

- [21] W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD & U. FEITKNECHT-STEINMANN, *Helv.* **43**, 1947 (1960).
 [22] ASTM-Karte 5-355 (1953).
 [23] ASTM-Karte 11-152 (1935).
 [24] ASTM-Karte 8-97 (1942).
 [25] L. S. DENT GLASSER & L. INGRAM, *Acta cryst. B.* **24**, 1233 (1968).
 [26] P. DE LA BRETÈQUE, Gallium, *Bull. bibliogr.*, 4e suppl., p. 42, éd.: Soc. franç. pour l'industrie de l'aluminium, Marseille 1966.
 [27] C. KLEIN & C. FRONDEL, *Amer. Min.* **52**, 858 (1967).
 [28] M. J. BUEGER, *Z. Krist.* **95**, 163 (1936).

234. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

8. Mitteilung¹⁾

Dampfdrücke, Dichten, thermodynamische Mischungsfunktionen und Brechungsindices der binären Systeme Wasser-Tetrahydrofuran und Wasser-Diäthyläther bei 25°

von R. Signer, H. Arm und H. Daeniker²⁾

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(26. IX. 69)

Summary. The total vapor pressures and the heats of mixing of the water-tetrahydrofuran and water-diethyl ether systems were measured at 25°. Density, index of refraction, and KARL-FISCHER-titration were used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, entropy functions, and excess volumes were calculated.

An den Systemen Wasser (W)-Tetrahydrofuran (THF) und Wasser-Diäthyläther (Ä) wurden bei 25° die Totaldampfdrücke P , die Mischungswärmen \bar{H}^E und die Dichten d_4^{25} in Abhängigkeit von den Molenbrüchen des Tetrahydrofurans x_{THF} bzw. des Diäthyläthers $x_{\text{Ä}}$ gemessen; daraus wurden die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien (\bar{G}^E), Entropieterme ($T \cdot \bar{S}^E$) und Zusatzvolumina (\bar{V}^E) bei dieser Temperatur berechnet (s. Fig. 1–6).

1. *Verwendete Substanzen.* – 1.1. *Tetrahydrofuran:* 2 kg THF *purum* (FLUKA AG) wurden 5 Std. unter Rückfluss mit 50 g Bariumoxid und 200 g Kaliumhydroxid gekocht und über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit: $\geq 99,95\%$ (Gas-Chromatographie).

1.2. *Diäthyläther* (Ph.H.V.-Qualität) wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid unter Zusatz von Natriumdraht wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit $\geq 99,9\%$.

1.3. *Wasser* wurde in einer Gemischtbett-Ionenaustauschanlage gereinigt. Spezifischer Widerstand: ca. $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

2. *Mess- und Rechenmethoden:* s. [3]. Bei den Dampfdruckmessungen (Kolonne 6 der Tabellen 1 und 2) wurden die Molenbrüche x_{THF} im Gebiet 0 bis 0,5 mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die

¹⁾ 7. Mitteilung: [1].

²⁾ E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Parkersburg, W. Va. U.S.A. Die in dieser Arbeit verwendeten Messwerte sind DAENIKER [2] entnommen.

auf Grund der gemessenen Dichten (Tab. 1, Kol. 3) erstellt worden war. Genauigkeit der Bestimmung von x_{THF} : $\pm 0,002$. Im Gebiet 0,5–1 wurde x_{THF} mit Hilfe von KARL-FISCHER-Titrationen auf $\pm 0,001$ genau bestimmt. Die Molenbrüche $x_{\text{Ä}}$ wurden in der Wasserphase wie oben mit Hilfe

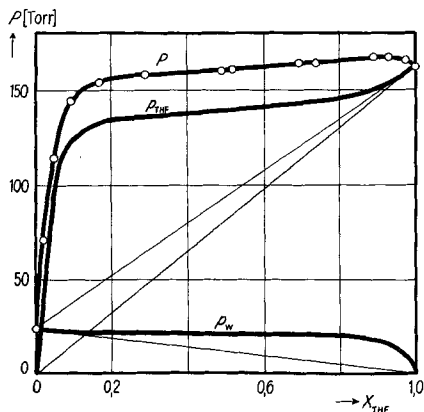


Fig. 1. Totaldampfdrücke P und Partialdrücke p des Systems W-THF bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

