

Über einen einfachen qualitativen Nachweis von Alkoxygruppen.

Von
K. Kratzl und K. Osterberger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Zur quantitativen Bestimmung der Alkoxygruppe sind heute Standardmethoden^{1,2} in Verwendung. Der qualitative Nachweis, der namentlich für viele Naturstoffe (z. B. Lignin) wichtig ist, wurde in den seltensten Fällen durchgeführt, obwohl gerade hier die Bestimmung der Methoxylzahl über den wirklichen Methoxylgehalt nichts aussagt, wenn nicht andere Reaktionen (z. B. Abbau) mit diesen Stoffen durchgeführt werden, da ja auch andere Alkoxye erfaßt werden könnten.

Zur Bestimmung von Methoxyl neben Äthoxyl wurden verschiedene Vorschläge gemacht^{9, 10, 11, 12}.

Um ein kristallisiertes Derivat aus Alkylgruppen zu erhalten, gibt es verschiedene Methoden³⁻⁸ wechselnden Wertes. Wir haben im Verlauf der vorangegangenen Untersuchung verschiedene Methoden geprüft und gefunden, daß zum Nachweis von Methoxyl die Methode von

¹ F. Vieböck und C. Brecher, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

² F. Pregl und H. Roth, 4. Aufl., S. 210. Berlin: Springer-Verlag, 1935.

³ R. Willstätter und A. Stoll, Liebigs Ann. Chem. **378**, 23 (1911).

⁴ Liebigs Ann. Chem. **382**, 148 (1911).

⁵ W. Küster und M. Maag, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **127**, 190 (1923).

⁶ M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 872 (1938).

⁷ E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. **292**, 9 (1896).

⁸ Nähere Diskussion der Literatur siehe Dissertation K. Osterberger, Universität Wien, 1949/50.

⁹ A. Friedrich, Mikrochem. **7**, 185 (1929).

¹⁰ R. Kuhn und H. Roth, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

¹¹ L. N. Cooke und H. Hübert, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 24 (1943).

¹² E. P. White, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 207 (1944).

R. Willstätter und *M. Utzinger*⁴ vorzuziehen ist. Hier kann man in der normalen Methoxylbestimmungsapparatur arbeiten und in der Vorlage (Dimethylanilin) das Trimethylphenylammoniumjodid gut abscheiden. Das Äthoxylprodukt reagiert nach den Untersuchungen der Autoren innerhalb der üblichen Zeit (1 bis 2 Stdn.) kaum zu 2%, auch mit dem an sich reaktionsfähigen, aber schwerer anwendbaren Trimethylamin kommen in dieser Zeit kaum 10% zum Umsatz. Dieser Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch für eine Trennungsmethode ausgewertet.

Zum Nachweis der *Äthoxylgruppe* eignet sich nach unseren Versuchen am besten die einfache Überführung in Äthyljodid und dessen Umsetzung mit Thioharnstoff zum Äthylthioharnstoff. Dieser wird dann nach *N. Campbell*¹³ als Thiuroniumpikrat bestimmt. Die Methode hat den *Vorteil*, in kurzer Zeit in der gewöhnlichen Methoxylbestimmungsapparatur (Halbmikro oder Makro) vor sich zu gehen, erfordert nur einfache, in jedem Laboratorium vorhandene Reagenzien, keinen absol. Alkohol^{3, 4} und bedarf keiner Druckreaktion⁶. Die Alkylthiuroniumpikrate sind sehr gut kristallisierte Verbindungen (*Kofler*), die keine störenden Isomorphieerscheinungen zeigen; sie wurden von *N. Campbell*¹³ genau beschrieben. Der Schmp. ist scharf und liegt für CH₃ bei 224°, C₂H₅ bei 188°, Isopropyl bei 196° und Propyl bei 177°.

Eine kleine Beimengung des einen zum anderen erzeugt eine gut erkennbare Depression, so daß auf diesem Wege das Vorhandensein von mehreren abgespaltenen Alkylen leicht zu erkennen ist. Außerdem ermöglicht der große Faktor (Molgewichte: OCH₃ = 31, Pikrat = 319) eine kleine Einwaage. Nach dieser Methode kann auch Methoxyl bequem in ein gut kristallisiertes Derivat übergeführt werden.

