

Eine Gewinnung des β -Fenchols aus einem etwa gleiche Teile α - und β -Fenchol enthaltenden Gemisch durch partielle Veresterung mit Toluolsulfochlorid in einer Menge, welche die für die Veresterung des α -Fenchols um etwa 10% übersteigt, ist nicht möglich. Es entsteht nach mehrwöchigem Stehenlassen praktisch reiner α -Ester; die mit Wasserdampf abgeblasenen, nicht veresterten Anteile enthalten zwar das β -Fenchol, daneben aber noch Fenchon, weshalb sich das Verfahren nicht lohnt.

142. Walter Hückel und Christoph Michael Salinger: Dipolmomente und Oberflächenspannungen von stickstoffhaltigen Heterocyclen aromatischen Charakters.

[Aus d. Chem. Institut der Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 15. September 1944.)

Die dielektrischen Eigenschaften und die Assoziationserscheinungen bei stickstoffhaltigen Heterocyclen von aromatischem Charakter bieten noch manches Rätselhafte¹⁾, obwohl in letzter Zeit die Dipolmomente von zahlreichen Heterocyclen bestimmt worden sind²⁾. Auffallenderweise stimmen die in verschiedenen Arbeiten gefundenen Dipolmomente keineswegs immer überein; so finden K. A. Jensen und A. Friediger³⁾ für Imidazol in Benzol nur 3.84 D, während Hückel und Datow¹⁾ 6.2 fanden. Die von letzteren für das Pyrazol zur Erklärung des kleinen Moments von etwa 1.6 (in Benzol) aufgestellte Hypothese³⁾ der Assoziation durch NH-Brücken wird von Jensen mit der Begründung abgelehnt, daß *N*-Methyl-pyrazol ebenfalls ein nur kleines Moment besitze; immerhin beträgt dieses kleine Moment 2.28 D (in Benzol), ist also erheblich größer als das des Pyrazols. Ehe vergleichende Messungen über Molekulargewichte, Oberflächenspannung u. a. beim Pyrazol und *N*-Methyl-pyrazol vorliegen, sollte man daher mit einer solchen Behauptung vorsichtig sein. Die Zeitumstände haben es uns unmöglich gemacht, selbst die Entscheidung dieser und anderer Fragen in die Hand zu nehmen. Da uns auch die Arbeit von Jensen im Original nicht zugänglich ist, soll im folgenden auf sie weiter kein Bezug genommen werden. An den früher von dem einen von uns mitgeteilten Ergebnissen hat sich nur insofern etwas geändert, als Kontrollmessungen am Pyrazol in Dioxan auf Rechenfehler bei einigen früheren Messungen⁴⁾ aufmerksam machten, wodurch die damals beim Dipolmoment gemachte Extrapolation auf unendliche Verdünnung hin-fällig wird; das Dipolmoment des Pyrazols in Dioxan beträgt höchstens 2.64, nicht 5.6 D. Dadurch werden die noch unerklärten Differenzen zwischen den aus dielektrischen und kryoskopischen Messungen hergeleiteten Assoziationsgraden zwar gemindert, aber keineswegs völlig beseitigt.

In der Hauptsache werden im folgenden in Fortführung der Arbeit über das Pyridazin⁴⁾ Beobachtungen am Pyrimidin mitgeteilt und mit solchen am Pyridin verglichen.

Beim Pyridazin ließ sich das Dipolmoment nach dem Gesetz der Vektoraddition mit recht guter Annäherung aus dem Moment des Pyridins berechnen,

¹⁾ W. Hückel, J. Datow u. E. Simmersbach, Ztschr. physik. Chem. (A) 186, 129 [1940].

²⁾ K. A. Jensen u. Friediger, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 26. Nr. 20, 1 [1943] (C. 1944 I, 416).

³⁾ A. a. O., S. 156.

⁴⁾ W. Hückel u. W. Jahmentz, B. 75, 1438 [1942].

wenn man die Heterostickstoffatome wie Substituenten am Benzolkern behandelte. Die daraufhin geäußerte Vermutung, daß das Moment des Pyrimidins ungefähr gleich dem des Pyridins sein müsse, ist durch die vorliegende Arbeit bestätigt worden: es liegt bei 2.0 in Benzol und ist ein wenig konzentrations-, aber kaum temperaturabhängig. Neue Messungen an besonders sorgfältig gereinigtem Pyridin ergaben für dieses 2.1 in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Angaben in der Literatur⁵⁾. Auch im Siedepunkt liegen Pyrimidin (124°) und Pyridin (116°) nahe beisammen; dagegen macht sich ein deutlicher Unterschied in der Oberflächenspannung, aber nicht in deren Temperaturabhängigkeit bei den Eötvös-Konstanten bemerkbar. Das Pyridin hat in Übereinstimmung mit den früheren Messungen von F. M. Jaeger⁶⁾ eine zu kleine und temperaturabhängige Eötvös-Konstante; für das Pyrimidin ist die Konstante mit 1.6 nicht viel von der des Pyridins verschieden.