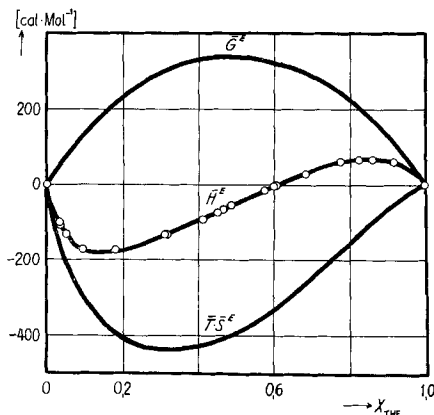


Fig. 2. Mischungswärmen \bar{H}^E , mittlere molare freie Zusatzenthalpien \bar{G}^E und Entropieterme $T \cdot \bar{S}^E$ des Systems W-THF bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

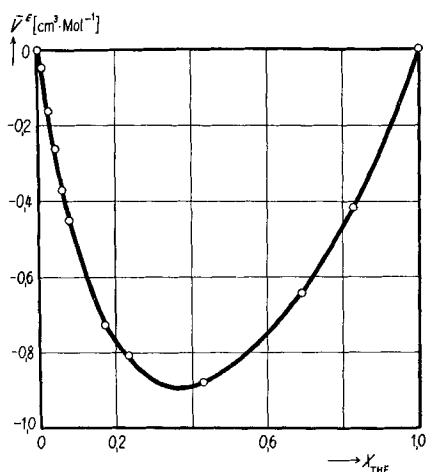


Fig. 3. Mittlere molare Zusatzvolumina \bar{V}^E des Systems W-THF bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{THF}

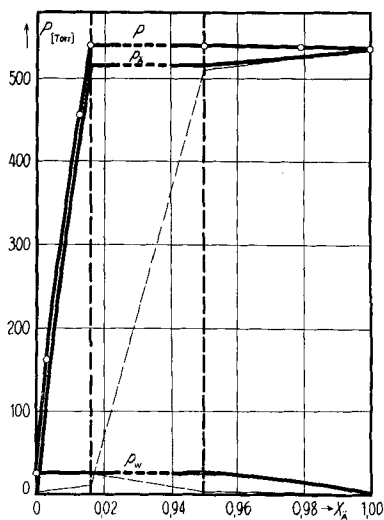


Fig. 4. Totaldampfdrücke P und Partialdrücke p des Systems W-Ä bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch $x_{\text{Ä}}$

von Dichtemessungen (Tab. 2, Kol. 3) auf $\pm 0,0002$, in der Ätherphase mit KARL-FISCHER-Titrationen auf $\pm 0,0005$ genau bestimmt. Die Grenzen der Mischungslücke des Systems W-Ä wurden einerseits mit Dichtemessungen als $0,0159 \pm 0,0001$ (Kontrolle durch Messung des Brechungsindex: $0,0154 \pm 0,0010$), und andererseits durch KARL-FISCHER-Titration als $0,9502 \pm 0,0005$ ge-

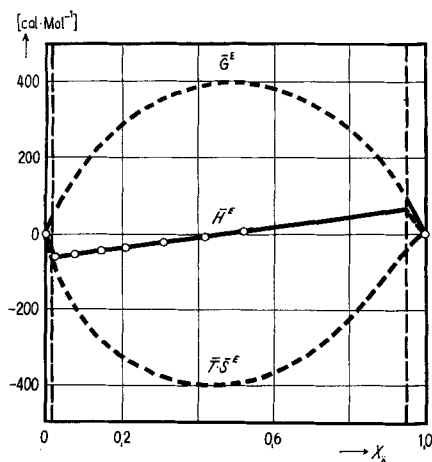


Fig. 5. Mischungswärmen \bar{H}^E , mittlere molare freie Zusatzenthalpien \bar{G}^E und Entropieterme $T \cdot \bar{S}^E$ des Systems W-Ä bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A

