

„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.

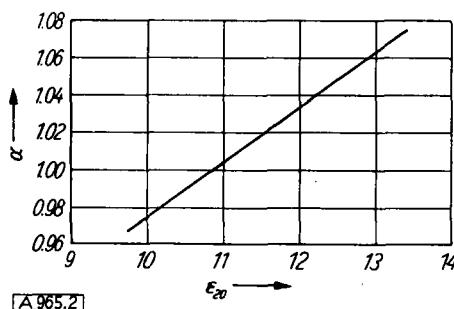


Abb. 2
Abhängigkeit des Parameters α von der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{20}^{\circ}\text{C}$

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 Glyzerinbad vornehmen und anschließend filtrieren zu müssen, machte die Arbeitsweise 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 A⁹⁾.

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 Lufteinschlüssen 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 ausgewaschen 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

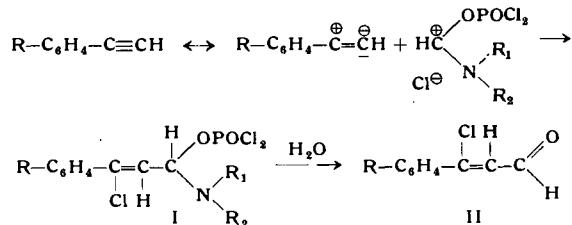
Von Dr. W. ZIEGENBEIN und Dr. W. FRANKE

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 Phenylacetylenen, 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 einfacher Weise 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 besondere 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, überreichsüßiges Dimethyl-formamid u. a.

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



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

R = m,p-CH₃ (Ausb. 70 %)

R = p-OCH₃ (Ausb. 70 %, Fp 62 °C)

R = p-C≡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-CH₃, mit 65% Ausbeute 4-Tolylpyrimidin (III, III R = H, m, p-CH₃, p-OCH₃)

