE, P. KLESSE, W. LOCHINGER, E. RÖHM, H. TRISCHMANN u. D. TSCHAMPEL, *Angew. Chem.* **72**, 805 (1960).



Zu diesem Zweck wurde die Xylitprobe sowohl unter Verwendung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  als auch von  $\text{BaO}$  oder  $\text{BaO} + \text{Ba}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{SrO} + \text{Sr}(\text{OH})_2$  in DMF mit  $\text{CH}_3\text{J}$  umgesetzt.

### 1. Reaktion mit $\text{CH}_3\text{J}$ und $\text{Ag}_2\text{O}$ in DMF

Es bestehen Analogiebeziehungen zu der mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  in ätherischer Lösung durchgeführten Reaktion. So findet während des Methylierungsprozesses keine Salzbildung statt und die Kohlenprobe kann durch komplexchemisches Lösen der Silberverbindungen isoliert werden. Das Auftreten der farblosen, aus Tetramethylammonium- und Silberjodid gebildeten Verbindung bereitet keine experimentellen Schwierigkeiten, da sich diese bei Wasserezutritt unter Abscheidung von gelbem, in KCN löslichen  $\text{AgJ}$  zersetzt. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Reaktion im dimethylformamidhaltigen Medium ist für alle Operationen der Ausschluß von direktem Sonnenlicht erforderlich.

Eine maximale Alkylierung konnte durch zweimaliges Methylieren (30stündige Reaktion) bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  erreicht werden. Der Hydroxylgrenzwert korrespondiert mit dem der alkalischen  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ -Methylierung. Die Anwendung höherer Temperaturen zwecks Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbietet sich, da in der Wärme DMF gegen  $\text{Ag}_2\text{O}$  nicht mehr beständig ist.

### 2. Reaktion mit $\text{CH}_3\text{J}$ und $\text{BaO}$ in DMF

Die Schwierigkeit des Verfahrens besteht in der Trennung des im Überschuß vorhandenen  $\text{BaO}$  von der methylierten Brennstoffprobe. Wie Testversuche zeigen, ist durch wiederholtes 5minutenlanges Schütteln der aus Kohle und  $\text{BaO}$  bestehenden Mischung mit warmer ( $50^\circ\text{C}$ )  $n/10$   $\text{HCl}$  eine quantitative Lösung des  $\text{BaO}$  möglich, ohne daß eine Aufspaltung der Ätherbindungen eintritt.

Nach zweifacher Methylierung bei  $40^\circ\text{C}$  wird ein Hydroxylgrenzwert von 12,2% erreicht. Arbeitet man hingegen bei Zimmertemperatur, so sind 1–2 Methylierungen mehr erforderlich, um die gleichen Methoxylwerte zu erhalten. Bei der Ermittlung der Auswaage an methyliertem Produkt ist der Ersatz des Carboxylwasserstoffs gegen Barium zu berücksichtigen.

### 3. Reaktion mit $\text{CH}_3\text{J}$ , $\text{BaO} + \text{Ba}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{SrO} + \text{Sr}(\text{OH})_2$ in DMF

Verfolgt man durch Methoxylbestimmungen die Abhängigkeit des Hydroxylgehaltes von der zugesetzten Menge an Barium- bzw. Strontiumhydroxid, so ergeben sich die in Abb. 3 dargestellten Kurven.

SrO allein wirkt überhaupt nicht. Mit zunehmendem Gewicht an  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  steigt der Methoxylgehalt, um nach dem bei 5 g liegenden Maximum wieder abzunehmen. Zusätze an  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  vermindern die Ausbeute.

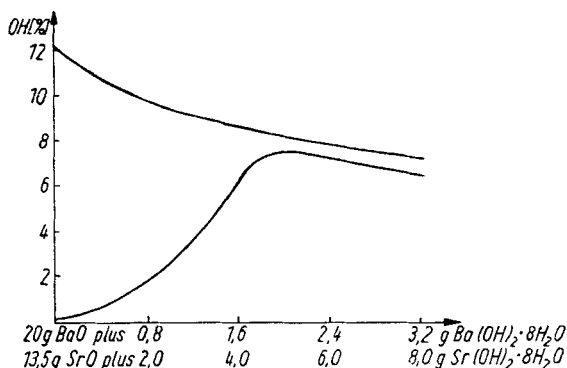


Abb. 3

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß dem DMF bei den Permethylierungsreaktionen des Xylits eine entscheidend aktivierende und reaktionsbeschleunigende Wirkung zukommt. Methylierungen, die nur mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  ausgeführt werden, verlaufen unvollständig und mit geringer Ausbeute. In Gegenwart von DMF steigt der gemessene Hydroxylgehalt von 2,5% auf rd. 12% an. Damit ist der Grenzwert der alkalischen Methylierung mit  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  erreicht. Ersetzt man  $\text{Ag}_2\text{O}$  durch  $\text{BaO}$ , so werden bei wenig erhöhten Temperaturen übereinstimmende Resultate erhalten. Neuere mit Oxid-Hydroxyd-Mischungen arbeitende Verfahren sind für kohlenanalytische Untersuchungen in ihrer Wirkung den klassischen unterlegen. In Anbetracht dessen, daß der Höchstwert an Gesamthydroxyl von etwa 12% bei weitem nicht an die mit der Acetylierungs- oder Silylierungsmethode erzielten heranreicht, erweisen sich Permethylierungsreaktionen ähnlich der alkalischen Methylierung mit  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$  für die quantitative Erfassung der in Brennstoffen vorhandenen Hydroxyle als unzuverlässig.

