

# Methoxylbestimmungen mit phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure

von

**Fritz Weishut.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1912.)

Bei der Kondensation von  $\beta$ -Oxynaphtoesäuremethylester mit Anisaldehyd erhielt ich eine Verbindung, über welche später berichtet werden soll, die bei der Elementaranalyse die zu erwartenden Resultate lieferte, aber infolge teilweiser Verharzung zu niedrige Methoxylwerte gab. Da ein Zusatz von Essigsäureanhydrid, wie er für ähnliche Fälle von Herzig empfohlen worden ist,<sup>1</sup> kein viel besseres Resultat lieferte, versuchte ich, ob durch Zusatz von Phenol die Löslichkeit der Substanz im Reaktionsgemisch erhöht und somit die vollständige Abspaltung des Methyls erzwungen werden könne. Dies war nun in der Tat der Fall und es zeigte sich, daß auch bei anderen Substanzen, bei welchen aus der gleichen Ursache die Zeisel'sche Methode versagt hatte, durch Zusatz von Phenol vollständige Abspaltung des Methyls bewirkt wurde, so bei verschiedenen Derivaten der oben erwähnten Substanz und einer Reihe anderer von den Herren M. Rebek und L. Roslav im hiesigen Laboratorium dargestellten analogen Oxynaphtoesäurekondensationsprodukten. Ich habe mich selbstverständlich durch den Versuch überzeugt, daß auch bei längerem Kochen

---

<sup>1</sup> Herzig, Monatshefte für Chemie, 9, 543 (1888).

von Phenol mit Jodwasserstoffsäure in der vorgelegten Silbernitratlösung keine Trübung auftritt.

Um nun zu sehen, ob hier nur ein spezieller Fall vorliegt oder ob ein Phenolzusatz auch bei anderen Substanzen einen Vorteil bietet, habe ich einige Stoffe untersucht, welche nach den Angaben in der Literatur bei der Methoxylbestimmung in ihrer sonst üblichen Form unbrauchbare Zahlen geliefert hatten. Die meisten dieser Substanzen hatten erst ihr ganzes Methyl abgegeben, nachdem sie 7 bis 14 Stunden mit einer durch Zusatz von rauchender Säure verstärkten Jodwasserstoffsäure gekocht worden waren;<sup>1</sup> bei einer war die Bestimmung erst durchführbar, als der Jodwasserstoffsäure ein gleiches Volum Essigsäureanhydrid zugesetzt wurde.<sup>2</sup> Bei diesen mir zum Teil von Herrn Prof. Herzig in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellten Präparaten gelang es mir, bei Zusatz von 2 bis 3 *cm*<sup>3</sup> Phenol auf 10 *cm*<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure die Bestimmung in der normalen Zeit, d. h. in höchstens 1½ Stunden zu Ende zu führen; bei einer Substanz, der Tetramethylellagsäure, erwies sich zu diesem Zweck ein Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure (Zeisel-Fanto) als notwendig.

Der Methylester der Nitroanissäure<sup>3</sup> war trotz Zusatz von Phenol und rauchender Jodwasserstoffsäure erst nach 5½ stündigem Kochen vollkommen zersetzt.

Zu bemerken wäre noch, daß sich Phenol mit Jodwasserstoffsäure ( $s = 1.7$ ) bei Temperaturen über 45° in jedem Verhältnis mischt.

Die Ausführung der Bestimmung nahm ich folgendermaßen vor: in das Methoxylkölbchen wurde zuerst die Substanz, dann das Phenol in geschmolzenem Zustand und dann die Jodwasserstoffsäure eingeführt.

#### 1. Chloranisyloxynaphtoesäuremethylester.

I. 0.1938 g Substanz gaben 0.1409 g Jodsilber.

II. 0.2300 » » » 0.1960 » »

<sup>1</sup> Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, 26, 1139 (1905); Herzig und Pollak, 29, 267; Herzig, 29, 295; Herzig und R. Kohn, 29, 683 (1908).

<sup>2</sup> Wolf, in H. Meyer's »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen«, 2. Aufl., p. 732.

<sup>3</sup> Pollak und Feldscharek, Monatshefte für Chemie, 29, 150 (1908).

- III. 0·2049 *g* Substanz gaben 0·1743 *g* Jodsilber.  
 IV. 0·2844 *g* » » 0·2364 *g* » (1 *cm*<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid).  
 V. 0·2612 *g* » » 0·3253 *g* » (1 *cm*<sup>3</sup> Phenol).  
 VI. 0·2849 *g* » » 0·3720 *g* » (3 *cm*<sup>3</sup> » ).

