

Dielektrische Wasserbestimmung in Pyridin-Basen unter Verwendung von Molekularsieben zur Differenztrocknung

Von Dipl.-Chem. F. OEHME

Institut zur Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden, Weilheim/Obb.

Die Dielektrizitätskonstante wasserhaltiger Pyridinbasen steigt bei kleinem Wassergehalt linear mit der H_2O -Konzentration. Bei binären Gemischen von Pyridinbasen hängt der Steigungsparameter von der Zusammensetzung ab. Durch Messung der Dielektrizitätskonstanten der feuchten und der mit einem Molekularsieb getrockneten Probe läßt sich der Wassergehalt rasch und ohne Chemikalien-Verbrauch bestimmen.

Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Pyridin und seinen Homologen vom Wassergehalt

Pyridin und seine Homologen sind durch eine im Vergleich zu Wasser ($\epsilon_{20^\circ} = 80,3$) relativ niedrige Dielektrizitätskonstante (DK) ausgezeichnet:

Substanz	ϵ_{20°	Substanz	ϵ_{20°
Pyridin	12,3 ²⁾ 12,56 13,22 ³⁾	α -iso-Propylpyridin	7,68
α -Picolin	9,46 10,05 ⁴⁾ 9,82 ⁵⁾	$\alpha\beta$ -Methyläthylpyridin	7,95
β -Picolin	10,71	$\alpha\alpha'$ -Lutidin	7,23
α -Äthylpyridin	8,56	sym. Trimethylpyridin	6,64
α -Conyrlin	7,36		

Tabelle 1. DK von Pyridinbasen¹⁾

Bei Pyridin treten erhebliche Unterschiede in den Ergebnissen verschiedener Bearbeiter auf. Die von unseren Messungen abweichenden niedrigen Werte können vielleicht durch einen Gehalt an Homologen erklärt werden, welche die DK herabsetzen. Wir haben „Pyridin, für Chromatographie“ der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet. Vor der DK-Messung bzw. einem späteren Wasserzusatz wurde die Substanz durch Filtration über eine Säule des Linde-Molekularsiebes Type 4 A scharf getrocknet. Dasselbe gilt für das von uns untersuchte Picolin („Picolin, für Chromatographie“ von E. Merck).

Zur Wasserbestimmung muß die Mischungsformel $\epsilon_{12} = f(H_2O)$ ermittelt werden. Die DK binärer Mischungen setzt sich nur selten additiv aus den DK-Beiträgen der Komponenten zusammen^{5,6)}. Folglich kann auch die lineare Silbersteinsche Mischungsformel (1)

$$(1) \quad \epsilon_{12} = \epsilon_1 p_1 + \epsilon_2 p_2$$

ϵ_1, ϵ_2 = DK der Komponenten
 ϵ_{12} = DK der Mischung

$$p_1, p_2 = \text{Gewichtsanteil der Komponenten } (p_1 + p_2 = 1)$$

nur für Näherungsrechnungen herangezogen werden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Pyridin						
Wassergehalt	0	1	2	3	4	5 Gew.-%
ϵ_{12} gemessen	13,22	14,25	15,17	16,15	17,10	18,05
berechnet	—	13,92	14,59	15,22	15,91	16,58

α -Picolin						
Wassergehalt	0	1	2	3	4	5 Gew.-%
ϵ_{12} gemessen	9,82	10,88	11,89	12,92	13,95	14,93
berechnet	—	10,52	11,22	11,92	12,63	13,32

Tabelle 2. Gemessene und nach Gl. (1) berechnete DK-Werte von Pyridin- bzw. α -Picolin-Gemischen mit Wasser

¹⁾ R. Ladenburg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 815 [1901].

²⁾ A. A. Maryott u. E. R. Smith: Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards, Circular 514 [1951].

³⁾ Eigene Messungen (Meßfrequenz 1,8 MHz).

⁴⁾ G. Ebert, Z. analyt. Chem. 140, 161 [1953].

⁵⁾ F. Oehme, diese Ztschr. 68, 457 [1956].

⁶⁾ F. Oehme: Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. Verlag Chemie, Weinheim 1958.

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Werte zeigt, daß die DK im Bereich von 0–5% zwar linear, aber steiler ansteigt als nach Gl. (1). Aus Abbildung 1 geht