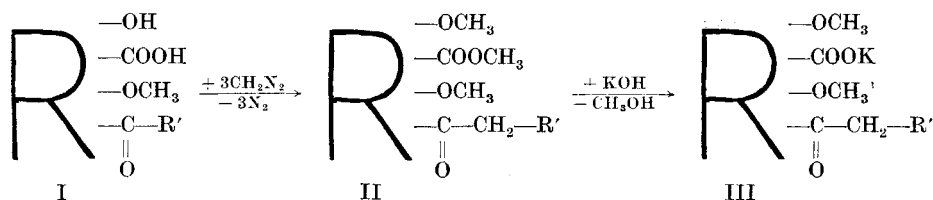
d) Methylierung mit Diazomethan: Die Umsetzung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ <sup>19-21</sup>) stellt eine weitere wichtige Alkylierungsreaktion dar. Diazomethan findet als Methylierungsmittel für die Verbindungen besondere Anwendung, die infolge heterolytischer Spaltung über ein Proton verfügen, wie Carbonsäuren und Phenole. Überdies ist es auch bei solchen Carbonsäuren wirksam, die aus sterischen Gründen schwer zu verestern sind. Bei

<sup>19)</sup> W. FUCHS u. W. STENGEL, *Brennstoff-Chem.* **10**, 303 (1929)

<sup>20)</sup> W. FUCHS, *Chem. Techn.* **6**, 378 (1954).

<sup>21)</sup> G. STADNIKOFF, *Kolloid-Z.* **80**, 60 (1937).

der üblichen Veresterung ist der Kohlenstoff der Carboxylgruppe das Zentrum der Reaktion; er ist mitunter durch benachbarte umfangreiche Gruppen stark abgeschirmt (z. B. Diisobutyl-essigsäure). Die Methylesterbildung mittels Diazomethan erfolgt hingegen nur am Sauerstoff der Carboxylgruppe. Dieser aber liegt mehr an der Peripherie des Moleküls und wird deshalb durch die anliegenden Molekülgruppen weniger blockiert. Außer Carbonsäuren und Phenolen können noch andere funktionelle Gruppen mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  methyliert werden. Dieser Umstand kann sich nachteilig für die Hydroxylbestimmung in Naturstoffen auswirken. So lassen sich Enole, die wesentlich acider sind als Alkohole, in ätherischer Lösung mit Diazomethan methylieren. Auch den stark kationoiden Carbonylverbindungen gegenüber verhält sich Diazomethan in der Primärreaktion wie eine Base und lagert sich an den Carbonylkohlenstoff unter Aufrichtung der  $\text{>C=O}$ -Doppelbindung an. Dabei erfolgt Äthylenoxidbildung oder indirekte Methylierung, aber keinesfalls Bildung von Methoxygruppen. Das heißt, pro  $\text{>C=O}$ -Doppelbindung wird das Molekül um eine Methylengruppierung vergrößert. Soll in festen Brennstoffen der Gehalt an Carboxyl und phenolischem Hydroxyl durch Methylierung mittels Diazomethan bestimmt werden, so führt man die Berechnung auf der Grundlage von Methoxylbestimmungen der eingesetzten, der methylierten und der methylierten und danach verseiften Probe aus. Ferner müssen Einwaage, Auswaage der methylierten und der methylierten plus verseiften Substanz bekannt sein. Die Ermittlung der Auswaage an methylierter Kohle ist auf theoretischem Wege nicht mehr möglich, da infolge der Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppen eine zusätzliche Molekülvergrößerung stattfindet, deren numerischer Wert auch aus Ergebnissen von Carbonylbestimmungen wegen unvollständiger Umsetzung nicht berechnet werden kann. Andererseits bereitet die experimentelle Bestimmung der Auswaage an methylierter Substanz kaum Schwierigkeiten, da Alkylierungen mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in ätherischer Lösung durchgeführt und nur minimale Anteile der entbituminierten Kohlensubstanz gelöst werden. Durch vorsichtiges Abdampfen des Äthers erfaßt man diese Menge quantitativ. Zur Angabe des prozentualen Hydroxyl- und Carboxylgehaltes ist eine der Methylierung nachgeschaltete Verseifung erforderlich. Die sich dabei in der Kohlensubstanz vollziehenden Veränderungen sind in folgendem Schema veranschaulicht:



Mit Hilfe der experimentell ermittelten Auswaage an Substanz II kann die der Substanz III durch mathematische Näherung bestimmt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß mit doppeltem Methylierungsansatz nach etwa 24 Stunden ein Grenzwert von 5,42%  $\text{OH}_{\text{OH} + \text{COOH}}$  erreicht wird. Für die quantitative Spaltung des Estermethoxyls ist eine 4–5stündige Behandlung mit 5proz. Alkalilauge (100 °C) erforderlich.

