

Mucochloresäure ist wie hier beschrieben auch technisch leicht zugänglich. Sie ist überaus reaktionsfähig. Die Säure und einige ihrer Derivate sind als Fungizide³⁾, Herbizide⁴⁾ und Insektizide⁵⁾ verwendet worden. Eingegangen am 24. August 1960 [Z 966]

¹⁾ Vgl. z. B. D. T. Mowry, J. Amer. chem. Soc. 72, 2535 [1950]. — ²⁾ Vgl. E. Kutz u. R. L. Shephard, J. Amer. chem. Soc. 75, 4597 [1953]. — ³⁾ E. E. Gilbert, DBP 1056415 (1957), Allied Chemical Corp. — ⁴⁾ D. T. Mowry u. N. R. Piesbergen, US-Pat. 2628163 (1953) Monsanto Chemical Comp. — ⁵⁾ H. D. Brown, US-Pat. 2636840 (1953), Merck u. Co.

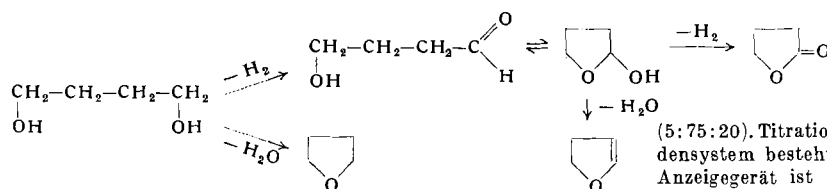
2.3-Dihydrofurane

Von Dr. PETER DIMROTH
und Dr. HEINRICH PASEDACH

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

2.3-Dihydrofurane sind bisher nur durch Isomerisierung von 2.5-Dihydrofuran mit Kalium-tert.-butylat¹⁾ und durch Dehydratisierung von γ -Acetopropanol zugänglich.

Bekanntlich liefert die katalytische Dehydrierung von Butandiol-(1,4) in guter Ausbeute γ -Butyrolacton²⁾. Das als Zwischenstufe auftretende cyclische Halbacetal des γ -Hydroxy-butyralsdehyds konnte isoliert werden³⁾.



Um der Dehydratisierung des cyclischen Halbacetals vor der Dehydrierung zum γ -Lacton den Vorzug zu geben, benötigt man einen selektiv wirkenden Dehydrierungs-Katalysator. Da die Abspaltung von Wasser reversibel ist, muß das Gemisch aus 2.3-Dihydrofuran und Wasser dem Einfluß des Katalysators rasch entzogen werden. Diese Bedingungen ließen sich verhältnismäßig einfach verwirklichen⁴⁾: Das γ -Diol wird in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators bis zur lebhaften Wasserstoff-Entwicklung erhitzt. In dem Maße wie das Gemisch aus Dihydrofuran und Wasser abdestilliert, tropft man frisches Diol hinzu. Bewährt hat sich ein nach B. W. Hawk⁵⁾ hergestellter Kobalt-Kieselgur-Katalysator.

Aus Hexandiol-(2,5) erhält man auch mit einem weniger selektiv wirkenden Kupfer-Chromoxyd-Katalysator brauchbare Ausbeuten an 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran.

In 1.1- oder 1.4-Stellung disubstituierte Dirole geben einheitliche Dihydrofurane. Dagegen entstehen aus den 1-monosubstituierten Diolen beide möglichen Isomeren:

	Reakt.-Temp. [°C]	Produkt	Kp [°C]	Ausb. [%]
Butandiol-(1,4)	210–230	2.3-Dihydrofuran	54–55	81
Pentandiol-(1,4)	195–200	2-Methyl-2.3-dihydrofuran	72	83
		5-Methyl-2.3-dihydrofuran	79–80	
		2.2-Dimethyl-2.3-dihydrofuran	78–79	
4-Methylpentandiol-(1,4)	195–200	2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran	92	76
Hexandiol-(2,5)				

Ausbeuteverluste lassen sich auf Nebenreaktionen zurückführen. So wurden 3–6 % γ -Tetrahydrofuryl-hydroxybutyraldehyd (Kp₁₂ 84 °C) isoliert. Da das aus Hexandiol-(2,5) entstehende 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran verhältnismäßig schnell hydrolysiert, kann das Rohprodukt bis zu 50 % Hexan-2-ol-5-on enthalten.

2.3-Dihydrofurane sind nur wasserfrei längere Zeit haltbar. 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran ist autoxydabel. Nur sorgfältig von Peroxyden befreites Produkt kann gefahrlos destilliert werden. 2.3-Dihydrofurane reagieren wie offenkettige Vinyläther, sind aber in der Regel reaktionsfähiger. Ihre Polymerisation wird schon

durch sehr schwache Säuren ausgelöst. 2.3-Dihydrofurane eignen sich wie 2.3-Dihydrofuran zum reversiblen Schutz alkoholischer Hydroxylgruppen.

