

Pyridin

Das Handelsprodukt wird durch mehrfaches Umkristallisieren des Komplexes mit Quecksilber(II)-chlorid aus Wasser gereinigt, der Komplex mit Natronlauge zersetzt und das Pyridin abdestilliert. Es wird einige Tage über Kaliumhydroxyd getrocknet und nochmals fraktioniert. Kp: 115,8°C; durchlässig im UV bis 2750 Å, im IR zwischen 3,6 und 5,0, 7,1 und 7,7 μ .

Anilin

Die Mittelfraktion eines destillierten Handelsproduktes wird in Äther gelöst und einen Tag über Kaliumhydroxyd stehen gelassen. Dann destilliert man den Äther ab, trennt das Anilin vom Kaliumhydroxyd und kocht es einige Zeit mit Zink unter Rückfluß. Schließlich wird die Fraktion mit dem Kp: 183,7°C herausrektifiziert. Durchlässigkeit im UV bis 3200 Å.

Wäßrige Salzlösungen

Besonders hingewiesen sei auf die Erscheinung der Lyotropie, nach der gesättigte wäßrige Salzlösungen organische Körper zu lösen vermögen. Am besten geeignet sind die wäßrigen Lösungen von Perchloraten der zweiwertigen Metalle (Mg), aber z. T. auch des Natriums, die bis 2000 Å durchlässig sind und z. B. nach A. Dobry-Duclaux¹⁰⁾ Acetylcellulose, Polyvinylalkohol, Benzylalkohol, Methyläthylketon und Benzaldehyd lösen. UV-Spektren von Seidenfibroin und Cellulose wurden in Lithiumbromid-Lösung von E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger und H. Zima¹¹⁾ aufgenommen; Angaben über Umsetzung, Quellung und Lösung von Cellulose in Elektrolytlösungen finden sich bei R. Bartunek¹²⁾.

Durchlässigkeitsbereiche

Die bekannten Durchlässigkeitsangaben für Lösungsmittel von P. Torkington und H. W. Thompson¹³⁾ (vgl. Teil I) und von F. Pristera¹⁴⁾ für das „Steinsalzgebiet“ des Infrarot von 2 bis 15 μ werden von L. W. Morrison¹⁵⁾ für den „Kaliumbromid-Bereich“ von 15 bis 25 μ ergänzt.

¹⁰⁾ A. Dobry-Duclaux: Chemiker-Ztg. 76, 805 [1952].

¹¹⁾ E. Schauenstein, E. Treiber, W. Berndt, W. Felbinger u. H. Zima, Mh. Chem. 85, 120 [1954].

¹²⁾ R. Bartunek, Papier 7, 153 [1953].

¹³⁾ P. Torkington u. H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 41, 184 [1945].

¹⁴⁾ F. Pristera, Appl. Spectroscopy 6, 29 [1952]; (Chem. Abstr. 46, 6987b [1952]).

¹⁵⁾ L. W. Morrison, J. Sci. Instruments 29, 233 [1952].

Vollständig durchlässig sind bei 0,1 mm Schichtdicke von 15 bis 25 μ : Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen, n-Hexan, n-Heptan, Methylcyclopentan, trans-Decalin, Acetonitril, Paraffinöl.

Durchlässig

15 bis 20 μ : Dibenzyläther, Chlorbenzol.

15,5 bis 25 μ : Benzol.

16 bis 25 μ : Dichlormethan und die n-Alkylchloride von Amyl- bis Octyl-.

17 bis 25 μ : Methylacetat, Äthylacetat, Dioxan, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, 1,1-Dichloräthan.

15 bis 25 μ :

mit Ausnahme der angegebenen Absorptionsbereiche:

Aceton (18–20 μ), Diäthylketon (15,5–16,5 μ), Äthylpropionat (17–18 μ), Methylchloroform (18,5–20 μ), cis- und trans-symm. Dichloräthylen (17–18,5 μ), Cyclohexan (18,5 bis 19,5 μ), Pyridin (16,5–17,5 μ), Citral (16–17,5 μ).

