

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über die katalytische Hydrierung von Pyrazincarbonsäuren*

Die Herstellung von Piperazincarbonsäuren aus den entsprechenden Pyrazincarbonsäuren durch katalytische

* Eingegangen am 7. Juli 1959.

Hydrierung wurde bisher noch nicht beschrieben, obwohl sie eigentlich die nächstliegende Methode darstellt. Piperazin-2-carbonsäure wurde erstmals von BACH und

Mitarbeitern¹ durch Kondensation von NN'-Di-p-tosyl-äthylendiamin mit α,β -Dibrompropionsäureester und nachfolgende Detosylierung und Hydrolyse hergestellt. H. I. X. MAGER und W. BEHREND² versuchten Pyrazincarbonsäureester in alkoholischer Lösung zu hydrieren, erhielten dabei aber nur partiell hydrierte Produkte. Dies veranlaßt uns, über die Hydrierung von Pyrazincarbonsäuren und Pyrazincarbonsäureamiden zu berichten, welche glatt zu den entsprechenden Piperazinderivaten führt.

Die Pyrazin-2-carbonsäure sowie die drei Pyrazindicarbonsäuren wurden in wässriger Lösung als Kaliumsalze mit 10-prozentiger Palladiumkohle in der Schüttelente bei 50° und Atmosphärendruck hydriert. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Hydrierungsprodukt	Ausbeute	Smp. roh (Zersetzung)	Smp. rein (Zersetzung)
Piperazin-2-carbonsäure	94 %	271-3°	275-6° Säure 262-3° Dichlorhydrat
Piperazin-2,3-dicarbonsäure	83 %	276°	286-7° Säure 230-3° Dichlorhydrat
Piperazin-2,5-dicarbonsäure	83 %	290°	305° Säure 278° Dichlorhydrat
Piperazin-2,6-dicarbonsäure	96 %	305-6°	308° Säure 243-5° Dichlorhydrat

¹ J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 6049.

² Recu. Trav. Chim. Pays-Bas 77 (1959) 109.

Die Piperazin-2-carbonsäure wurde als Dichlorhydrat isoliert, die freie Säure wurde daraus durch Ionenaustausch an Amberlite IR 45 gewonnen. Sie schmolz nach Sublimation bei 275 bis 276°, in Übereinstimmung mit BACH, KUSHNER und WILLIAMS¹. Die Piperazindicarbonsäuren kristallisierten direkt aus wäßriger Lösung beim Ansäuern mit Salpetersäure auf pH 3,8; zur weiteren Reinigung wurden sie aus Wasser umkristallisiert.

Obwohl bei den Piperazindicarbonsäuren *cis-trans*-isomere Formen möglich sind, wurde bei allen drei Säuren nur eine Form beobachtet. Bei der Piperazin-2,3-dicarbonsäure gelang die optische Spaltung mit Campher-sulfonsäure, womit die *trans*-Konfiguration der isolierten Form bewiesen ist.

Das Amid der Piperazin-2-carbonsäure sowie das Diamid der Piperazin-2,3-dicarbonsäure wurde durch Hydrierung der entsprechenden Pyrazincarbonsäureamide in alkoholischer Lösung bei 50° in der Schüttelente erhalten. Als Katalysator wurde ebenfalls 10-prozentige Pd-Kohle verwendet.

Das Piperazin-2-carbonsäureamid schmolz roh bei 134 bis 136° und nach Umkristallisation aus Alkohol bei 143 bis 144°. Die Ausbeute betrug 83 %.

Das Piperazin-2,3-dicarbonsäureamid schmolz roh bei 198 bis 200° und nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol bei 204 bis 208°. Die Ausbeute betrug 65 %.

E. FELDER, S. MAFFEI, S. PIETRA und D. PITRÈ
Institut für allgemeine Chemie der Universität Pavia
Forschungsabteilung der Bracco Industria Chimica, Mailand

Das Abdecken von Wasseroberflächen durch Kunststoffperlen*

In der Technik ist öfters die Aufgabe zu lösen, das Verdampfen von Flüssigkeiten von der Oberfläche in einen darüberliegenden Gasraum möglichst weitgehend zu vermindern. Insbesondere gilt dies für die Einschränkung der Verdunstungsverluste von leichtflüchtigen Substanzen, wie etwa Benzin, in Behältern. In der chemischen Industrie kann das Verdunsten von Lösungsmitteln, wozu hier auch das Wasser gehört, aus einer Lösung deren Konzentration, Viskosität oder andere Eigenschaften in einer Weise verändern, die den regelmäßigen Gang der Produktion stört. Während der heißen und trockenen Jahreszeit sind Verluste in Wasserbehältern durch Verdunsten unerwünscht. Auch in Bergwerken versucht man, die störende Luftfeuchtigkeit durch Bedecken von Wasseroberflächen herabzusetzen. In anderen Fällen kann die Verminderung des Feuchtigkeitsgehaltes eines Gases ebenso von Bedeutung sein. So hatten wir zu prüfen, wie auf einfache Weise bei der Notkühlanlage eines Kernenergiereaktors die Feuchtigkeit eines Zirkulationsgases möglichst weitgehend herabgesetzt werden kann.