Eingegangen am 24. August 1960 [Z 967]

¹⁾ R. Paul, H. Fluchaire u. G. Collardean, Bull. Soc. chim. France 1950, 668. — ²⁾ W. Reppe u. Mitarb., Liebig Ann. Chem. 596, 158 [1956]. — ³⁾ K. Adam u. K. Wimmer, DBP 832291 (1950), BASF. — ⁴⁾ H. Pasedach u. P. Dimroth, DBP 1064957 (1958), BASF. — ⁵⁾ K. Wimmer in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IV/2, S. 184.

Potentiometrische Titration aliphatischer und aromatischer Amine

Von Dr. WALTER HUBER

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

Aliphatische und aromatische Amine unterscheiden sich im pK-Wert um etwa 5 Einheiten, lassen sich also gut nebeneinander bestimmen. Man verwendet nichtsaure, stark polare Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, Nitrobenzol, Nitromethan. Als Titrationsmittel dient Perchlorsäure in Dioxan. Primäre und tertiäre Amine lassen sich selektiv bestimmen durch Kondensation der NH₂-Gruppe mit Salicylaldehyd zur Schiff'schen Base, deren Basizität sehr gering ist, oder durch Acetylierung der primären und sekundären Amine mit Essigsäureanhydrid zu nichtbasischen Produkten. Durch eine Kombination dieser Methoden sollten sich alle sechs möglichen Amin-Funktionen nebeneinander bestimmen lassen.

Als Lösungsmittel verwenden wir ein Gemisch aus Eisessig, Dioxan und Nitromethan (5:75:20). Titrationsmittel ist Perchlorsäure in Dioxan; das Elektroden-system besteht aus einer Glas- und einer Kalomelektrode. Anzeigergerät ist ein automatischer Potentiometerschreiber. Ein Testgemisch aus Butylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Anilin, Methylanilin und Pyridin konnte mit drei Titrationen quantitativ analysiert werden:

Die erste Titration erfaßt die Summe der aliphatischen und aromatischen Amine.

Vor der zweiten Titration wird Essigsäureanhydrid zugesetzt. Man erfaßt tertiäre aliphatische und tertiäre aromatische Amine.

Nach Einwirkung von Salicylaldehyd wird zum dritten Mal titriert. Man findet drei Sprünge: 1. Sprung = sek. + tert. aliphatische Amine. 2. Sprung = sek. + tert. aromatische Amine + Schiff'sche Basen prim. aliphatischer Amine. 3. Sprung = Schiff'sche Basen prim. aromatischer Amine.

Angaben über Genauigkeit und allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens sind kaum möglich. Am besten lassen sich tertiäre Amine bestimmen, da sie direkt erfaßt werden. Die Genauigkeit entspricht der üblicher Bestimmungen mit einem automatischen Titriergeät. Primäre aromatische Amine werden zwar auch direkt erfaßt, aber in einem ungünstigen Potentialbereich, in dem die Sprünge flach sind. Die übrigen Amine werden aus Differenzen bestimmt mit allen Konsequenzen, die sich aus verschiedenen Mengenverhältnissen für die Genauigkeit ergeben. Die Methode ist sicher nicht auf alle denkbaren Amin-Gemische anwendbar. Bei Aminen mit ungewöhnlichen pK-Werten, z. B. bei Diaminen, kann sie versagen. Infolge Überlappung können unauswertbare Kurven entstehen, doch sind solche Fälle relativ selten. Am besten vergleicht man nach einer Probetitrations die Potential-sprünge mit denen bekannter Substanzen, da im nichtwäßrigen Medium die Reproduzierbarkeit der Absolutpotentiale gering ist. Andere Störungen werden durch Wasser und NH₃ hervorgerufen. Wassergehalte über 1 % verschlechtern den Potential-sprung, NH₃ setzt sich unvollständig und nicht reproduzierbar mit Salicylaldehyd um. Organische Säuren in kleiner Menge stören nicht. Es kommt selten vor, daß alle möglichen Aminarten zusammen vorliegen. Daher sind häufig Vereinfachungen möglich.

Eingegangen am 24. August 1960 [Z 968]

Über ein isomeres Dicyclopentadien

Von Dr. WOLFGANG SCHRÖDER

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

Bei der Einwirkung erhöhter Temperatur auf (normales) Dicyclopentadien (I) lagert sich dieses in eine isomere Form um. Die besten Ausbeuten (ca. 30 %) werden erhalten, wenn man die Normalform in 20-proz. Lösung in Schwefelkohlenstoff bzw. in reinen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen im Autoklaven bei etwa 50 atm 2 bis 4 h auf 180–200 °C erhitzt. Nach destillativer Entfernung des leichtsiedenden Lösungsmittels läßt sich das isomere