Durchaus undurchlässig sind in diesem Bereich: Methanol, Äthanol, 2-Propanol, Cyclohexanol, Propylenglykol, Diacetonalkohol, Anilin, Formamid.

Die Durchlässigkeiten von 12 Lösungsmitteln, die in der zur Spektralphotometrie erforderlichen Reinheit bei Eastman Organic Chemicals Dpt., Distillation Products Industries, Division of Eastman Kodak Comp. (Rochester 3, New York, USA) käuflich sind, beschreiben D. H. Anderson und D. W. Stewart in der Hauszeitschrift dieser Gesellschaft¹⁶⁾.

Die Empfindlichkeit der spektroskopischen Methoden gegen Verunreinigungen von Lösungsmitteln wurde mehrfach zur Reinheitsprüfung derselben ausgenutzt. So z. B. kontrolliert H. Hoyer¹⁷⁾ infrarot-spektrographisch in Durchflußküvetten den Durchbruch von Benzol durch eine Adsorptionssäule mit Silicagel bei der Reinigung von Cyclohexan. R. Mecke und K. Rosswog¹⁸⁾ haben die Reinheit von Benzol, R. Mecke und F. Oswald¹⁹⁾ sowie E. Greinacher und F. Oswald²⁰⁾ die von Tetrachlorkohlenstoff infrarot-spektroskopisch geprüft.

Eingeg. am 1. Juni 1955 [A 661]

¹⁶⁾ D. H. Anderson u. D. W. Stewart, Organic Chemical Bulletin 24, 4 [1952].

¹⁷⁾ H. Hoyer, Kolloid-Z. 127, 166 [1952].

¹⁸⁾ R. Mecke u. K. Rosswog, diese Ztschr. 66, 75 [1954].

¹⁹⁾ R. Mecke u. F. Oswald, Spectrochim. Acta 4, 348 [1951].

²⁰⁾ E. Greinacher u. F. Oswald, diese Ztschr. 65, 291 [1953].

Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln

Von Dipl.-Chem. GÜNTHER WOHLLEBEN

Aus dem Chemischen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Eine einfache und zeitsparende Methode zum Wasserfreimachen organischer Lösungsmittel durch Filtration über Aluminiumoxyd der Aktivität I wird beschrieben. Die verbleibenden minimalen Restmengen Wasser werden angegeben.

Bei den neueren Methoden der analytischen und präparativen Chemie spielt der Wassergehalt organischer Lösungsmittel eine wesentliche Rolle.

Zur Trocknung von Lösungsmitteln sind eine Vielzahl von Verfahren beschrieben worden. Viele der Arbeitsweisen sind jedoch sehr zeitraubend. Nun ist seit langem das gute Adsorptionsvermögen aktivierter Aluminiumoxyde gegenüber Wasser bekannt; die hierfür angegebenen Daten sind aber fast ausschließlich für die Trocknung von Gasen und feuchter Luft ermittelt worden¹⁾. Für die Rei-

nigung von Lösungsmitteln an Tonerde sind einige qualitative Angaben vorhanden, so z. B. die Entfernung von Peroxyden, Aldehyden und Säuren aus Äther^{2, 3, 4, 5)}, die vom Wassergehalt abhängig ist, von freien Säuren aus Chloroform⁶⁾ und von Wasser aus Benzol⁷⁾. Derr und Willmore untersuchten erstmalig die quantitativen Verhält-

¹⁾ M. Fichter, Pharmac. Acta Helv. 13, 123 [1938].

²⁾ W. Dasler u. C. D. Bauer, Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 18, 52 [1946].

³⁾ Chromatographische Versuche mit Aluminiumoxyden, Woelm-Mittg. A.L. 7, S. 3, Eschwege 1954.

⁴⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl) 8, 73, 4. Aufl. 1952.

⁵⁾ H. H. Strain: Chromatographic Adsorption Analysis, S. 69. New York 1947.

⁶⁾ E. B. Andrews u. J. H. Harwood, Export Rev. 13, 37 [1953].

