

50 °C in der angegebenen Athanol-Menge gelöst werden. Während des Lösevorganges wird getrennt davon CrO_3 mit der Phosphorsäure in Aceton gemischt und dann unter Rühren bei 50 °C das Säuregemisch langsam in die Polyvinylbutyral-Lösung eingearbeitet; zum Schluß wird die angegebene Butanol-Menge unter Rühren langsam zugefügt.

An diesem Ansatz wurde von *Rosenbloom* die Neigung zum Gelieren untersucht; bei Einstellung des „pH-Wertes“ mit KOH auf 3,8–4 (gemessen mit einer Kombination von Glaselektrode und gesättigter Kalomelektrode) tritt, wie wir ebenfalls fanden, ein Gelieren regelmäßig ein.

c) Rezeptur nach *Carlsohn und Dunkel*¹⁹⁾

- 3,9 Gew.-Tle. Polyvinylbutyral
- 4,5 Gew.-Tle. bas. Zinkchromat
- 1,04 Gew.-Tle. Zinkweiß
- 1,06–1,58 Gew.-Tle. Phosphorsäure (85proz.)
- 2,5 Gew.-Tle. Aminoplast (6proz. Lösung)
- 0,9 Gew.-Tle. Talkum
- 0,4 Gew.-Tle. hochdisperses Siliciumdioxid
- 87,6–88,3 Gew.-Tle. Lösungsmittelgemisch (Alkohole, Ketone, Ester)

Bei dieser Vorschrift sollen die Schwierigkeiten hinsichtlich der Lagerfähigkeit durch Zugabe von Aminoplasten (z. B. Harnstoff- oder Melaminharze) und ZnO überwunden werden. Eigene Versuche über derartige Ansätze liegen nicht vor.

d) Rezeptur nach *Müller und Kreinhöfner*²⁰⁾

- 9,0 Gew.-Tle. Polyvinylbutyral (mittl. Polymerisationsgrad)
- 3,0 Gew.-Tle. Chrom(III)-phosphat
- 3,0 Gew.-Tle. Zinkgelb
- 3,0 Gew.-Tle. bas. Zinkchromat
- 1,4 Gew.-Tle. Talkum
- 0,9 Gew.-Tle. Phosphorsäure (85proz.)
- 65,0 Gew.-Tle. Isopropanol
- 10,3 Gew.-Tle. Methyläthylketon
- 3,5 Gew.-Tle. nichtmodifiziertes Phenolharz (zu 75 % in Butanol gelöst)
- 0,9 Gew.-Tle. Wasser

In dieser Vorschrift wurde die Reaktionsgeschwindigkeit u. a. dadurch herabgesetzt, daß außer dem bas. Zinkchromat noch zu gleichen Teilen stabiles Chrom(III)-phosphat und Zinkgelb (letzteres auch wegen der guten passivierenden Eigenschaften) zugegeben wurden. Durch die Verringerung des H_3PO_4 -Gehaltes auf 0,9 % wird ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung mit dem bas. Zinkchromat vermindert, außerdem aber auch die Anwendung auf Magnesium-Metall ermöglicht. Der Zusatz von Phenolharz trägt zum Stabilisieren des Systems bei der Lagerung und zum Erhöhen der Wasserfestigkeit des Filmes bei.

Schlußwort

Der „Zweitopf-Primer“ stellt ein empirisch entwickeltes, in sich gut abgestimmtes reaktionsfähiges System dar, mit dem nach den bisherigen Erfahrungen optimale Filmeigenschaften erzielt werden. Änderungen in Art und Konzentration der einzelnen Komponenten sind zwar möglich, ziehen jedoch im allgemeinen eine Verschlechterung der einen oder anderen Eigenschaft des Haftgrundes nach sich.

¹⁹⁾ DBP.-Anm. H 12839/48d vom 11. 6. 1952 der Fa. Dr. Kurt Herberts, Erfinder *H. Carlsohn* u. *E. Dunkel*.

²⁰⁾ *G. Müller* u. *R. Kreinhöfner*, unveröffentlicht.