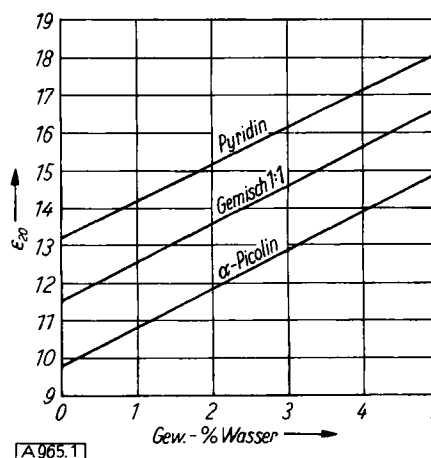


Abb. 1. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20^\circ C}$ von Pyridin und α -Picolin vom Wassergehalt

weiter hervor, daß eine Wasserbestimmung in Gemischen von Pyridinbasen an Hand einer DK-Messung allein nicht möglich ist. Die einzelnen Geraden der Mischungsformel $\epsilon_{12} = f(H_2O)$ sind parallel verschoben und weisen entsprechend den DK-Unterschieden der reinen Komponenten bzw. der wasserfreien Mischungen ganz verschiedene Ausgangspunkte auf. Die Tatsache, daß die Mischungsformel linear ist, kann jedoch nach einer Differenz-Meßtechnik in sehr einfacher Weise zur DK-metrischen Wasserbestimmung herangezogen werden.

Man geht von der Überlegung aus, daß die Dielektrizitätskonstante ϵ_{12} einer Mischung einer Pyridinbase mit der DK ϵ_1 und einem Wassergehalt von w_2 Gewichtsprozent nach der Beziehung

$$(2) \quad \epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha w_2$$

errechnet werden kann. Der Parameter α stellt dabei die Steigung der Geraden (vgl. Abb. 1) dar.

Für die drei von uns näher untersuchten Systeme wurden folgende Werte gefunden:

Substanz	Pyridin	α -Picolin	Gemisch 1:1
Steigungsparameter α	0,97	1,07	1,02

Tabelle 3. Steigungsparameter α der Mischungsformel $\epsilon_{12} = f(H_2O)$ für verschiedene Pyridinbasen

Der Parameter α ist also vom System selbst noch abhängig und kennzeichnet im wesentlichen die Art der

„Wasserbindung“, d. h. die zwischenmolekulare Wechselwirkung. Bei chemisch ähnlichen Substanzen und fehlender Neigung zur Wasserstoffbrückenbindung hängt α von der DK ab. Wie Abb. 2 zeigt, ist die Funktion $\alpha = f(\epsilon_1)$ wieder linear.

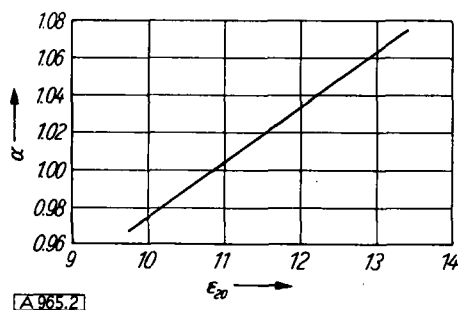


Abb. 2
Abhängigkeit des Parameters α von der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{20}^{\circ}\text{C}$

Damit ergibt sich durch DK-Messung der wasserhaltigen und anschließend der getrockneten Substanz eine einfache Möglichkeit zur Wasserbestimmung in Pyridin und Picolin bzw. in Gemischen beider.

Entsprechende Versuche wurden von uns bereits vor längerer Zeit durchgeführt⁷⁾. Zur Trocknung diente damals gepulvertes Calciumcarbid. Die Notwendigkeit, die Trocknung auf dem Glycerinbad vornehmen und anschließend filtrieren zu müssen, machte die Arbeitstechnik verhältnismäßig unbequem. Die Anwendung von Linde-Molekularsieben zur selektiven Trocknung bedeutet eine wesentliche Vereinfachung. Die zusätzliche Einführung eines Steigungsparameters der Mischungsfunktion gestaltet die Auswertung exakter.

⁷⁾ F. Oehme u. S. Wolf, Chem. Techn. 2, 216 [1950].

⁸⁾ Hersteller: Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.

DK-metrische Wasserbestimmungen in Pyridin und Homologen

Erforderliche Geräte: DK-Meter, z. B. Type DK 03⁸⁾ (oder entsprechendes Gerät), Meßzelle, Type MFL 2/s (DK-Bereich $\epsilon = 7-21$), Chromatographier-Säule, Linde-Molekularsieb, Type 4 A⁸⁾.

Die zu analysierende Probe wird in die Meßzelle des DK-Meters gefüllt und nach kurzem Temperieren die DK gemessen ($= \epsilon_{12}$). Anschließend gibt man die Probe auf eine Säule mit Linde-Molekularsieb Type 4 A (40 g Molekularsieb für 50 ml Probe) und sorgt durch dreimaliges Kippen für das Entweichen von Luftschläuchen und für innige Benetzung. Nach 5 min wird nochmals geschüttelt, nach weiteren 5 min die getrocknete Probe langsam von der Säule abgezogen und ihre DK bestimmt ($= \epsilon_1$).

Der Wassergehalt liegt bei Einhaltung dieser Trocknungsvorschrift unter 0,05 Gew.-%.