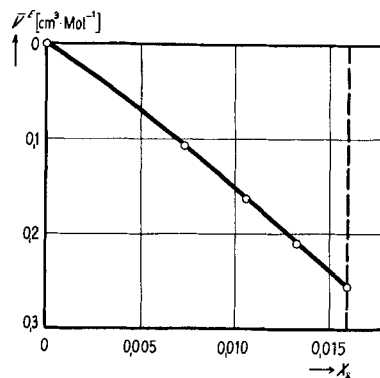


Fig. 6. Mittlere molare Zusatzvolumina \bar{V}^E des Systems W-Ä bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch x_A

Tabelle 1. System Wasser-Tetrahydrofuran bei 25°

Interpolierte Kennwerte für äquidistante Molenbruchschrte von 0,05

x_{THF}	x_{W}	d_4^{25} $\pm 0,0008$	\bar{V}^E $\pm 0,03$	n_D^{25} $\pm 0,0002$	P $\pm 0,2^1)$	P_{THF} $\pm 0,2^1)$	P_{W} $\pm 0,2^1)$	f_{THF} $\pm 0,02$	f_{W} $\pm 0,02$	\bar{G}^E ± 2	\bar{H}^E ± 2	$T \cdot \bar{S}^E$ ± 4
0,00	1,00	0,9971	0	1,3325	23,76	0	23,76	19,50 ²⁾	1,00	0	0	0
0,05	0,95	0,9885	- 0,29	1,3507	116,0	93,4	22,6	11,53	1,00	72	- 126	- 198
0,10	0,90	0,9797	- 0,53	1,3633	144,9	122,7	22,2	7,57	1,04	140	- 174	- 314
0,15	0,85	0,9701	- 0,69	1,3723	152,6	130,6	22,0	5,37	1,09	193	- 177	- 370
0,20	0,80	0,9600	- 0,77	1,3789	155,4	133,5	22,0	4,12	1,16	236	- 169	- 405
0,25	0,75	0,9510	- 0,82	1,3838	156,9	135,0	21,9	3,33	1,23	270	- 157	- 427
0,30	0,70	0,9432	- 0,87	1,3876	157,8	136,0	21,6	2,80	1,31	296	- 140	- 436
0,35	0,65	0,9363	- 0,90	1,3907	158,6	136,8	21,8	2,41	1,41	315	- 120	- 435
0,40	0,60	0,9298	- 0,89	1,3933	159,3	137,5	21,7	2,12	1,52	328	- 98	- 426
0,45	0,55	0,9239	- 0,88	1,3954	160,0	138,3	21,6	1,90	1,66	335	- 74	- 409
0,50	0,50	0,9184	- 0,84	1,3971	160,7	139,2	21,5	1,72	1,81	336	- 51	- 387
0,55	0,45	0,9135	- 0,80	1,3984	161,6	140,2	21,4	1,57	2,00	332	- 28	- 360
0,60	0,40	0,9090	- 0,75	1,3997	162,3	141,1	21,2	1,45	2,23	322	- 6	- 328
0,65	0,35	0,9050	- 0,70	1,4008	163,1	142,2	21,0	1,35	2,52	307	16	- 291
0,70	0,30	0,9012	- 0,64	1,4016	163,8	143,1	20,7	1,26	2,90	286	35	- 251
0,75	0,25	0,8976	- 0,56	1,4022	164,7	144,4	20,3	1,19	3,41	258	53	- 205
0,80	0,20	0,8942	- 0,47	1,4027	165,4	145,6	19,8	1,12	4,16	224	66	- 158
0,85	0,15	0,8911	- 0,38	1,4033	166,2	147,4	18,8	1,07	5,27	182	70	- 112
0,90	0,10	0,8881	- 0,28	1,4039	166,9	150,2	16,7	1,03	7,02	131	65	- 66
0,95	0,05	0,8852	- 0,16	1,4045	166,7	153,9	12,8	1,00	10,76 ²⁾	70	51	- 19
1,00	0,00	0,8821	0	1,4048	162,02	162,02	0	1,00	18,41 ²⁾	0	0	0