Die *Nachteile* der Methode sind durch die verhältnismäßig große Alkohol- und Wasserlöslichkeit der Pikrate gegeben, so daß keine quantitative Ausbeute, sondern nur etwa 60 bis 70% davon erhalten werden. Auch ist eine Trennung von Methoxyl und Äthoxyl nur bei einem Überschuß an Methoxyl oder Äthoxyl anzuraten, da sonst ein mehr als dreimaliges Umkristallisieren notwendig wird.

Ausführung der Bestimmung.

Erforderliche Reagenzien: HJ nach *Zeisel* (d = 1,7), 96%iger Alkohol, roter Phosphor, Phenol, Essigsäureanhydrid, Thioharnstoff und Pikrinsäure. Apparat zur OCH₃-Bestimmung nach *Zeisel* oder *Zeisel-Vieböck*.

Das Siedekölbchen der Apparatur wird, wie üblich, mit 0,2 g rotem

¹³ *E. L. Brown* und *N. Campbell*, J. chem. Soc. London 1937, 1699. — *W. J. Levy* und *N. Campbell*, J. chem. Soc. London 1939, 1442. — Siehe auch *F. Wild*, Characterisation of Organic Compounds, S. 42. Cambridge. 1947.

Phosphor, etwas Phenol und 0,5 cem Essigsäureanhydrid und 5 cem HJ ($d = 1,7$) beschickt. Im Wäscher befindet sich roter Phosphor im Wasser aufgeschlämmt. Die Substanzmenge soll ungefähr so groß sein, daß etwa 0,2 g Alkyljodid entstehen (also bei 20 bis 30% OCH_3 etwa 0,3 bis 0,2 g). In beide Auffanggefäße gibt man je 10 cem Alkohol und kühlt sie mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Nach dem Einbringen der Substanz in die HJ wartet man etwa 20 bis 30 Min. und erhitzt langsam auf 140 bis 150° unter Durchleiten von CO_2 . Diese Temp. wird 1,5 bis 2 Stdn. konstant gehalten. In der ersten halben Std. läßt man den Kühler laufen, dann wird er entleert, worauf das Alkyljodid in die Vorlage destilliert. Bei guter Kühlung ist in einer nachgeschalteten alkohol. Silbernitratlösung kein Niederschlag zu bemerken.

Nach beendeter Reaktion wird die alkohol. Lösung mit etwas Alkohol in einen kleinen Rundkolben gespült, 1 g fein gepulverter Thioharnstoff¹³ zugesetzt und 20 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Darauf versetzt man mit 1 g Pikrinsäure und erwärmt kurz, bis alles gelöst ist. Über Nacht kristallisiert bei Zimmertemp. das Alkylthiuroniumpikrat aus und kann aus Alkohol oder Wasser umkristallisiert werden.

Äthylthiuroniumpikrat (aus Dibromacetaldehyd-diäthylacetal)¹⁴, Schmp. 188°, 188 bis 190° (*Kofler*).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_5\text{S}$. Ber. C 32,41. H 3,31.

Gef. C 32,66, 32,90. H 3,23, 3,31.

Methylthiuroniumpikrat, Schmp. 224°, 223 bis 226° (*Kofler*).

Von der Äthylverbindung sind bei 20° in 10 cem Alkohol 0,15 g, von der Methylverbindung 0,054 g löslich, so daß eine Trennung durch mehrmaliges Umkristallisieren möglich ist, aber wegen der oben angeführten Löslichkeitsverhältnisse nur bei einem Verhältnis $\text{OCH}_3 : \text{OC}_2\text{H}_5$ von 1 : 1 und darüber anzuraten ist.

Auf diese Weise wurde die *Äthoxyl*gruppe bestimmt in flüchtigen Aldehyden mit leicht abspaltbaren Alkoxygruppen: Dibromacetaldehyddiäthylacetal, Benzaldehyddiäthylacetal;

Verbindungen mit schwer abspaltbaren Alkoxygruppen: Phenacetin; die *Methoxyl*gruppe in: Hydrochinondimethyläther, Salzsäurelignin.

Zusammenfassung.

Zum qualitativen Nachweis von Alkoxygruppen wurde in der Apparatur zur Methoxylbestimmung nach *Zeisel-Vieböck* das Alkyljodid in gekühltem Alkohol aufgefangen, mit Thioharnstoff umgesetzt und nach *N. Campbell*¹³ als Alkylthiuroniumpikrat bestimmt. Diese Methode eignet sich der Einfachheit halber besonders zum Nachweis der *Äthoxyl*gruppe.

¹⁴ Siehe vorangegangene Mitteilung.