Um den Sinn des Dipolmomentes vom Pyridin festzustellen, wurde das Moment von 4-Chlor-pyridin gemessen. Es ist in Benzollösung ungefähr — die Substanz ist sehr rasch veränderlich — 0.9 D, also wesentlich kleiner als das des Pyridins. Die Differenz 2.1 — 0.9 = 1.2 kommt dem Wert 1.55 für die aromatische C → Cl-Bindung (der sich eigentlich aus dem für diese Bindung geltenden Wert und der *p*-ständigen C-H-Bindung zusammensetzt) ziemlich nahe. Jedenfalls wirkt demnach im Pyridin das einsame Elektronenpaar am Stickstoff wie ein negativer Substituent am aromatischen Kern im Sinne der Formel: $\leftarrow N \langle \rangle$, was man eigentlich voraussehen kann.

Nicht so eindeutig liegen die Verhältnisse beim γ -Picolin. Da das Moment eines am aromatischen Kern haftenden Methyls das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie das des Chlors, sollte man beim γ -Picolin eine kleine Erhöhung des Moments erwarten, falls der CH₃-Gruppe ungefähr dasselbe Moment wie am aromatischen Kern (0.4 D) zukommt. Ein durch Destillation und über das Pikrat gereinigtes technisches Gemisch von schätzungsweise gleichen Teilen γ - und β -Picolin hatte jedoch ein etwas kleineres Moment (1.9 D) als das Pyridin. Dagegen fiel das Moment von synthetischem γ -Picolin mit 2.4 D um den erwarteten Betrag höher aus. Allerdings sind die Messungen daran insofern nicht unbedingt zuverlässig, als möglicherweise die Trocknung, die infolge erzwungen raschen Abschlusses der Arbeit nicht so lange durchgeführt werden konnte wie beim β -, γ -Picolingemisch, unvollständig gewesen ist; die Dichte von unserem γ -Picolin ist auch ein wenig höher, als die Literatur angibt. Deswegen muß die Frage, welche Richtung dem Moment der CH₃-Gruppe am Pyridinkern zukommt, noch offen bleiben.

Beschreibung der Versuche.

Pyrimidin wurde nach dem einen der beiden von S. Gabriel und J. Colman⁷⁾ angegebenen Verfahren durch Chlorierung von Barbitursäure

⁵⁾ L. Lange, Ztschr. Physik **33**, 169 [1925]; M. A. G. Rau u. B. N. Narayanaswamy, Ztschr. physik. Chem. (B) **26**, 23 [1934]; E. Bergmann, L. Engel u. H. Meyer, B. **65**, 454 [1932].

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **101**, 156 [1917].

⁷⁾ B. **32**, 1537 [1899]; **33**, 3667 [1900]; vergl. auch die Zusammenfassung über Pyrimidin und seine Derivate, T. B. Johnson u. D. A. Hahn, Chem. Reviews **13**, 218 [1933].

zu 2.4.6-Trichlor-pyrimidin und dessen Reduktion mit Zink und Wasser gewonnen. Im einzelnen wurde für beide Stufen die Vorschrift abgeändert und die Ausbeute verbessert.

Ausb. an Barbitursäure im Mittel 75%. Schmp. 248° unter Gelbfärbung, aber keine Zersetzung⁸⁾. Ihre Chlorierung nach den Angaben von Gabriel und Colman gelang nicht; dagegen wurde nach folgendem Verfahren eine bedeutend bessere Ausbeute erzielt, als jene Autoren angeben:

10 g gut getrocknete Barbitursäure werden mit 45 g frisch dest. Phosphoroxchlorid 4 Stdn. auf 180° im Einschmelzrohr erhitzt. Die entstandene rotbraune Flüssigkeit wird im Vak. destilliert, wobei unter 14 mm ein hellgelber Vorlauf bis 30° abgetrennt wird; danach wird unter möglichster Vermeidung von Überhitzung der Rest bis zur eintretenden Verharzung des Rückstandes übergetrieben. Bei nochmaliger Destillation geht das Trichlorpyrimidin bei 108° als wasserklare Flüssigkeit über, die bei +21° erstarrt. Ausbeuten bei verschiedenen Ansätzen zwischen 53% und 74% d. Theorie. Trichlorpyrimidin reizt zu Tränen und Niesen; das Einatmen seiner Dämpfe erzeugt anhaltenden Kopfschmerz. Auf die Haut gebracht, rötet es diese und führt unter brennenden Schmerzen zur Blasenbildung.