Zum besseren Verständnis werden die für die Berechnung des Hydroxyl- und Carboxylgehaltes erforderlichen Größen nachfolgend aufgeführt:

	Substanz I	Substanz II	Substanz III
Ein- bzw. Auswaage: [mg waf]	100	106,96	108,3
% $\text{OCH}_3$ :	7	15,79	14,00
mg $\text{OCH}_3$ :	7	16,89	15,17

1. Berechnung des Hydroxylgehaltes:

$$15,17 \text{ mg OCH}_3 - 7 \text{ mg OCH}_3 = 8,17 \text{ mg OCH}_3$$

Äquivalenzbeziehung:

$$\begin{array}{r} \text{OCH}_3 \triangleq \text{OH} \\ 31 \text{ mg} \triangleq 17 \text{ mg} \\ \hline 8,17 \text{ mg} \triangleq 4,48 \text{ mg} \\ \hline 100 \text{ mg Einwaage (I)} \triangleq 100\% \\ 4,48 \text{ mg OH} \triangleq 4,48\% \text{ OH} \end{array}$$

2. Berechnung des Carboxylgehaltes:

$$16,89 \text{ mg OCH}_3 - 15,17 \text{ mg OCH}_3 = 1,72 \text{ mg OCH}_3$$

Äquivalenzbeziehung:

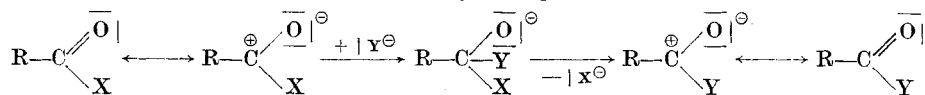
$$\begin{array}{r} \text{OCH}_3 \triangleq \text{COOH} \\ 31 \text{ mg} \triangleq 45 \text{ mg} \\ \hline 1,72 \text{ mg} \triangleq 2,5 \text{ mg} \\ \hline 100 \text{ mg Einwaage (I)} \triangleq 100\% \\ 2,5 \text{ mg COOH} \triangleq 2,5\% \text{ COOH} \end{array}$$

Während nach der Calciumacetatmethode oder der jodometrischen Titration außer Carboxyl- auch stark acidifizierte Phenolgruppen reagieren, ermittelt dieses Verfahren den tatsächlichen Carboxylgehalt. Infolge der großen Reaktionsfreudigkeit des  $\text{CH}_2\text{N}_2$  gegenüber Carbonsäuren dürfte ein fast vollständiger Umsatz gewährleistet sein. Zur Kontrolle wurden die Carboxylgruppen des Xylits mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Gegenwart von  $\text{HCl}$  verestert. Die dabei erzielten Meßwerte stimmen mit denen der  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Methylierung gut überein.

Der Hydroxylgehalt von 4,48% entspricht der Summe an phenolischem und enolischem Hydroxyl und wird durch die korrespondierenden Resul-

tate des Bariumhydroxid-Verfahrens bestätigt. Mittels  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  war ein Grenzwert von 5,5%  $\text{OH}_{\text{OH} + \text{COOH}}$  bestimmt worden, der nach Abzug von 2,5%  $\text{COOH} = 0,94\%$   $\text{OH}_{\text{COOH}}$  den Hydroxylbetrag von 4,56% ergibt.

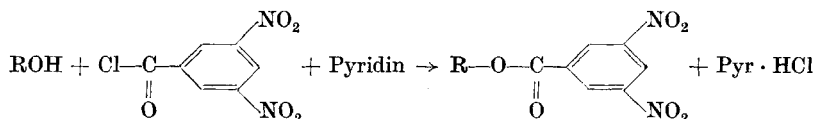
### III. Acylierung



Unter Acylierung versteht man die anionide Substitution negativer Liganden am Carbonyl-C-Atom. Die Anlagerung des neuen Substituenten Y kann an das durch Mesomerie gebildete Carbenium-Kation — zum Unterschied zur Alkylierung — bereits zu einem Zeitpunkt stattfinden, in dem die Ablösung des ursprünglichen Substituenten X noch nicht erfolgte. Dadurch geht der Substituentenaustausch wesentlich leichter und mit größerer Geschwindigkeit vor sich als bei Alkylierungsreaktionen. Darüber hinaus gelten aber die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Substitution am quartären C-Atom. Das Acylierungspotential ist auch hier vom Basizitätsunterschied der Ionen  $| \text{Y}^\ominus$  und  $| \text{X}^\ominus$  abhängig. Um die Basizität von  $| \text{X}^\ominus$  zu verringern, verwendet man Säurechloride als Acylierungsmittel. Basische Aktivatoren, wie NaOH oder Pyridin, überführen die zu acylierende weniger basische Wasserstoffverbindung H-Y in ihr stärker basisches Ion  $| \text{Y}^\ominus$ .