Bei frisch bezogenen Molekularsieben ist das Eluat mitunter durch auswaschbare Substanzen des Molekularsiebes verunreinigt. Die Trübung verfälscht die DK-Messung, daher sollten die Siebe vor der ersten Benutzung mit Benzol oder Methanol ausgeschwemmt und bei 300–350 °C durch Ausheizen wieder aktiviert werden.

Mittels der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 der trockenen Probe entnimmt man aus dem Diagramm Abb. 2 den Parameter α und berechnet den Wassergehalt der Probe aus Gleichung (2).

Die Messungen lassen sich in wenigen Minuten ausführen. Das Molekularsieb kann stets regeneriert werden. Weder Einwaage noch Verdünnung (wie z. B. bei Karl-Fischer-Titrationen) sind nötig. Serienbestimmungen können leicht von angelernten Kräften ausgeführt werden.

Die DK-metrische Wasserbestimmung in Roh-Pyridinbasen, die infolge einer hohen Leitfähigkeit keine DK-Messung gestatten, läßt sich nach azeotroper Destillation des Wassers in einem aliquoten Anteil des Destillats vornehmen.

Eingegangen am 4. Mai 1959 [A 965]

⁹⁾ Hersteller: Linde Corporation, New York/USA. Deutsche Vertretung: Fa. Brenntag, Mülheim/Ruhr.

Zuschriften

„Chlorformylierung“ von Phenyl-acetylenen zu β -Chlor-zimtaldehyden. 4-Phenyl-pyrimidine

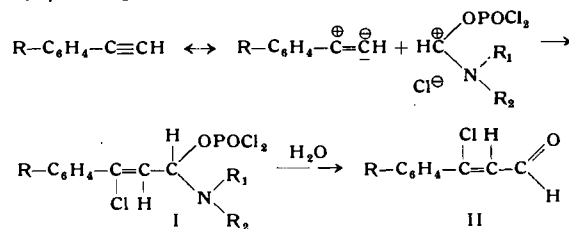
Von Dr. W. ZIEGENBEIN und Dr. W. FRANKE

Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G. Marl

Mit der *Vilsmeier*-Reaktion gelingt die Herstellung aromatischer Aldehyde aus Aromaten mit besonders reaktionsfähiger Kernstellung, aber auch die Formylierung aktivierter Äthylen-Verbindungen, mittels einer sich aus Phosphoroxychlorid und N-Methyl-formanilid oder Dimethyl-formamid bildenden reaktiven Additionsverbindung^{1, 2)}. Aus Styrol wurde Zimtaldehyd erhalten³⁾. Die Bildung der genannten Aldehyde kann als Formylierung durch Substitution aufgefaßt werden. Umsetzungen mit Acetylenen sind bisher nicht bekannt geworden.

Bei Versuchen mit Phenylacetylen, einem Nebenprodukt bei der großtechnischen Acetylen-Gewinnung nach dem Lichtbogenverfahren, fanden wir, daß bei 60–80 °C eine als Addition von Chlor und Formyl-Rest an die Dreifachbindung aufzufassende Umsetzung abläuft, die wir als „Chlorformylierung“ bezeichnen⁴⁾. Wir erhielten auf diese Weise nach Hydrolyse der isolierbaren, kristallisierten Zwischenverbindung I ($R=H$, $R_1=R_2=CH_3$) auf einfachem Wege den bisher nur weniger leicht über mehrere Reaktionsstufen zugänglichen β -Chlor-zimtaldehyd II ($R=H$)⁵⁾ in einer Ausbeute von 67% d.Th. Außer Phosphoroxychlorid läßt sich Phosphortrichlorid und besonders vorteilhaft Phosgen verwenden. An Stelle von Dimethyl-formamid und N-Methyl-formanilid eignet sich ebenso Formyl-morpholin. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Trichlor- oder Dichloräthylen, überschüssiges Dimethyl-formamid u. a.

Bei Verwendung im Kern substituierter Phenyl-acetylene ($R = \text{Alkyl, Alkoxyl, Äthynyl u. a.}$) erhält man die entspr. substituierten β -Aryl- β -chlor-propenale.



$R = H$ (Ausb. 67%, p-Nitrophenylhydrazon Fp 198 bis 199 °C)

$R = m, p-CH_3$ (Ausb. 70%)

$R = p-OCH_3$ (Ausb. 70%, Fp 62 °C)

$R = p-C\equiv CH$ (Fp 102 bis 104 °C)

Die Aryl-chlor-propenale der angegebenen Konstitution lassen sich als chlorierte Enol-Form von 1,3-Ketoaldehyden auffassen und in die entspr. 4-Aryl-pyrimidine überführen. Bei der Umsetzung mit überschüssigem Formamid bei 170–180 °C erhielten wir aus II, $R=H$, in 55–60-proz. Ausbeute 4-Phenyl-pyrimidin⁶⁾ (III, $R=H$, Fp 61 bis 62 °C, Pikrat 161 bis 162 °C) und aus II, $R = m, p-CH_3$, mit 65% Ausbeute 4-Tolylpyrimidin (III,