Erhitzen von Barbitursäure mit Phosphoroxchlorid oder Phosphor-pentachlorid am Rückflußkühler führt nicht zum Ziel, ebensowenig Kochen mit Oxalylchlorid. Dagegen entsteht Trichlorpyrimidin beim Kochen mit Pyrosulfurylchlorid während 3 Stdn. am Rückflußkühler, ist dann aber mit Schwefeltrioxyd verunreinigt.

Die Reduktion des Trichlorpyrimidins zum Pyrimidin konnte ebenfalls gegenüber den Vorschriften von S. Gabriel und J. Colman⁹⁾ sowie von W. O. Emery¹⁰⁾ verbessert werden, doch gelang es, wahrscheinlich wegen der großen Wasserdampflichkeit und der Bildung von Nebenprodukten, nicht, die Ausbeute über 22% hinaus zu steigern.

20 g Trichlorpyrimidin werden in 800 ccm Wasser emulgiert und unter dauerndem Rühren teilweise mit Zinkstaub versetzt, während gleichzeitig allmählich unter Rückfluß zum Sieden erwärmt wird. Nach 4—5 Stdn. ist der Geruch des Trichlorpyrimidins verschwunden. Dann wird die Lösung so lange destilliert, bis einige Tropfen des Destillates mit einer 3-proz. Sublimatlösung auch nach Reiben mit einem Glasstab und längerem Stehenlassen keinen Niederschlag ergeben, was gewöhnlich nach Übergehen von $\frac{4}{5}$ der gesamten Wassermenge der Fall ist. Das Destillat wird mit Kochsalz ausgesalzen und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen wird der Äther abdestilliert. Das Pyrimidin wird dann vorsichtig im Vak. übergetrieben. Sdp.₁₄ 64—65°. Im Rückstand befindet sich in Nadeln kristallisierendes 2.6-Dichlor-pyrimidin vom Schmp. 63—64°.

Das Pyridin wurde nach dem von F. Arndt und P. Nachtwey¹¹⁾ angegebenen Verfahren aus reinem Handelspyridin über das Perchlorat erhalten und durch öfteres, mehrtägiges Schütteln mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet.

Das 4-Chlor-pyridin wurde auf dem von E. Königs und G. Kinne¹²⁾ beschriebenen Wege dargestellt und sofort nach seiner Destillation im Vak. untersucht. Bei der letzten Messung ($d_4^{20} = 0.9964$) hatte sich die Benzol-Lösung schon ein wenig gelblich verfärbt.

⁸⁾ Org. Syntheses 18, 8.

⁹⁾ B. 33, 3667 [1900].

¹⁰⁾ B. 34, 4180 [1901].

¹¹⁾ B. 59, 449 [1926].

¹²⁾ B. 54, 1359 [1921].

Das Gemisch von β - und γ -Picolin wurde aus einem technischen, bereits innerhalb enger Grenzen siedenden Produkt nach fraktionierter Destillation aus einer Fraktion vom Sdp. 141—143° als Pikrat abgeschieden, das Pikrat 2-mal umkrystallisiert und dann mit Lauge zerlegt. Der Schmelzpunkt des Pikrats lag mit 158—160° zwischen dem des höher schmelzenden γ - und des niedriger schmelzenden β -Pikrats. Das Picolingenmisch wurde auf die gleiche Weise wie das Pyridin sorgfältigst getrocknet.

Das γ -Picolin wurde nach E. Königs und W. Jaeschke¹³⁾ gewonnen. Leider konnte es nur einen Tag über Kaliumhydroxyd getrocknet und dann über frischem Kaliumhydroxyd destilliert werden.

Dipolmessungen.

Pyrimidin, d_4^{20} 1.0517. M_D (ber.) 22.1.