So ist z. B. ein Ersetzen des relativ teuren Polyvinylbutyrals durch Polyvinylacetat vorgeschlagen worden, mit dem ebenfalls recht gute Haftung erzielt wird; jedoch hat sich ergeben, daß damit hergestellte Primerfilme den Polyvinylbutyral-Primerfilmen in der Isolationswirkung unterlegen sind (Bild 9)²¹⁾, was z. B. bei Unterwasseranstrichen von Schiffen ein wesentlicher Nachteil ist. Inwieweit

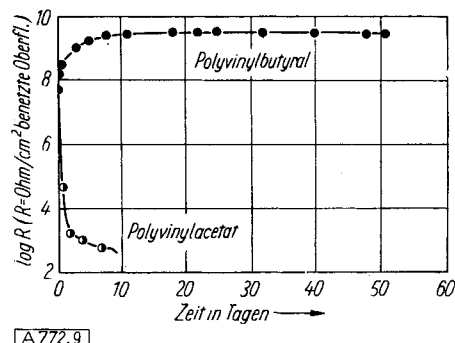


Bild 9

Elektrischer Widerstand von Haftgrundansätzen mit Polyvinylbutyral und mit Polyvinylacetat in Abhängigkeit von der Zeit (nach *Bacon, Smith und Rugg*²¹⁾)

Änderungen der Haftgrund-Eigenschaften tragbar sind, bestimmt im Einzelfalle der praktische Einsatz. Hierbei sind die Art des zu schützenden Metalles, das Auftragsverfahren (Lufttrocknung oder Einbrennen) sowie die spätere Beanspruchung des Anstrichsystems (Wasserlagerung, Innen- oder Außenanstrich) von entscheidender Bedeutung. Die „Eintopf-Primer“ dürften sich nach den heutigen Kenntnissen kaum zu der Güte und vielseitigen Verwendbarkeit entwickeln lassen wie die „Zweitopf-Primer“, können jedoch sicher für Spezialzwecke gelegentlich mit Vorteil eingesetzt werden.

Wir danken Herrn Dr. Göb für Angaben über die Herstellung von basischen Zinkchromaten und für ein Zinktetrahydroxychromat sowie Herrn Dr. Kehler für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Eingegangen am 26. März 1956 [A 772]

²¹⁾ *R. C. Bacon, J. J. Smith u. F. M. Rugg*, Ind. Engng. Chem. 40, 161 [1948].

²²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Veröffentlichung von *J. Kruger u. M. C. Bloom* (Ind. Engng. Chem. 48, 1354 [1956]) werden durch IR- bzw. Kernresonanzuntersuchungen unserer Befunde über das Fehlen einer tiefgreifenden Veränderung des Polyvinylbutyrals im Wash-Primer, insbesondere auch das Ausbleiben einer Komplexbildung mit Cr(III) , gestützt. Darüberhinaus werden durch Röntgenstrahlen- und Elektronenbeugungsversuche kristallines tertiäres Zinkphosphat-tetrahydrat und Eisenoxyde nach Einwirkung des Haftgrundes auf Eisenoberflächen festgestellt.

Entfernung von Alkohol aus Chloroform

Von Dipl.-Chem. G. WOHLLEBEN

Aus dem Chemischen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Für die Herstellung stabilisatorfreien Chloroforms wird eine neue Methode beschrieben, die auf adsorptiver Filtration an hochaktivem Aluminiumoxyd beruht und sich schnell und bequem anwenden läßt. Das Verfahren soll aber stets erst unmittelbar vor der Verwendung des Chloroforms angewandt werden.

Wir berichteten kürzlich über eine schnelle Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln durch Filtration über hochaktives Aluminiumoxyd¹⁾. Da weniger der geringe Wasser- als der Alkohol-Gehalt des Chloroforms bei chromatographischen Arbeiten stört, untersuchen wir nun die Adsorption des Stabilisierungsalkohols an

aktivem Aluminiumoxyd, um auf diesem Wege bei plötzlich auftretendem Bedarf schnell alkoholfreies Chloroform zu erhalten. Dies ist auch für die Anwendung von Reinstchloroform als selektives Lösungsmittel oder in der IR-Spektroskopie von Bedeutung.

Eine gut reproduzierbare Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkohols in Chloroform bot sich uns in

¹⁾ *G. Wohlleben*, diese Ztschr. 67, 741 [1955].

der Modifizierung der Wasserbestimmung mit *Karl-Fischer-Lösung* nach *Bryant, Mitchell und Smith*²⁾. Hierbei wird nach Veresterung des Alkohols mit Eisessig in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator das freigewordene Wasser titriert. Der ursprünglich vorhandene Wassergehalt wird wie üblich bestimmt und ebenso wie der Titrationswert einer Blindprobe abgezogen.