x_{THF} = Molenbruch des Tetrahydrofurans, x_{W} = Molenbruch des Wassers, d_4^{25} = Dichte in $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$, \bar{V}^E = mittleres Zusatz-Molvolumen in $[\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$, n_D^{25} = Brechungsindex, P = Totaldampfdruck in [Torr], P_{THF} bzw. P_{W} : durch graphische Integration [7] aus dem Totaldruck gewonnene Partialdrücke in [Torr], f_{THF} bzw. f_{W} : Aktivitätskoeffizienten, \bar{G}^E = mittlere molare freie Zusatzenthalpie in $[\text{cal. Mol}^{-1}]$, \bar{H}^E = Mischungswärme in $[\text{cal. Mol}^{-1}]$, $T \cdot \bar{S}^E$ = Entropieterm in $[\text{cal. Mol}^{-1}]$, alles bezogen auf die Messtemperatur von 25°

¹⁾ Reine Komponenten: $\pm 0,05$.

²⁾ Extrapolierter Wert.

funden. Messungen an mehreren zweiphasigen Mischungen innerhalb der Mischungslücke ergaben für den Totaldruck den Mittelwert $539,2 \pm 0,2$ Torr.

Die Mischungswärmen des Systems W-THF wurden bereits von ERVA [4] gemessen und zeigen weitgehende Übereinstimmung mit unseren Werten. Ein genauer Vergleich ist leider nicht möglich, da der Autor nur eine \bar{H}^E - x_{THF} -Kurve, aber keine Zahlenwerte publiziert hat.

Tabelle 2. System Wasser-Diäthyläther bei 25°

Interpolierte Kennwerte für äquidistante Molenbruchschritte von 0,002, 0,05 und 0,01

x_A	x_W	d_4^{25} $\pm 0,0001$	\bar{V}^E $\pm 0,001$	n_D^{25} $\pm 0,0001$	P $\pm 0,4^1$	P_A $\pm 0,4^1$	P_W $\pm 0,4^1$	f_A $\pm 10\%$	f_W $\pm 10\%$	\bar{G}^E ± 2	\bar{H}^E ± 2	$T \cdot \bar{S}^E$ ± 4
0,00	1,00	0,9971	0	1,3325	23,76	0	23,76	123,2 ²⁾	1,00	0	0	0
0,002	0,998	0,9951	-0,025	1,3332	129,5	105,8	23,7	98,7	1,00	5	-	-
0,004	0,996	0,9934	-0,054	1,3338	204,5	180,8	23,7	84,4	1,00	11	-	-
0,006	0,994	0,9919	-0,086	1,3344	269,3	245,7	23,6	76,4	1,00	16	-	-
0,008	0,992	0,9905	-0,120	1,3351	328,0	304,4	23,6	71,0	1,00	21	-	-
0,010	0,990	0,9892	-0,155	1,3357	382,8	359,2	23,6	67,0	1,00	26	-	-
0,012	0,988	0,9878	-0,189	1,3363	436,2	412,7	23,5	64,2	1,00	31	-	-
0,014	0,986	0,9865	-0,223	1,3369	489,3	465,8	23,5	62,1	1,00	36	-	-
0,0159 ³⁾	0,9841	0,9853	-0,256	1,3375	539,2	515,7	23,5	60,5	1,00	41	-63	-
0,05	0,95	-	-	-	-	-	-	19,2	1,04	110	-58	-168
0,10	0,90	-	-	-	-	-	-	9,62	1,10	184	-52	-235
0,15	0,85	-	-	-	-	-	-	6,42	1,16	241	-45	-286
0,20	0,80	-	-	-	-	-	-	4,81	1,23	286	-38	-324
0,25	0,75	-	-	-	-	-	-	3,85	1,32	322	-31	-353
0,30	0,70	-	-	-	-	-	-	3,21	1,41	350	-25	-375
0,35	0,65	-	-	-	-	-	-	2,75	1,52	371	-18	-389
0,40	0,60	-	-	-	-	-	-	2,41	1,65	385	-11	-396
0,45	0,55	-	-	-	-	-	-	2,14	1,80	393	-4	-398
0,50	0,50	-	-	-	-	-	-	1,92	1,98	396	2	-393
0,55	0,45	-	-	-	-	-	-	1,75	2,20	392	9	-383
0,60	0,40	-	-	-	-	-	-	1,60	2,47	382	16	-366
0,65	0,35	-	-	-	-	-	-	1,48	2,82	366	23	-344
0,70	0,30	-	-	-	-	-	-	1,37	3,29	344	29	-314
0,75	0,25	-	-	-	-	-	-	1,28	3,95	314	36	-278
0,80	0,20	-	-	-	-	-	-	1,20	4,94	277	43	-234
0,85	0,15	-	-	-	-	-	-	1,13	6,59	230	50	-180
0,90	0,10	-	-	-	-	-	-	1,07	9,88	171	56	-115
0,95	0,05	-	-	-	-	-	-	1,01	19,8	96	63	-32
0,9502 ³⁾	0,0498	-	-	-	539,2	515,7	23,5	1,01	19,8	95	63	-
0,96	0,04	-	-	-	539,1	519,1	20,0	1,01	21,0	77	-	-
0,97	0,03	-	-	-	538,9	522,3	16,1	1,01	22,6	59	-	-
0,98	0,02	-	-	-	538,7	526,7	12,0	1,00	25,3	39	-	-
0,99	0,01	-	-	-	537,8	531,0	6,8	1,00	28,6 ²⁾	20	-	-
1,00	0,00	0,7079	0	1,3492	535,90	535,90	0	1,00	32,0 ²⁾	0	0	0