Pyrimidin	Benzol	f_2	d_4^{20}	ϵ	P_2	$\mu \times 10^{-18}$
		0	0.8736	2.310		
0.1435	8.6055	0.0160	0.8776	2.375	77.99	1.61
0.2631	9.1877	0.0272	0.8791	2.485	110.52	2.03
0.6171	7.1262	0.0779	0.8872	2.820	105.96	1.98
0.8431	6.9725	0.1055	0.8914	3.070	109.65	2.02
			d_4^{20}			
		0	0.8565	2.305		
		0.0160	0.8578	2.360	80.09	1.70
		0.0272	0.8611	2.475	111.32	2.12
		0.0779	0.8688	2.765	101.12	1.99
		0.1055	0.8712	2.970	103.40	2.01
			d_4^{20}			
		0	0.8345	2.270		
		0.0160	0.8394	2.345	89.09	1.88
		0.0272	0.8418	2.420	101.26	2.05
		0.0779	0.8508	2.690	95.96	1.92
		0.1055	0.8558	2.870	97.08	2.00

Pyridin, M_D 23.99.

Pyridin	Benzol	f_2	d_4^{20}	ϵ	P_2	$\mu \times 10^{-18}$
Reines Benzol		0	0.8737	2.282		
I. Messung						
0.3630	8.9226	0.0386	0.8779	2.560	122.24	2.15
0.5816	8.9415	0.0603	0.8808	2.720	119.18	2.12
0.8637	8.5309	0.0909	0.8845	2.960	116.38	2.09
1.0975	8.1920	0.1169	0.8868	3.170	114.49	2.07
1.5970	9.0912	0.1478	0.8908	3.405	110.13	2.02
II. Messung						
0.3449	8.4014	0.0390	0.8782	2.560	122.37	2.15
0.5286	8.7193	0.0565	0.8803	2.690	119.89	2.13
0.7689	8.8471	0.0790	0.8828	2.860	117.38	2.10
0.9057	9.1463	0.0891	0.8841	2.940	115.95	2.08

¹³⁾ B. 54, 1355 [1921].

β - + γ -Picolin-Gemisch, d_4^{20} 0.9588, n_D^{20} 1.4974 M_D (gef.) 28.44.

γ -Picolin	Benzol	f_2	d	ϵ	P_2	$\mu \times 10^{-18}$
	+20°	0	0.8737	2.282		
0.1811	9.3731	0.0159	0.8742	2.490	213.53	2.96
0.3463	8.6376	0.0325	0.8751	2.545	142.49	2.32
0.4931	8.2781	0.0475	0.8763	2.595	120.54	2.06
0.6440	8.8709	0.0574	0.8770	2.640	114.84	2.02
0.8008	8.5936	0.0725	0.8778	2.690	103.46	1.88
1.2619	9.4093	0.1011	0.8792	2.780	95.61	1.78
1.4702	7.9342	0.1345	0.8808	2.930	92.49	1.74
2.2470	8.5027	0.1814	0.8833	3.160	90.38	1.71
	+59°	0	0.8350	2.225		
0.1811	9.3731	0.0159	0.8357	2.275	79.86	1.66
0.4931	8.2781	0.0475	0.8381	2.295	81.45	1.68
0.8008	8.5936	0.0725	0.8396	2.480	82.95	1.71
1.2619	9.4093	0.1011	0.8415	2.690	96.11	1.90
1.4702	7.9342	0.1345	0.8439	2.720	82.74	1.71
1.9401	9.0850	0.1519	0.8449	2.755	79.79	1.66

Synthetisches γ -Picolin, d_4^{20} 0.9615, n_D^{20} 1.4818 M_D (gef.) 27.60.

γ -Picolin	Benzol	f_2	d	ϵ	P_2	$\mu \times 10^{-18}$
	+20°	0	0.8737	2.282		
0.2482	8.5893	0.0237	0.8762	2.490	151.18	2.42
0.4108	7.2837	0.0452	0.8791	2.710	154.53	2.50
0.8430	8.9956	0.0729	0.8835	3.120	168.82	2.58
1.1250	7.3799	0.1134	0.8875	3.495	150.76	2.41
	+59°	0	0.8350	2.225		
0.2482	8.5893	0.0237	0.8380	2.340	102.16	2.00
0.4108	7.2837	0.0452	0.8414	2.545	131.31	2.36
0.8430	8.9956	0.0729	0.8453	2.945	160.63	2.67
1.1250	7.3799	0.1134	0.8504	3.195	137.65	2.43

4-Chlor-pyridin, M_D (ber.) 28.9.