In 100 Teilen:

Gefunden						Berechnet für
I	II	III	IV	V	VI	$C_{18}H_{11}O_2Cl(OCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	9·61	11·26	11·24	10·98	16·46	17·25
						17·40

### 2. Bromanisylloxynaphtoesäuremethylester.

- I. 0·2196 *g* Substanz gaben 0·1919 *g* Jodsilber (1 *cm*<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid).  
 II. 0·1639 *g* Substanz gaben 0·1947 *g* Jodsilber (3 *cm*<sup>3</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{18}H_{11}O_2Br(OCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	11·55	15·70
		15·47

### 3. Methoxyanisylloxynaphtoesäuremethylester.

- I. 0·1284 *g* Substanz gaben 0·2129 *g* Jodsilber (1 *cm*<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid).  
 II. 0·0984 *g* Substanz gaben 0·1949 *g* Jodsilber (1·5 *cm*<sup>3</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{18}H_{11}O_2(OCH_3)_3$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	21·91	26·17
		26·43

### 4. Monoanisaldioxynaphtoesäuremethylester.

- I. 0·1218 *g* Substanz gaben 0·1543 *g* Jodsilber.  
 II. 0·0974 *g* » » 0·1287 *g* » (3 *cm*<sup>3</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{29}H_{17}O_4(OCH_3)_3$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	16·74	17·46
		17·82

### 5. Benzylaminobenzylloxynaphtoesäuremethylester.<sup>1</sup>

- I. 0·1884 *g* Substanz gaben 0·0542 *g* Jodsilber.  
 II. 0·2022 *g* » » 0·1272 *g* » (2·5 *cm*<sup>3</sup> Phenol).

<sup>1</sup> Substanz und Analysen von L. Roslav (noch nicht veröffentlicht).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2N(OCH_3)$
	I	II	
$OCH_3$ . . . . .	3·80	8·31	7·81

**6. Chlor-*p*-toluylloxynaphthoesäuremethylester.<sup>1</sup>**

- I. 0·2992 *g* Substanz gaben 0·1381 *g* Jodsilber.  
 II. 0·3139 *g* » » 0·0884 *g* »  
 III. 0·2068 *g* » » 0·1154 *g* » (3 bis 4 *cm*<sup>2</sup> Essigsäureanhydrid).  
 IV. 0·1761 *g* Substanz gaben 0·1263 *g* Jodsilber (2 *cm*<sup>2</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{14}O_2Cl(OCH_3)$
	I	II	III	IV	
$OCH_3$ . . . . .	6·10	3·72	7·40	9·48	9·11

**7. Methoxy-*p*-toluylloxynaphthoesäuremethylester.<sup>2</sup>**

- I. 0·2807 *g* Substanz gaben 0·2586 *g* Jodsilber.  
 II. 0·2834 *g* » » 0·3950 *g* » (2 *cm*<sup>2</sup> Phenol).  
 III. 0·2276 *g* » » 0·3175 *g* » (2 *cm*<sup>2</sup> » ).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2(OCH_3)_2$
	I	II	III	
$OCH_3$ . . . . .	12·17	18·41	18·43	18·46

**8. Pentabrompentamethylphloroglucid.**0·1464 *g* Substanz gaben 0·2477 *g* Jodsilber (3 *cm*<sup>2</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}Br_5(OCH_3)_5$
$OCH_3$ . . . . .	22·36	22·17

**9. Tetrabrompentamethylphloroglucid.**0·1792 *g* Substanz gaben 0·3394 *g* Jodsilber (2 *cm*<sup>2</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}HBr_4(OCH_3)_5$
$OCH_3$ . . . . .	25·02	25·00

<sup>1</sup> Substanzen und Analysen von M. Rebek (noch nicht veröffentlicht).

**10. Brassidinsäuremethylester.**

0·1470 g Substanz gaben 0·1030 g Jodsilber (2 cm<sup>3</sup> Phenol).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>41</sub> (OCH <sub>3</sub> )
OCH <sub>3</sub> . . . . .	9·26	9·01

**11. Nitroanissäuremethylester.**

I. 0·1190 g Substanz (2 cm<sup>3</sup> HJ, s = 1·96, 3 cm<sup>3</sup> Phenol) gaben:  
 nach 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> stündigem Kochen . . . . . 0·2182 g Jodsilber.  
 > weiterem 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> stündigem Kochen . . . . . 0·0477 g >  
 > » 8 » » . . . . . —

II. 0·1160 g Substanz (2·5 cm<sup>3</sup> HJ, s = 1·96, 3 cm<sup>3</sup> Phenol) gaben:  
 nach 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> stündigem Kochen . . . . . 0·2088 g Jodsilber.  
 > weiterem 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> stündigem Kochen . . . . . 0·0386 g >  
 > » 1 » » . . . . . 0·0076 g >  
 > » 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> » » . . . . . 0·0040 g >  
 > » 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> » » . . . . . Spuren >

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	I	II	29·39
OCH <sub>3</sub> . . . . .	{ 24·23 5·30 } 29·53	{ 23·78 4·40 0·87 0·46 } 29·51	

**12. Tetramethylellagsäure.**

0·1261 g Substanz (2 cm<sup>3</sup> HJ, s = 1·96, 3 cm<sup>3</sup> Phenol) gaben:  
 nach 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> stündigem Kochen . . . . . 0·3236 g Jodsilber.  
 > weiterem 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> stündigem Kochen . . . . . 0·0073 g >  
 > » 2 » » . . . . . —

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
OCH <sub>3</sub> . . . . .	{ 33·91 0·76 } 34·67	34·63

Nachstehende Tabelle gestattet den Vergleich der Analysenresultate, welche von anderen und von mir bei den untersuchten Substanzen erhalten worden sind, und zwar ohne Zusatz und mit Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Phenol mit den theoretischen Prozentzahlen.