x_A = Molenbruch des Diäthyläthers, x_W = Molenbruch des Wassers, d_4^{25} = Dichte in $[g \cdot cm^{-3}]$, \bar{V}^E = mittleres Zusatz-Molvolumen in $[cm^3 \cdot Mol^{-1}]$, n_D^{25} = Brechungsindex, P = Totaldampfdruck in [Torr], P_A bzw. P_W : durch graphische Integration [7] aus dem Totaldruck gewonnene Partialdrücke in [Torr], f_A bzw. f_W : Aktivitätskoeffizienten, \bar{G}^E = mittlere molare freie Zusatzenthalpie in $[cal. Mol^{-1}]$, \bar{H}^E = Mischungswärme in $[cal. Mol^{-1}]$, $T \cdot \bar{S}^E$ = Entropieterm in $[cal. Mol^{-1}]$, alles bezogen auf die Messtemperatur von 25°. Die Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatzenthalpien und Entropieterme in der Mischungslücke wurden formal berechnet, d.h. wie wenn letztere nicht vorhanden wäre.

Beim System W-Ä konnten die Mischungswärmen nur innerhalb der Mischungslücke bestimmt werden; in den einphasigen Gebieten waren, bedingt durch die Konstruktion des verwendeten Kalorimeters [5], Messungen unmöglich, da die Verhältnisse der Komponenten zueinander hier so extrem liegen, dass Benetzungsfehler die Resultate zu stark verfälschen. Innerhalb der Mischungslücke verläuft die \bar{H}^E - x_{THF} -Kurve linear, ein Verhalten, welches wir auch am System Wasser-*n*-Butanol bei 25° feststellten [6]. Dieser lineare Gang ist dadurch zu erklären, dass beim Zusammengeben der Komponenten je nach dem Brutto-Molenbruch x_{THF} zwei Phasen ' und ' der

1) Reine Stoffe: $\pm 0,05$; Mischungslücke: $\pm 0,2$.

2) Extrapolierter Wert.

3) Grenze der Mischungslücke.