¹⁾ J. D'Ans u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl. 1949, S. 1503.

nisse bei der Trocknung organischer Lösungsmittel, wobei sie u. a. darauf hinwiesen, daß die Aufnahmefähigkeit von Tonerde für Wasser auch von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist⁹⁾. Auch wird Wasser, das chemisch in Form von Hydraten (z. B. bei Pyridin) gebunden ist, schlechter adsorbiert als gelöstes Wasser.

Es erschien uns lohnend, die chromatographische Säulenmethode zur Gewinnung wasserarmer Lösungsmittel zu überprüfen und das Verfahren für häufig benutzte Solventen zu beschreiben und die Restgehalte an Wasser anzugeben.

In ein einfaches Adsorptionsrohr aus Glas, dessen unteres zur Spitze ausgezogenes Ende mit etwas Watte verstopft ist, wird Aluminiumoxyd Woelm der Aktivität I trocken eingefüllt und durch leichtes Klopfen mit einem Spatel etwas verdichtet. Das obere, zur Kugel aufgeblasene Ende des Rohres dient als Vorratsbehälter, in den jedesmal vor Trockenlaufen der Säule Lösungsmittel nachgegeben wird. Dieses tropft – ohne Anwendung von Unter- oder Überdruck – in eine möglichst enghalsige Flasche, in die das untere Säulenende etwas hineinragt. Das erste Filtrat wird verworfen und die in Tabelle 1 angegebene Fraktion mit dem minimalen Wassergehalt aufgefangen. Bezüglich der anzuwendenden Art und Menge des Adsorbens, des Säulendurchmessers usw. sei auf Tabelle 1 verwiesen. Die dort aufgeführte Zeit ist gerechnet von Beginn der Aufgabe des Lösungsmittels auf die Säule bis zum Ende der angegebenen Fraktion mit dem minimalen Wassergehalt.

Nach der elutropen Reihe der Lösungsmittel bei der Säulenchromatographie für Aluminiumoxyd konnte eine Trennung des Gemischs Lösungsmittel-Wasser erwartet werden, weshalb wir häufig verwendete Lösungsmittel verschiedener Stoffklassen dieser Prüfung unterzogen. Um die Leistungsfähigkeit der Methode zu zeigen, verwendeten wir wassergesättigte Lösungsmittel, und zwar Essigester, Äther, Benzol und Chloroform. Weiter wurde Aceton mit 0,27% Wasser als Handelspräparat in gleicher Weise geprüft. Da die Lösungsmittel in ihrem wassergesättigten Zustand sehr verschiedene Wassermengen enthalten, mußte die verwendete Aluminiumoxyd-Menge entsprechend variiert werden, um eine Laborzwecken genügende Ausbeute zu erzielen. Im allgemeinen wurde basisches Aluminiumoxyd Woelm benutzt. Da aber bei Aceton hierbei Diacetonalkohol⁹⁾ und bei Essigester Acetaldehyd¹⁰⁾ gebildet werden, wurde für diese beiden Lösungsmittel alkalifreies Oxyd verwendet. Stets aber mußten die Aluminiumoxyde in der höchsten Aktivitätsstufe I (Handelsform) angewendet werden, da sie sonst kein oder nur minimale Mengen Wasser adsorbierten¹¹⁾.

Lösungsmittel	Wassergeh. %	Filtration über Al ₂ O ₃ Woelm Akt. I			Restwasser			Bild
		g	Art	Säulendurchmesser mm	%	In Fraktion ml	In h	
Aceton	0,27	100	alkalifrei	22	0,08	50– 250	1,3	2
Äther, wassergesättigt	1,28	100	basisch	22	0,01	200– 600	2,0	2
Benzol, wassergesättigt	0,07	25	basisch	15	0,004	100–2500	34,0	1
Chloroform, wassergesättigt	0,09	25	basisch	15	0,005	50– 800	7,2	1
Essigester, wassergesättigt	3,25	250	alkalifrei	37	0,01	150– 350	0,8	3

Tabelle 1

Ursprünglicher und nach Filtration über Aluminiumoxyd Woelm Akt. I erzielter Wassergehalt verschiedener Lösungsmittel

Bei der Filtration der wasserhaltigen Lösungsmittel werden die Oxyde langsam desaktiviert, und zwar umso schneller, je wasserreicher das betreffende Lösungsmittel ist. Da die Wasseradsorption oben in der Säule beginnt, wird das

⁹⁾ R. B. Derr u. C. B. Willmore, Ind. Engng. Chem. 31, 866 [1939].
¹⁰⁾ G. Hesse, F. Reicheneder u. H. Eysenbach, Liebigs Ann. Chem. 537, 67 [1938].