Substanz	Gefunden					Berechnet
	ohne Zusatz	Kubikzentimeter	Essigsäureanhydrid	Kubikzentimeter	Phenol	
1. Chloranisylloxynaphthoesäuremethylester . . . . .	9·61 11·26 11·24	1	10·98	1 3	16·46 17·25	17·40
2. Bromanisylloxynaphthoesäuremethylester . . . . .		1	11·55	3	15·70	15·47
3. Methoxyanisylloxynaphthoesäuremethylester . . . . .		1	21·91	1·5	26·17	26·43
4. Monoanisaldioxynaphthoesäuremethylester . . . . .	16·74			3	17·46	17·82
5. Benzylaminobenzylloxynaphthoesäuremethylester . . . . .	3·80 <sup>1</sup>			2·5	8·31 <sup>1</sup>	7·81
6. Chlor- <i>p</i> -toluylloxynaphthoesäuremethylester . . . . .	6·10 3·72 <sup>2</sup>	3—4	7·40 <sup>2</sup>	2	9·48 <sup>2</sup>	9·11
7. Methoxy- <i>p</i> -toluylloxynaphthoesäuremethylester . . . . .	12·17 <sup>2</sup>			2	18·41 18·43 <sup>2</sup>	18·46
8. Pentabrompentamethylphloroglucid . . . . .	12·44 <sup>3</sup> 22·69 <sup>4</sup>			3	22·36	22·17
9. Tetrabrompentamethylphloroglucid . . . . .	24·62 <sup>5</sup>			2	25·02	25·00
10. Brassidinsäuremethylester . . . . .	4·5 <sup>6</sup>	10	richtig <sup>6</sup>	2	9·26	9·01

<sup>1</sup> L. Roslav (noch nicht veröffentlicht).

<sup>2</sup> M. Rebek (noch nicht veröffentlicht).

<sup>3</sup> Herzig und R. Kohn, Monatshefte für Chemie, 29, 683. 1908, 3 1/2 stündiges Kochen.

<sup>4</sup> Dieselben, 13 1/2 stündiges Kochen, Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> HJ (*s* = 1·96).

<sup>5</sup> Dieselben, p. 686, 10 3/4 stündiges Kochen, Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> HJ (*s* = 1·96).

<sup>6</sup> Wolf in H. Meyer's »Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen«, 2. Aufl., p. 732.

Substanz	Gefunden					Berechnet
	ohne Zusatz	Kubikzentimeter	Essigsäureanhydrid	Kubikzentimeter	Phenol	
11. Nitroanissäuremethyl- ester .....	19 <sup>1</sup>			3	29·53 <sup>2</sup> 29·51 <sup>3</sup>	29·39
12. Tetramethylellagsäure	33·7 <sup>4</sup> 24·4 25·3 <sup>5</sup> 33·52 <sup>6</sup>			3	34·67 <sup>7</sup>	34·63

<sup>1</sup> Pollak und Feldscharek, Monatshefte für Chemie, 29, 150, 1908.

<sup>2</sup> 8<sup>3</sup>/<sub>4</sub> stündiges Kochen, Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> HJ (*s* = 1·96).

<sup>3</sup> 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> stündiges Kochen, Zusatz von 2·5 cm<sup>3</sup> HJ (*s* = 1·96).

<sup>4</sup> Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, 26, 1139, 1905, erst nach mehrstündigem Kochen und Zusatz von HJ (*s* = 1·96).

<sup>5</sup> Herzig und Pollak, Monatshefte für Chemie, 29, 265, 1908, gewöhnliche Kochdauer.

<sup>6</sup> Dieselben, p. 267, 16stündiges Kochen, Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> HJ (*s* = 1·96).

<sup>7</sup> Hiervon nur 33·91<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stunden abgespalten, Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> HJ (*s* = 1·96).

Da, wie die Analysen zeigen, von zwölf Substanzen, die bei der Methoxylbestimmung in ihrer einfachen Form unbrauchbare Werte geliefert hatten, elf bei Anwendung phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure die berechneten Mengen an Methyl in höchstens 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden abspalteten, so empfiehlt es sich wohl, in Fällen, bei welchen der nach der einfachen Methode gefundene Wert an Methoxyl unwahrscheinlich erscheint, die Bestimmung mit einem Zusatz von Phenol zu wiederholen.

Schließlich möchte ich mir erlauben, auch noch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die Liebenswürdigkeit, mit der er mich jederzeit bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.