#### 1. Reaktion mit Säurechloriden

a) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid:



Für die Acylierung der Hydroxylgruppen der Xylitprobe wurde 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verwendet, das man bisher in der organischen Analyse nur für qualitative Nachweisreaktionen in Form der gut kristallisierenden Ester benutzte. Wie inzwischen bekannt geworden, haben W. T. ROBINSON jr. und Mitarbeiter<sup>22)</sup> kürzlich berichtet, daß sich diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung organischer Hydroxyle eignet. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid besitzt gegenüber aliphatischen und aromatischen Hydroxylgruppen eine große Reaktivität. Carboxylgruppen reagieren normalerweise nicht, da nur die Natriumsalze der Carbonsäuren zur Anhydridbildung befähigt sind. Ist in festen Brennstoffen der Carboxylwasserstoff durch

<sup>22)</sup> W. T. ROBINSON jr., R. H. CUNDIFF u. P. C. MARKUNAS, *Analytic. Chem.* **33**, 1030 (1961), ref. *Brennstoff-Chem.* **43**, 124 (1962).

Natrium ersetzt, so kann eine vorhergehende Entmineralisierung mit HCl die sonst stattfindende Molekülvergrößerung verhindern. Die quantitative Auswertung des dinitrobenzoylierten Xylits erfolgt durch elementaranalytische Bestimmung des Stickstoffs. Dabei ist zu beachten, daß mit wachsendem Stickstoffgehalt der Fehler der Messung stark zunimmt (Abb. 4).

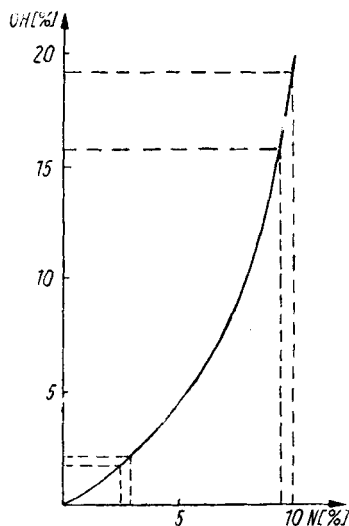


Abb. 4

Die Genauigkeit dieses Verfahrens wird weitestgehend durch die Fehlergrenze der Elementaranalyse bestimmt. Enthält die zu veresternde Substanz bereits Stickstoff und tritt durch die Benzoylierung lediglich eine Zunahme des Stickstoffgehaltes ein, dann erfolgt die Ermittlung der Auswaage mit Hilfe des schon mehrfach erwähnten Näherungsverfahrens. Zur Vereinfachung der Rechenoperationen kann bei sehr geringen Stickstoffgehalten des Ausgangsmaterials deren prozentualer Wert vernachlässigt und aus der willkürlich festgelegten Auswaage die dazugehörige Einwaage leicht ermittelt werden. Die dabei auftretende Abweichung ist kleiner als der durch die elementaranalytische Bestimmung verursachte Fehler.

Aus den Ergebnissen der bei Rückflußtemperatur von 35 °C in ätherischer Lösung mit Pyridin als HCl-Akzeptor durchgeführten Umsetzungen ist ersichtlich, daß nach 10–12stündiger Reaktion ein konstanter Hydroxylgehalt von etwa 19% erhalten wird. Dieser Wert läßt sich durch die Verfahren der Acetylierung und Silylierung bestätigen.

b) Silylierung mit Trimethylchlorsilan: Zu den Säurechloriden kann man formal auch die Chlorsilane zählen. Reaktionen derartiger Verbindungen mit Alkoholen, Phenolen oder Carbonsäuren stellen nichts anderes als die Übertragung der bekannten EINHORN'SCHEN Acylierung auf Chlorsilane dar.

Monomere Silylderivate fanden häufige Verwendung für die reversible Blockierung von aromatischen und aliphatischen Hydroxylgruppen<sup>23–28</sup>).

<sup>23</sup>) F. RUNGE u. H. HERBST, *Angew. Chem.* **68**, 618 (1956).

<sup>24</sup>) C. A. BURKHARDT, *J. org. Chemistry* **22**, 592 (1957).

<sup>25</sup>) R. W. KERR u. K. C. HOBBS, *Ind. Engng. Chem.* **45**, 2542 (1953).

<sup>26</sup>) K. SCHEINOST, *Dissertat.*, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1957.

<sup>27</sup>) F. A. HENGLEIN u. K. SCHEINOST, *Makromolekulare Chem.* **21**, 59 (1956).

<sup>28</sup>) H. BEHR, *Diplomarb.*, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1957.