¹¹⁾ R. Meier u. E. Kiefer, diese Ztschr. 65, 320 [1953].

¹²⁾ Vgl. G. Hesse, I. Daniel u. G. Wohlleben, diese Ztschr. 64, 103 [1952].

Oxyd voll ausgenutzt, und schließlich bricht bei einer bestimmten Sättigungsgrenze das wasserhaltige Lösungsmittel durch.

Der Wassergehalt der ursprünglichen Lösungsmittel und der einzelnen Fraktionen des Filtrats wurde nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt¹²⁾. Hierbei wurde stets Methanol als Lösungsmittel angewendet mit Ausnahme von Aceton, wo Pyridin benutzt wurde.

Unsere Versuche zeigen, daß die oben angeführten Überlegungen weitgehend zutreffen. Aus Tabelle 1 sind die

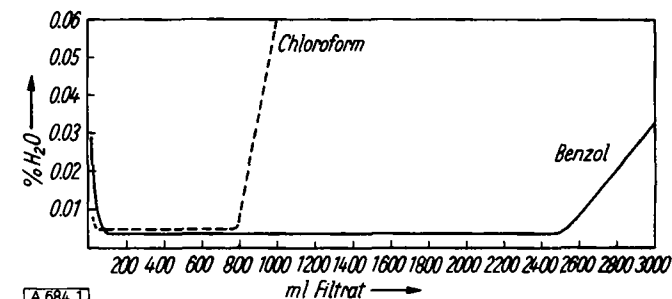


Bild 1
Trocknung von Chloroform und Benzol an Aluminiumoxyd Woelm, basisch Akt. I

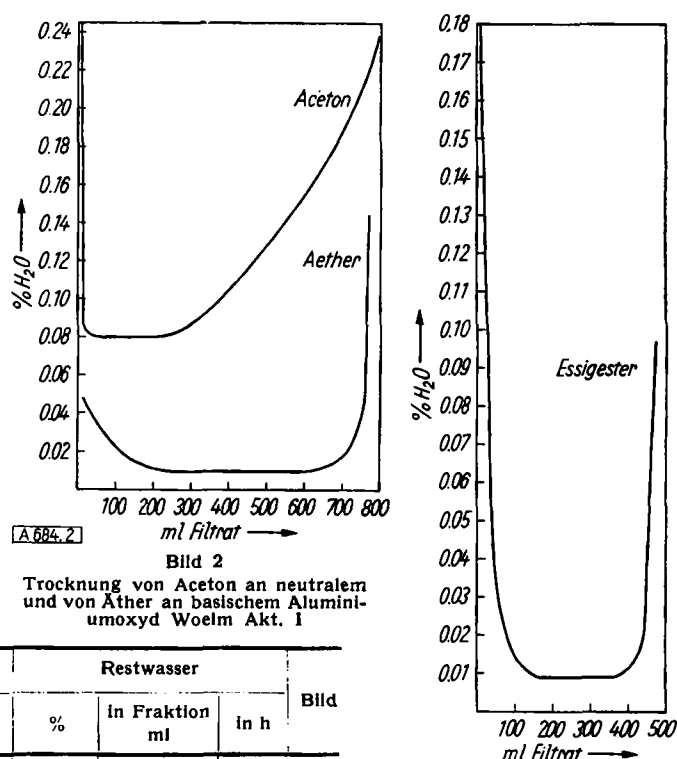


Bild 2
Trocknung von Aceton an neutralem und von Äther an basischem Aluminiumoxyd Woelm Akt. I