Zusammensetzungen x'_{THF} bzw. x''_{THF} (identisch mit den Grenzkonzentrationen der Mischungslücke) in wechselnden Mengen ($n'_W + n'_{\text{THF}}$) bzw. ($n''_W + n''_{\text{THF}}$) entstehen (n_i = Molzahl der Komponente i) und an der gesamten Mischungswärme wie folgt beteiligt sind:

$$\bar{H}^E = (n'_W + n'_{\text{THF}}) \bar{H}^{E'} + (n''_W + n''_{\text{THF}}) \bar{H}^{E''}$$

($\bar{H}^{E'}$, $\bar{H}^{E''}$: molare Mischungswärmen, gemessen an den Grenzen der Mischungslücke x'_{THF} bzw. x''_{THF}). Ersetzt man in obiger Gleichung die n_i -Werte durch x_{THF} , x'_{THF} und x''_{THF} , so erhält man die Beziehung

$$\bar{H}^E = \frac{x_{\text{THF}} - x''_{\text{THF}}}{x'_{\text{THF}} - x''_{\text{THF}}} \cdot \bar{H}^{E'} + \left(1 - \frac{x_{\text{THF}} - x''_{\text{THF}}}{x'_{\text{THF}} - x''_{\text{THF}}}\right) \cdot \bar{H}^{E''}.$$

$\bar{H}^{E'}$ und $\bar{H}^{E''}$ können mit Hilfe der Regressionsgeraden durch die experimentell ermittelten \bar{H}^E - x_{THF} -Punkte und Extrapolation auf die Grenzkonzentrationen x'_{THF} und x''_{THF} berechnet werden.

Während die Tabellen 1 und 2 interpolierte Werte für äquidistante Molenbruchschritte enthalten, sind in den Figuren 1–6 für die Totaldampfdrücke P , die Mischungswärmen \bar{H}^E und die mittleren Zusatz-Molvolumina \bar{V}^E die experimentell ermittelten Werte eingezeichnet.

Erstmal wurde für die ziemlich umfangreichen Rechenarbeiten ein programmierbarer Tischrechner (DIEHL Combित्रon S) eingesetzt, was besonders im Falle der graphischen Integration der Totaldruckkurven [7] und der Berechnung der \bar{V}^E -Werte viel Zeit einsparte.

Diese Arbeit wurde durch Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ARM *et al.*, *Helv.* 52, 279 (1969).
- [2] H. DAENIKER, Vergleichende thermodynamische Untersuchungen an den binären Systemen Tetrahydrofuran-Wasser und Diäthyläther-Wasser, Dissertation, Bern 1962; in Mikrofilm erhältlich bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern.
- [3] H. ARM *et al.*, 4. Mitt., *Helv.* 49, 2598 (1966); H. ARM & D. BÄNKAY, 6. Mitt., *Helv.* 51, 1243 (1968).
- [4] J. ERVA, *Suomen Kemistilehti* 28 B, 131 (1955).
- [5] H. ARM, *Helv.* 45, 1551 (1962).
- [6] H. ARM, unveröffentlicht.
- [7] CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* 22, 541 (1939).

235. Die Aminoalkylierung von Chinazolin und Chinazolonen mit Hilfe der GRIGNARD-Reaktion

5. Mitteilung über GRIGNARD-Reaktionen mit Halogenalkyliminen [2]

von A. Marxer, U. Salzmann und F. Hofer [1]

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika
der CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, und
Institut für allgemeine und organische Chemie der Universität Bern

Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(13. IX. 69)

Summary. Quinazoline is aminoalkylated at C(4) by 3-dimethylaminopropyl-magnesium-chloride in preparative yield to give **3**, and by oxidation **5**, just as aryl and alkyl-magnesiumbromide give **15**, **19**, and **22**. These 4-substituted quinazolines yield by further treatment with the same GRIGNARD compound by 3,4 or 1,2-addition 3,4-di-hydro-quinazolines (**12**, **16**) and 1,2-dihydro-quinazolines (**13**, **17**, **20**, **23**), the latter being formed exclusively when the 4-position in the quin-