Wie J. KRÄMER<sup>29)</sup><sup>30)</sup> zeigte, ist eine Silylierung natürlicher Gerbstoffe und deren Grundbausteinen mittels Trimethylchlorsilan möglich. Bei alleiniger Verwendung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  liefen die Reaktionen häufig langsam ab, dazu noch mit geringer Ausbeute. Wurde Pyridin als HCl-Akzeptor benutzt, so gelang in den meisten Fällen eine quantitative Silylierung der Hydroxylkomponenten. Die OH-Gruppen einiger technischer Gerbstoffe konnten mit Trimethylchlorsilan und Pyridin nur teilweise, mit einem molaren Gemisch von Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan jedoch vollständig umgesetzt werden. S. FRIEDMAN<sup>31)</sup> und E. S. HAMMACK<sup>32)</sup> bestimmten aus dem Siliciumgehalt der mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in Gegenwart von Pyridin in einer Stickstoffatmosphäre silylierten Steinkohle den prozentualen Hydroxylanteil. Dieses Verfahren ist später von S. FRIEDMAN und Mitarbeitern<sup>33)</sup> unter Zusatz von Hexamethyldisilazan modifiziert worden. In der vorliegenden Arbeit wurde nun untersucht, inwieweit die für Glanzkohlen ausgearbeiteten Verfahrensweisen zur Ermittlung der Hydroxylfunktionen in Xyliten geeignet und eventuell zu verbessern sind. Auf die bei der Silylierung von Steinkohlen angewandten hohen Temperaturen von 115 °C bzw. 150 °C mußte im Hinblick auf die Temperaturempfindlichkeit der Carboxylgruppen verzichtet werden. Die Reaktionsmischungen wurden zunächst nur bis etwa 40 °C erwärmt. Auf Grund der Protonenaktivität der Carbonsäuren findet eine rasche Bildung von Silylestern statt, die sich durch eine hohe thermische Beständigkeit, wie alle bisher in der Literatur<sup>26)</sup><sup>34-37)</sup> beschriebenen siliciumorganischen Verbindungen, auszeichnen. Das heißt, nach vollständiger Silylierung der Carboxylgruppen kann die Temperatur der Reaktionsmischung erhöht werden, um eine größere Reaktionsfreudigkeit der phenolischen und alkoholischen Hydroxyle zu erreichen. Ein Nachteil dieser Methode ist die gleichzeitige Bildung von Silyläthern und -estern und damit die summarische Bestimmung des Hydroxyl- und Carboxylgehaltes, dem andererseits der Vorteil einer fast quantitativen Umsetzung gegenübersteht. Selbst sterisch gehinderte Phenole (z. B. 2, 6 Di-tert.-butylphenol) und durch

<sup>29)</sup> J. KRÄMER, Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe, 1959.

<sup>30)</sup> F. A. HENGLEIN u. J. KRÄMER, Chem. Ber. **92**, 2585 (1959).

<sup>31)</sup> S. FRIEDMAN, W. A. STEINER, R. RAYMOND u. I. WENDER, 132nd Meeting of the American Chemical Society, 1957; ref. Angew. Chem. **69**, 741 (1957).

<sup>32)</sup> E. S. HAMMACK, H. G. DAVIS u. F. B. BROWN, 3. Internationale Kohlenwissenschaftl. Tagung in Valkenburg (Holland), 27.-30. 4. 1959; ref. Brennstoff-Chem. **40**, 266 (1959).

<sup>33)</sup> S. FRIEDMAN, M. L. KAUFMAN, W. A. STEINER u. I. WENDER, Fuel **40**, 33 (1961); ref. Brennstoff-Chem. **42**, 167 (1961).

<sup>34)</sup> J. L. SPEIER, B. F. DAUBERT u. R. R. MCGREGOR, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1117 (1948).

<sup>35)</sup> F. A. HENGLEIN u. P. SCHMULDER, Makromolekulare Chem. **13**, 53 (1954).

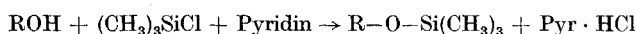
<sup>36)</sup> F. A. HENGLEIN, R. LANG u. K. SCHEINOST, Makromolekulare Chem. **15**, 183 (1955).

<sup>37)</sup> R. O. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

Chelatbeziehungen fixierte Hydroxylgruppen (1,5-Dihydroxyanthrachinon) können quantitativ silyliert werden. Chlorsilane und Silazane reagieren außerdem noch mit SH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen; jedoch dürfte diese Fehlerquelle wegen des sehr geringen Schwefel- und Stickstoffgehaltes der eingesetzten Xylitprobe ohne Bedeutung sein. Zur Berechnung des Hydroxylgehaltes der Kohlen sind Siliciumanalysen der silylierten Proben erforderlich. Die analytische Bestimmung des Siliciums in silico-organischen Verbindungen ist nach verschiedenen Methoden möglich. Bevorzugt werden die nasse Oxydation mit rauchender Schwefelsäure und der Peroxid-Aufschluß in der Nickelbombe mit nachfolgender gravimetrischer, maßanalytischer oder kolorimetrischer Bestimmung benutzt. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze von Siliciumanalysen wurde der geringe SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Xylitprobe vernachlässigt und die Hydroxylwerte analog denen der 3,5-Dinitrobenzoylierung ermittelt. Dabei gilt die Äquivalenzbeziehung: Si ≅ OH. Die Genauigkeit der Bestimmung ist um so größer, je weniger Hydroxylgruppen in der Kohlensubstanz vorhanden sind. Im Vergleich zu dem Verfahren der Dinitrobenzoylierung ist die Silylierung, bedingt durch die geringere Zunahme des Molgewichts der Kohlenprobe, wesentlich exakter.