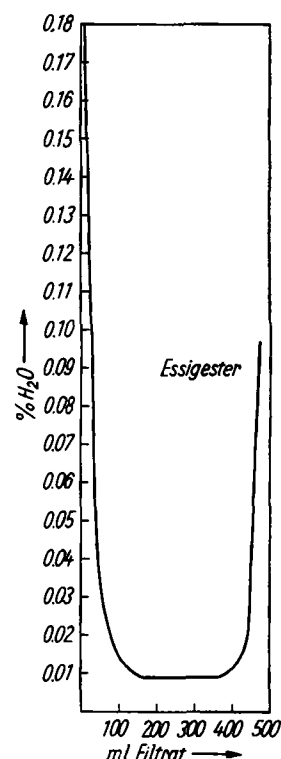


Bild 3
Trocknung von Essigester an Aluminiumoxyd Woelm, alkalifrei Akt. I

für die einzelnen Lösungsmittel verwendeten Mengen Aluminiumoxyd, der Säulendurchmesser, der ursprüngliche und der restliche Wassergehalt zu entnehmen. Aus den Bildern 1–3 ist der Verlauf des Wassergehaltes in den einzelnen Fraktionen ersichtlich. Dieser liegt in den ersten Filtraten noch relativ hoch, bei Aceton in der Fraktion von 0–10 ml mit 0,37% sogar über dem Ausgangsgehalt. Es empfiehlt sich daher, die ersten Fraktionen zu verwerfen und nur die in Tabelle 1 aufgeführte Fraktion mit dem

¹³⁾ E. Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Monographie zu Angew. Chem. und Chem.-Ing.-Techn. Nr. 65. Weinheim 1954.

niedrigsten Wassergehalt zu sammeln. Wenn es nicht auf den extrem niedrigen Gehalt an Wasser ankommt, dann kann auch eine entsprechend größere Fraktion genommen werden. Zu deren Auswahl dienen die Bilder 1–3. Deutlich ist aus diesen das Durchbrechen der wasserreicheren Fraktion durch die Säule ersichtlich.

Selbstverständlich kann bei Lösungsmitteln, die weniger als das in Tabelle 1 für wassergesättigte Lösungsmittel aufgeführte Wasser enthalten, eine entsprechend größere Menge durch die angegebene Säule im Wassergehalt erniedrigt werden.

Eine Regenerierung des verwendeten Oxyds ist nicht zu empfehlen, da bei den hierfür optimalen Bedingungen nicht alle durch die adsorptive Filtration festgehaltenen, z. T. unbekannten Spurenverunreinigungen entfernt und so in einen neuen Versuch hineingeschleppt werden. Auch läßt hierdurch die Adsorptionsfähigkeit langsam nach⁸⁾. Der Vorteil der beschriebenen Methode tritt klar hervor, wenn man die Zeitersparnis z. B. für Äther betrachtet. Nach Gattermann-Wieland¹³⁾ wird zur Erzielung von absolutem Äther der käufliche Äther zunächst 1–2 Wochen über Calciumchlorid vorgetrocknet und danach mit Natrium behandelt. Nach unseren Erfahrungen hat ein so

vorgetrockneter Äther noch etwa 0,03–0,05% Wasser, während nach Tabelle 1 aus wassergesättigtem Äther in 2 h ca. 400 ml Äther mit nur 0,01% Wasser zu gewinnen sind. Dieser Restgehalt liegt sehr nahe an dem mit 0,00% von Eberius angegebenen Wassergehalt von Natrium-getrocknetem Äther¹²⁾. Äther, pro analysi, wasserfrei, wird im Handel mit einer oberen Grenze von 0,20% Wasser angeboten.

Wenn man die in dieser Arbeit besprochenen Lösungsmittel in die Ordnung der eluotropen Reihe bringt, nämlich in die Folge Benzol, Chloroform, Äther, Essigester, Aceton, dann ergibt sich eindeutig, daß die verbliebenen Wassergehalte dieser Reihe entsprechen, d. h. die am Beginn der Lösungsmittelreihe stehenden Glieder können an aktivem Aluminiumoxyd intensiver von Wasser befreit werden als die nachfolgenden.