Bei Versuchen an Handelschloroform DAB 6 mit 0,92% Alkohol und 0,04% Wasser an einer kleinen Aluminiumoxyd-Säule, wie wir sie bereits zur Entwässerung des Chloroforms benutzt haben, zeigte sich der Alkohol-Durchbruch bereits bei 60 ml, d. h. vor dem Wasser-Durchbruch und in einer praktischen Zwecken ungenügenden Ausbeute.

Wir verwendeten daher eine Säule mit 37 mm Ø und 250 g Aluminiumoxyd (Woelm basisch, Akt. I). Filtriert wurde genauso wie bei der Entwässerung organischer Lösungsmittel mit Aluminiumoxyd.

Beim Sammeln von Fraktionen zu 50 ml erwiesen sich die ersten Fraktionen im Alkohol-Gehalt höher als in den nachfolgenden, so wie dies auch für Wasser bei der Entwässerung mit Aluminiumoxyd der Fall ist. Wir arbeiteten mit einer Schnellfiltration, d. h. einer ungehinderten

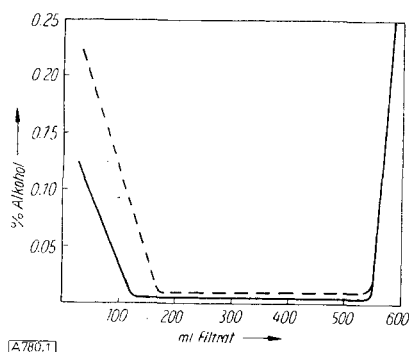


Bild 1.

Alkohol-Entfernung aus Handelschloroform durch Filtration über Aluminiumoxyd (Woelm basisch Akt. I) — langsame Filtration, ---- schnelle Filtration

²⁾ W. M. D. Bryant, J. Mitchell jr. u. D. M. Smith, J. Amer. chem. Soc. 62, 1 [1940].

Abtropfmöglichkeit (0,7 h für 550 ml) und auch mit einer durch Zwischenschalten eines Glashahns gedrosselten Filtriergeschwindigkeit (6,5 h für 550 ml). Der Unterschied zwischen diesen beiden Arten ist gering und bezieht sich vor allem auf die Anfangsfraktionen, wie aus Bild 1 ersichtlich ist; der Alkohol-Durchbruch liegt bei beiden Arten bei etwa 550 ml. Bei langsamer Filtration kann an der o. a. Säule eine Chloroform-Fraktion von 150–500 ml mit maximal 0,005% Alkohol aufgefangen werden. Für viele Fälle wird aber auch eine Schnellfiltration mit der Fraktion 200–500 ml und maximal 0,01% Alkohol genügen.

Die minimalen in Chloroform löslichen Mengen an Wasser werden bei diesem Verfahren gleichzeitig entfernt, und über die alkoholfrei gemachte Chloroform-Menge hinaus wird das mehrfache wasserfrei gewonnen. Auch evtl. vorhandene Spuren freier Säure werden so entfernt³⁾. — Bei den früheren Versuchen zum Wasserfreimachen war ein Chloroform mit 0,67% Alkohol benutzt worden. — Größere Mengen können alkoholfrei gemacht werden, wenn man ein mit Wasser ausgeschütteltes Chloroform verwendet, wobei die geringe Wasseraufnahme praktisch keine Rolle spielt. So konnte an der o. a. Säule bei einem mit Wasser (2:1) zweimal 2 h ausgeschüttelten Chloroform über 1 l alkoholfrei gemacht werden. Eintägiges Stehenlassen über $\frac{1}{20}$ des Gewichts an Calciumchlorid ergab dagegen nur eine praktisch nicht ins Gewicht fallende Alkohol-Entfernung.

Mit dem beschriebenen Verfahren werden umständliche Reinigungsmethoden (z. B. Ausschütteln mit Wasser oder konz. Schwefelsäure und Sodafällung, Trocknen mit Chlorcalcium oder Pottasche) umgangen. Außerdem wird eine Destillation vermieden, die kaum ohne Autoxydation stattfinden dürfte. Dies ist ein Hauptvorteil des Verfahrens. — Eine Vorratshaltung stabilisatorfreien Chloroforms sollte allerdings unbedingt unterbleiben. Die neue Methode ist so einfach, daß sie jederzeit auch die Herstellung kleiner Mengen direkt vor der Verwendung erlaubt.