Für die Silylierung der Hydroxyle im Xylit gibt es verschiedene Verfahren:

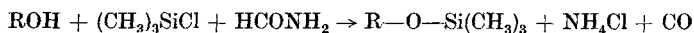
1. Umsetzung von OH-Gruppen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in Gegenwart von Pyridin



Die Einwirkung von Trimethylchlorsilan auf Kohlen führt in Gegenwart von Pyridin zu festen Reaktionprodukten. Da die silylierte Xylitprobe mit entstandenem Pyridinhydrochlorid eine innige Mischung bildet, ist eine Trennung in die beiden Komponenten erforderlich. Zum Lösen des Pyr · HCl kommen nur solche Verbindungen in Frage, die keine Hydrolyse bzw. Zersetzung der Ausgangs- oder Endprodukte bewirken. Für diese Reaktion wurde absolutes Chloroform verwendet. Praktisch verfährt man so, daß CHCl<sub>3</sub> den Ausgangsprodukten zugesetzt wird. Chloroform hat ferner die Aufgabe, die intermediär entstehende Additionsverbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N zu lösen.

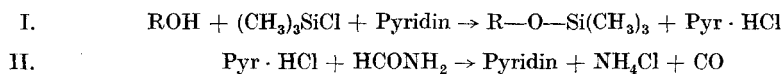
Subtrahiert man von dem nach 15stündiger Reaktion erhaltenen Grenzwert 2,5% COOH ≅ 0,94% OH, so ergibt sich ein mit den Ergebnissen der Permethylierung übereinstimmender Hydroxylgehalt von etwa 12%.

2. Die Umsetzung von OH-Gruppen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in Gegenwart von Pyridin und Formamid



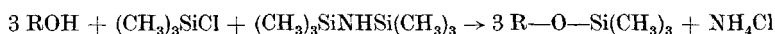


Diese Reaktionsgleichung läßt erkennen, daß dem Formamid die Rolle eines HCl-Akzeptors zukommt. Es war zu prüfen, inwieweit Pyridin überhaupt die Reaktion beeinflusst. Zunächst wurde untersucht, ob eine Verminderung des Pyridinzusatzes bis auf katalytische Mengen den Siliciumgehalt der silylierten Xylitprobe verändert. Alle diesbezüglichen Versuche bewiesen, daß mit kleiner werdendem Pyridinanteil der Si-Gehalt des Xylits abnimmt. Daraus ist eine ganz bestimmte Wirkung des Pyridins ersichtlich. Man kann nun folgende Reaktionsmöglichkeit diskutieren:



Nach diesem Chemismus fungiert Pyridin letztlich doch als HCl-Akzeptor und die Umsetzung mit Formamid stellt lediglich eine Folgereaktion dar. Daß eine Übertragung des Chlorwasserstoffs von Pyridin auf Formamid grundsätzlich möglich ist, konnte K. SCHEINOST<sup>26)</sup> beweisen. Durch überschüssiges Formamid wird das gebildete  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vollständig in Lösung gehalten. Auf diese Weise entsteht als festes Reaktionsprodukt nur der silylierte Xylit. Die aus den Si-Werten berechneten Hydroxylanteile entsprechen im wesentlichen denen, die nach dem unter Verwendung von  $\text{CHCl}_3$  arbeitenden Verfahren erzielt wurden.

3. Die Umsetzung von OH-Gruppen mit gleichen Teilen Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan unter Zusatz von Formamid.



Dieses Verfahren bewährte sich am besten. Dem Trimethylchlorsilan wurde Hexamethyldisilazan im Molverhältnis 1:1 zugegeben. Bei dieser Variante fällt eine Mindestmenge Ammoniumchlorid an, die im Formamid löslich ist. Außerdem erübrigt sich Pyridin als HCl-Akzeptor. S. H. LANGER, S. CONELL und I. WENDER<sup>38)</sup> weisen darauf hin, daß mit Hilfe eines molaren Gemisches von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$  selbst weniger reaktionsfähige Alkohole quantitativ in Trimethylsilyläther überführt werden. Hexamethyldisilazan allein angewandt besitzt eine wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit und erfährt offenbar durch das sauer wirkende Trimethylchlorsilan eine Aktivierung.

Um einen Einblick in den Reaktionsablauf der Silylierung zu erhalten, wurde in bestimmten Zeitabständen die Xylitprobe auf ihren Si-Gehalt analysiert. Die Untersuchung zeigt, daß nach 5 Stunden die Reaktion beendet ist. Subtrahiert man vom ermittelten Grenzwert 2,5%  $\text{COOH} \rightleftharpoons$

<sup>38)</sup> S. H. LANGER, S. CONELL u. I. WENDER, J. org. Chemistry **23**, 50 (1958).

0,94%  $\text{OH}_{\text{COOH}}$ , so ergibt sich ein Gehalt an phenolischem und alkoholischem Hydroxyl von 19,1%.