Unsere Versuche, Alkohole in gleicher Weise zu entwässern, obwohl dies bereits nach der Lösungsmittelreihe fraglich erschien, führten nicht zu einem positiven Ergebnis. Nur bei schwach wasserhaltigem Alkohol sind die ersten Filtrate in geringem Umfang wasserärmer, doch bricht die wasserführende Fraktion sehr schnell durch. Bei absolutem Alkohol des Handels und bei Methanol war eine Erniedrigung des Wassergehaltes nicht zu erreichen.

Eingeg. am 12. September 1955 [A 684]

Polarographische Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln

2. Teil: Elektrochemischer Beitrag zur Tautomerie und Strukturaufklärung organischer Verbindungen*)

Von Dr. F. von STURM und Dozent Dr. W. HANS

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Derivate des 1,2,4-Thiodiazols und des 2-Aminobenzthiazols, bei denen Tautomerie durch Substitution des H-Atoms unmöglich ist, wurden polarographisch untersucht. Vergleichende Aufnahmen ergaben für 5-Amino-3-methyl-1,2,4-thiodiazol, 5-Amino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol, 5-Methylamino-3-phenyl-1,2,4-thiodiazol und 2-Amino-benzthiazol, bei denen formal eine Enamin-Ketimid-Tautomerie möglich ist, Vorliegen der Enamin-Form. Entspr. wurden die Strukturformeln der bei der Methylierung von 1,2,4-Thiodiazol-Derivaten entstehenden Verbindungen ermittelt. Bei 2-Imino-benzthiazolo-(2,3-b)-1,2,4-thiodiazolin und N-Rhodan-2-imino-benzthiazolo-(2,3-b)-1,2,4-thiodiazolin konnte die cyclische Struktur festgelegt werden. Am Beispiel der genannten Verbindungsgruppe wird gezeigt, wie die polarographische Methode auf die Untersuchung tautomerer Gleichgewichte und der Strukturen organischer Verbindungen anzuwenden ist.

Zahlreiche Arbeiten über die polarographischen Untersuchungen organischer Verbindungen sind veröffentlicht worden¹⁾. Zumeist behandeln sie quantitative Bestimmungen reduzierbarer bzw. oxydierbarer Verbindungen. Mehrere Untersuchungen befassen sich mit der Aufklärung von Reduktionsmechanismen²⁾. In verhältnismäßig wenigen Arbeiten jedoch werden Beziehungen zwischen Struktur und elektrochemischem Verhalten mit dem Ziel eines elektrochemischen Beitrages zur Strukturuntersuchung behandelt. Eine systematische Behandlung auf breiter experimenteller Grundlage fehlt bisher.

Hier sei am Beispiel der Substitutionsprodukte des 1,2,4-Thiodiazols und des 2-Amino-benzthiazols³⁾ geprüft, welche Beziehungen zwischen dem polarographischen Verhalten und der Konstitution der Verbindungen bestehen. Aus dem polarographischen Verhalten sollen dann umgekehrt wieder Rückschlüsse auf die Konstitution gezogen werden. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, das Ergebnis der chemischen Strukturuntersuchung zu bestätigen, bzw. Verbindungen mit unbekannter Struktur aufzuklären. Weiterhin soll geprüft werden, ob man auf Grund polarographischer Untersuchungen Aussagen über die Ketimid-Enamin-Tautomerie machen kann, da viele der untersuchten Verbindungen formal tautomer sind. Die

*) 1. Teil: diese Ztschr. 65, 393 [1953].

1) Z. B. M. von Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin 1950; I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane: Polarography, New York 1952; H. J. Gardner u. L. E. Lyons, Rev. pure appl. Chem. 3, 134 [1953]; P. Zuman, Chem. Listy 48, 94 [1954]; M. von Stackelberg, „Polarographie organischer Stoffe“ in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band III, Teil 2.

2) Vgl. die unter 1) zitierten Arbeiten.

3) Sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen sind von J. Goerdeler und Mitarbeitern (Chem. Ber. 87, 57, 68 [1954]; Dissertation A. Huppertz, Bonn 1953; Dissertation J. Tuppak Bonn 1954) zum erstenmal synthetisiert und untersucht worden.