Chlorpyridin	Benzol	f_2	d	ϵ	P_2	$\mu \times 10^{-18}$
	+19°	0	0.8748	2.320		
0.4731	8.6924	0.0361	0.8845	2.365	48.88	0.97
1.1795	8.6525	0.0857	0.9025	2.390	41.08	0.76
1.3478	8.6857	0.0964	0.9062	2.500	55.26	1.12

Pyrazol, M_D 18.8.

Temp.	Pyrazol	Dioxan	f_2	d_4^{20}	ϵ	P_2	$\mu \times 10^{-18}$
20°			0	1.0334	2.275		
	0.2097	10.2728	0.0258	1.0356	2.560	130.2	2.29
	0.4362	10.2360	0.0523	1.0376	2.775	121.9	2.21
	0.8427	9.8940	0.0993	1.0384	3.251	119.9	2.19
	0.5074	4.9376	0.1174	1.0395	3.462	118.3	2.16
	2.4892	14.5122	0.1815	1.0436	4.010	104.9	2.02

Pyrazol, M_D 18.8.

Temp.	Pyrazol	Dioxan	f_2	d_1^{20}	ϵ	P_2	$\mu \cdot 10^{-18}$
30°				d_1^{20}			
	reines Dioxan			1.0173	2.330		
	0.0930	10.5549	0.0113	1.0185	2.430	136.1	2.39
	0.1875	10.2964	0.0230	1.0192	2.530	134.9	2.38
	0.3270	9.5726	0.0423	1.0203	2.715	133.9	2.37
	0.9802	9.9679	0.1129	1.0245	3.260	124.4	2.27
35°				d_1^{25}			
			0	1.0160	2.270		
	0.0982	13.6871	0.0092	1.0170	2.350	142.1	2.47
	0.1855	10.4051	0.0181	1.0179	3.440	144.3	2.50
	0.3553	8.5270	0.0512	1.0197	2.750	137.3	2.43
	0.5204	8.9394	0.0700	1.0214	2.945	134.7	2.40
40°				d_1^{30}			
			0	1.0129	2.265		
	0.1075	10.5466	0.0130	1.0136	2.385	146.3	2.54
	0.2141	10.7939	0.0250	1.0142	2.510	150.7	2.58
	0.3553	8.5270	0.0512	1.0156	2.670	120.6	2.27
	0.5204	8.9394	0.0700	1.0166	2.830	118.8	2.25
	1.4930	9.1737	0.1740	1.0181	3.735	109.4	2.14
60°				d_1^{60}			
			0	0.9899	2.230		
	0.1075	10.5466	0.0130	0.9906	2.325	125.2	2.39
	0.2141	10.7939	0.0250	0.9916	2.430	131.3	2.46
	0.3553	8.5270	0.0512	0.9936	2.740	148.8	2.64
	0.5204	8.9394	0.0700	0.9950	2.890	137.3	2.52

Die von W. Hückel u. Jahrentz¹⁴⁾ angegebenen Werte für P_2 und $\mu \times 10^{-18}$ bei 60° sind wie folgt zu berichtigen:

P_2	$\mu \times 10^{-18}$	statt	
132.3	2.47	415	4.60
132.5	2.47	333.1	4.14
142.2	2.57	256.6	2.22
110.3	2.22	204.2	3.15
103.3	2.13	148.6	2.64

Die letzte Zeile der Tafel muß fortfallen; in ihr kommen anscheinend Schreib- und Rechenfehler vor, die sich auch in der Dissertation von W. Jahrentz finden und auf ihren Ursprung nicht mehr zurückgeführt werden können.

Bei d_1^{60} ist die in der dritten Zeile angegebene Zahl 0.99129¹⁴⁾ wohl ein Druckfehler; es muß wahrscheinlich 0.99229 heißen.

¹⁴⁾ B. 75. 1446 [1942].

Oberflächenspannung und Dichte.

Pyrimidin				Pyridin			
t	d	γ Dyn/cm	Eötvös-Konstante	t	d_4	γ Dyn/cm	Eötvös-Konstante
20°	1.0517	30.9	1.66	20°	0.9835	37.52	1.72
40°	1.0382	28.8	1.77	40°	0.9636	35.21	1.55
60°	1.0237	26.6	1.32	59°	0.9440	33.18	1.43
80°	1.0078	24.9	Mittelwert 1.58	80°	0.9223	31.13	Mittelwert 1.56

 β - + γ -Picolin-Gemisch.

t	d_4^t	γ	Eötvös-Konstante
+21°	0.9588	33.44	2.46
+49°	0.9342	29.65	1.88
+80°	0.9084	26.45	Mittelwert 2.2