## 2. Reaktion mit Säureanhydriden

a) Acetanhydrid: Säureanhydride zeigen eine wesentlich geringere Aktivität als Säurechloride. Daher sind für viele Acylierungen bereits Katalysatoren bzw. basische Aktivatoren erforderlich. Sollen Brennstoffe mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C acetyliert werden, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit derart gering, daß praktisch kein Umsatz stattfindet. Durch eine Temperaturerhöhung auf 90–100 °C wird in einer endlichen Reaktionszeit eine nahezu vollständige Acetylierung erreicht. Diese Temperaturen können aber bereits zur Decarboxylierung des Brennstoffmaterials führen. Die daraus resultierende Molekülverkleinerung ist jedoch auf das Ergebnis ohne Einfluß, wenn der acetylierte Xylit ohne nochmalige Einwaage verseift und die gebildete Essigsäure auf unveränderte Ausgangssubstanz bezogen wird. Zur Ermittlung des Gehalts an phenolischen und alkoholischen Hydroxylgruppen der Xylitprobe wurde im wesentlichen die von L. BLOM, L. EDELHAUSEN und D. W. VAN KREVELEN<sup>9)</sup> angegebene Vorschrift benutzt, die eine 24stündige Acetylierung mit einem Gemisch von 1 Vol. Essigsäureanhydrid und 2 Vol. Pyridin bei 100 °C mit anschließender Verseifung und Destillation der durch Phosphorsäure in Freiheit gesetzten Essigsäure vorsieht. Versuche mit Modellsubstanzen (Hydrochinon- und Brenzcatechindiacetat) ergaben stets einen Hydroxylgehalt, der etwa 3% über dem theoretischen Wert lag. Dieser Fehler ist in der Reaktion der Phenole mit überschüssigem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in Gegenwart von Luft- $\text{O}_2$  unter Bildung saurer, z. T. wasserdampf­flüchtiger Oxydationsprodukte zu suchen. Da bei festen Brennstoffen ähnliche Umsetzungen auftreten können, wurde unveränderter Xylit 5 Stunden mit 5proz.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung behandelt und die Reaktionsmischung nach Ansäuern mit Wasserdampf destilliert. Der Laugeverbrauch von 6,79 ml  $\text{N}/10$  NaOH für 500 mg Substanz entspricht unter Berücksichtigung der Äquivalenzbeziehung ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{OH}$ ) einem Hydroxylgehalt von 2,31%. Aus der Differenz des durch Acetylierung ermittelten Hydroxylbetrages und des Blindwertes ergibt sich ein OH-Gehalt von 18,9%. Allerdings wurde bei dieser Bestimmung stets an einer 20–25stündigen Acetylierung und 5stündigen Verseifung festgehalten. Die angegebenen Reaktionszeiten erwiesen sich als optimale Bedingungen.

Neben der Verseifung der Acetylderivate mit nachfolgender Titration der abdestillierten Essigsäure zur quantitativen Bestimmung organischer Hydroxyle gibt es noch ein wesentlich einfacheres Verfahren, das auf der

Hydrolyse des überschüssigen Essigsäureanhydrids beruht<sup>39-41</sup>). Die dabei gebildete Säure kann in Gegenwart von Pyridin mit NaOH gegen Phenolphthalein zurücktitriert werden. Mit dieser Methode wurde unter gleichen Acetylierungsbedingungen in reproduzierbarer Weise ein nahezu übereinstimmender Hydroxylgehalt ermittelt.

Da sowohl die Menge der Acetylierungsmischung als auch das Verhältnis der beiden Komponenten entscheidend für einen quantitativen Reaktionsablauf ist, hat sich ein 500proz. Überschuß eines Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisches (1:2 oder 1:3) am besten bewährt. In einigen Fällen findet aber selbst unter diesen Bedingungen keine oder nur unvollständige Acetylierung statt. Sterisch gehinderte Phenole zeigen keine Reaktion. Außerdem kann Oxydation zum entsprechenden Diphenochinon stattfinden, falls Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen wird. Ferner sind die durch Chelatbeziehungen fixierten Hydroxylgruppen gegen Essigsäureanhydrid resistent. Teilweise ist eine vollständige Reaktion bei erhöhter Temperatur möglich, jedoch besteht dann die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen. Auf Grund dieser Mängel müssen alle berechneten Hydroxylwerte durch ein anderes Verfahren (z. B. Silylierung) bestätigt werden. Obendrein ist noch zu berücksichtigen, daß Essigsäureanhydrid nicht nur mit Phenolen, primären und sekundären Alkoholen, sondern auch mit Thiophenolen, Thioalkoholen, primären und sekundären Aminen<sup>42</sup>) reagiert. Da der zu untersuchende Xylit nur sehr wenig Stickstoff und Schwefel enthält, sollte eine Hydroxylgruppenbestimmung nicht wesentlich verfälscht werden.

b) Phthalsäureanhydrid: Eine Mischung von Phthalsäureanhydrid und Pyridin ermöglicht nach K. STEPHAN<sup>43</sup>) den Nachweis von primären und sekundären Hydroxylgruppen unter Bildung von Phthalestersäuren. Phenolische Hydroxyle reagieren nicht. Die Phthaloxylierung verläuft im Vergleich zur Acetylierung wesentlich langsamer. Zur Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist ein erheblicher Überschuß an Anhydrid erforderlich.

Die Ermittlung des Gehalts an alkoholischen OH-Gruppen der Xylitprobe geschah in der Weise, daß unverbrauchtes Phthalsäureanhydrid nach der Hydrolyse zu Phthalsäure mit 0,5n NaOH gegen Phenolphthalein zurücktitriert wurde. Aus der Differenz zwischen Blind- und Hauptversuch ergibt sich nach 40stündiger Reaktion bei 100 °C ein Hydroxylgehalt von

<sup>39</sup>) C. W. DE WALT jr. u. R. A. GLENN, *Analytic. Chem.* **24**, 1789 (1952).