Eingegangen am 29. Oktober 1956 [A 780]

³⁾ H. H. Strain: Chromatographic Adsorption Analysis, New York 1947, S. 69.

Zuschriften

Zur Reaktion des Benzol-diazonium-Ions mit Azid Nachweis des Phenyl-pentazols als Zwischenstufe*)

Von Dr. I. UGI und Prof. Dr. R. HUISGEN

Institut für Organische Chemie der Universität München

Prof. Dr. K. CLUSIUS und M. VECCHI,

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

1.) Sowohl Versuche mit ^{15}N -Markierung als auch die Kinetik der Reaktion des Benzol-diazonium-chlorids mit Alkali-azid deuten auf eine Reaktionsverzweigung; Phenylazid und Stickstoff sind die praktisch quantitativ erhaltenen Produkte beider Reaktionswege.

Bei einem der Isotopenversuche von K. Clusius und H. Hürzeler¹⁾ gab endständig ^{15}N -markiertes Benzol-diazonium-Ion mit Azid-Anion in Wasser ein Phenylazid, das 83% der Markierung am mittleren Stickstoff aufwies, und N_2 mit 17% des eingeführten ^{15}N . R. Huisgen und I. Ugi²⁾ konnten bei der volumetrischen Verfolgung der Stickstoff-Entwicklung zwei deutlich unterscheidbare Stufen erster Reaktionsordnung erkennen; die RG-Konstante der „primären“ Stickstoff-Entbindung war um mehr als 4 Zehnerpotenzen größer als die der „sekundären“. Die beiden Reaktionswege wurden in Wasser im Verhältnis 65:35% beschriftet.

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

¹⁾ Helv. chim. Acta 37, 798 [1954].

²⁾ Diese Ztschr. 68, 705 [1956].

Auf Grund dieser Zahlenbeziehung wurde das Phenyl-pentazol von der Münchener Arbeitsgruppe als Zwischenstufe postuliert²⁾ und sein Zerfall für das Auftreten von ^{15}N im molekularen Stickstoff sowie für den kinetischen „Sekundär-Stickstoff“ verantwortlich gemacht. Auch im Zürcher Laboratorium diskutierte man zu dieser Zeit bereits den Pentazol-Abkömmling als für die Nebenreaktion maßgebende Zwischenstufe³⁾. Die folgenden Versuche bieten eine starke Stütze für diese Annahme.

2.) Reines kristallisiertes Benzol-diazonium-chlorid, im endständigen Stickstoff mit 2,68% ^{15}N markiert, wurde in Methylglykol bei -25°C in der Hochvakuum-Apparatur mit Lithiumazid im gleichen Solvens umgesetzt. Im -25°C -Bad war die Entwicklung des „Primär-Stickstoffs“ aus der energisch gerührten Lösung nach 7 min abgeschlossen; das in der Bürette über Quecksilber aufgefangene Gas wurde in Ampullen abgeschmolzen. Nach Entgasen der Reaktionslösung an der Hochvakuumpumpe wurde bei $0-10^\circ\text{C}$ der „Sekundär-Stickstoff“ entsprechend gesammelt und abgefüllt. Anschließend reduzierten wir das gebildete Phenylazid mit alkalischer Arsenit-Lösung⁴⁾ und fingen den freigesetzten Stickstoff ebenfalls getrennt auf. Vorversuche hatten ergeben, daß sich der Gesamtumsatz in Methylglykol im Verhältnis 74:26% auf die beiden Simultanreaktionen verteilt. Die Isotopenanalyse wurde bandenspektroskopisch als Doppelbestimmung zweier unabhängiger Versuche ausgeführt.

³⁾ K. Clusius u. M. Vecchi, Helv. chim. Acta 39, 1469 [1956]; mitgeteilt im Institutskolloquium, Zürich 15. 12. 1955.

⁴⁾ Diese quantitative Reduktion zu Amin + N_2 ist den früheren Methoden der Azid-Analyse erheblich überlegen (I. Ugi).