<sup>40</sup>) C. L. OGG, W. L. PORTER u. C. O. WILLITS, *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **17**, 394 (1945).

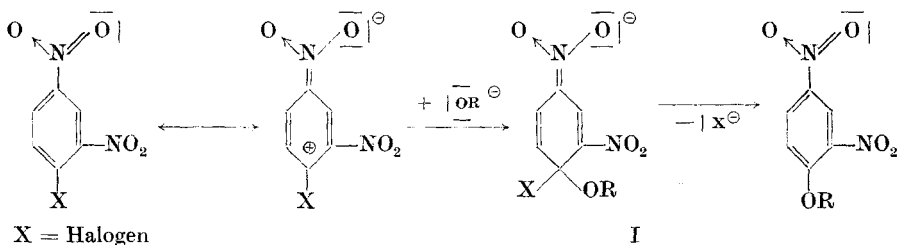
<sup>41</sup>) J. K. BROWN u. W. F. WYSS, *Chem. and Ind.* 1955, 1118.

<sup>42</sup>) R. A. GLENN u. E. D. OLLEMAN, *Analytic. Chem.* **26**, 350 (1954).

<sup>43</sup>) K. STEPHAN, *J. prakt. Chem.* **60**, 248 (1899); **62**, 523 (1900).

7,3%. Durch Addition von 4,5% phenolischem Hydroxyl erreicht man lediglich die Grenzwerte der alkalischen  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ -Methylierung und einiger Permethylierungsreaktionen.

#### IV. Arylierung — Reaktion mit 2,4-Dinitrohalogenbenzolen



Durch den +E-Effekt der Nitrogruppe wird die Anlagerung des neuen Substituenten  $\overline{\text{OR}}^\ominus$  zu dem Zwischenprodukt I erleichtert, das sich unter Abspaltung des Halogens stabilisiert. Die Abspaltungsneigung der austretenden Gruppe nimmt im allgemeinen mit wachsendem Elektronegativitätsunterschied der Halogen-Kohlenstoff-Bindung zu. So zeigen 2,4-Dinitrochlorbenzol (DNCIB) und vor allem 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) eine große Reaktionsfähigkeit. H. ZAHN und A. WÜRZ<sup>44)</sup> erarbeiteten eine Methode, nach der Phenole bei Zimmertemperatur in praktisch neutralem Medium mit DNFB quantitativ dinitrophenyliert werden. Somit lassen sich die Dinitrophenyläther unter sehr milden Bedingungen gewinnen. Um einen quantitativen Reaktionsablauf zu garantieren, wird der in Freiheit gesetzte Fluorwasserstoff mit  $\text{NaHCO}_3$  gebunden. Man muß berücksichtigen, daß nach diesem Verfahren auch primäre und sekundäre Aminogruppen sowie Sulfhydrylgruppen reagieren. Es galt nun zu prüfen, unter welchen Bedingungen die phenolischen Hydroxyle der Xylitprobe quantitativ dinitrophenyliert werden. Eine Berechnung des Hydroxylgehaltes ist sowohl aus der Zunahme des Stickstoffgehaltes als auch durch gasitrimetrische Bestimmung des bei der Reaktion von Fluorwasserstoff mit Natriumhydrogencarbonat gebildeten Kohlendioxides möglich. Wird bei etwas erhöhter Temperatur (40 °C) gearbeitet, so ist die Reaktion nach 20 Stunden beendet. Der mit 2,2% ermittelte Hydroxylgehalt liegt um 50% unter den bisherigen Ergebnissen. Entsprechende Versuche mit dinitrierten Chlor- und Brombenzolen ergaben noch kleinere Hydroxylwerte. Zur Deutung dieser voneinander abweichenden Meßergebnisse können Untersuchungen von W. FLAIG, F. SCHEFFER u. B. KLAMROTH<sup>45)</sup> herangezogen werden. Genannte Autoren

<sup>44)</sup> H. ZAHN u. A. WÜRZ, Z. analyt. Chem. **134**, 183 (1951/52).

<sup>45)</sup> W. FLAIG, F. SCHEFFER u. B. KLAMROTH, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **71** (116), 47 (1955).

versuchten durch Umsetzung von Huminsäure-Präparaten mit DNFB den prozentualen Anteil an phenolischem Hydroxyl zu bestimmen. Diese Präparate ließen sich jedoch kaum veräthern. Die Annahme eines so geringen Gehaltes an Hydroxylgruppen widerspricht aber den Vorstellungen über den chemischen Bau der Huminsäuren. Es wurde daher in Modellversuchen geprüft, welche OH-Gruppen sich unter den angewandten Bedingungen mit DNFB veräthern lassen. W. FLAIG und Mitarbeiter stellten fest, daß stark saure phenolische Hydroxyle nicht reagieren. Da bei der Diskussion der nach dem Calciumacetat- oder Jodid-Jodat-Verfahren ermittelten Carboxylwerte schon auf die Möglichkeit des Vorhandenseins stark acidifizierter phenolischer Hydroxylgruppen hingewiesen wurde, dürfte diese Annahme durch die unvollständige Reaktion der Xylitprobe mit DNFB bestätigt werden.

Freiberg, Institut für Organische Chemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1962.