Die einfachste und gebräuchlichste Maßnahme ist in solchen Fällen das Übersichten von Wasser mit einem Öl.

* Eingegangen am 17. Juli 1959.

An diesem Problem wurde schon vielfach gearbeitet¹. So zeigte sich, daß ein monomolekularer Ölfilm fast so wirksam wie eine makroskopische Schicht ist. Eine 100 Moleküllagen dicke Haut von Schmieröl verringert die Verdampfung von Wasser weniger als ein monomolekularer Film von Octadecylalkohol. Praktische Bedeutung haben allerdings nur dickere Schichten.

In manchen Fällen ist eine Ölschicht zur Verminderung des Verdunstens von Wasser ungeeignet. Etwa dann, wenn auch die geringste Verunreinigung des Wassers vermieden werden muß. Ebenso kann aber auch das Haften von Öl auf Apparateilen beim Herausziehen aus dem Wasser durch die Schutzschicht stören. Bei unserem Problem der Notkühlanlage für Reaktorstäbe traf dies zu.

Wir untersuchten deshalb die Möglichkeit einer zweckmäßigeren Bedeckung von Wasseroberflächen. Dazu schienen *Kunststoffperlen* das gegebene Mittel.

Es ist schon seit einiger Zeit bekannt, Verdampfungsverluste von Benzin durch Übersichten dieser Flüssigkeit mit solchen feinen hohlen Perlen, den «Micro-

¹ F. SEBBA und H. V. A. BRISCOE, J. Chem. Soc. 1940, 106, 128. E. HEYMANN und A. YOFFE, Trans. Faraday Soc. 38 (1942) 408. G. HEDESTRAND, J. Physic. Chem. 28 (1924) 1245. Vgl. auch J. J. BIKERMAN, Surface Chemistry for Industrial Research, New York 1948, S. 76, 137.

balloons», zu vermindern². Versuche mit diesem Produkt³ zeigten jedoch sofort, daß es sich für flüssige Kohlenwasserstoffe sehr gut eignet, für Wasser jedoch unbrauchbar ist. Diese mikroskopisch kleinen Hohlkugeln werden von Wasser rasch benetzt und durchdrungen; sie sinken dann unter.

Es mußten also andere Perlen aus Kunststoff gebraucht werden. Eine eingehende Literaturrecherche ergab keinerlei Hinweise auf Messungen mit solchen Mitteln. Zwar ist es in der Galvanotechnik bekannt, die Bäder mit Hohlkugeln, z. B. aus Glas, zu bedecken. Über den quantitativen Einfluß einer solchen Schicht auf den Verdunstungsvorgang ist jedoch auch hier nichts bekannt. Ebenso wurde, ohne Zahlenangaben, die Möglichkeit des Abdeckens von Wasserbehältern mit «geschäumtem Plastik-Rauch» erwähnt⁴.

Wir verwendeten für die Verminderung des Verdampfens von einer Wasseroberfläche zwei verschiedene Arten von Perlen. Einmal solche aus *Polyäthylen*, wie sie als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Kunststoffteilen dienen³. Es sind dies Kügelchen von etwa 3,5 mm mittlerem Durchmesser, einem spezifischen Gewicht von 0,92 und einem Schüttgewicht von 55,75 g/100 ml. Dann gebrauchten wir aber auch Körnchen aus *Styropor*, ein treibmittelhaltiges und dadurch schaumfähiges Polystyrol³. Dieses Produkt wurde auf dem Wasserbad bei etwa 95°C während knapp 5 min behandelt, wobei «Schaum»-Perlen mit mikroporöser Struktur und geschlossenen Poren von 1,6 bis 6 mm Durchmesser und einem Schüttgewicht von nur 4,3 g/100 ml entstanden.

Vorerst wurde untersucht, ob diese Perlen gegenüber der Wirkung von Wasser indifferent sind, ob also eine Aufnahme von Feuchtigkeit erfolgt. Dabei wurde in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur bzw. Firmenprospekten festgestellt, daß Polyäthylen praktisch kein Wasser aufnimmt, Styropor dagegen etwa 2%. Auch letzterer Wert ist also unbedeutend.

Dann wurde das Verdampfen von destilliertem Wasser aus Bechergläsern von 9 cm Höhe und 6,9 cm Durchmesser bzw. 11 cm Höhe und 6,4 cm Durchmesser ermittelt. Die Versuche wurden bei 22°C (Raumtemperatur), bei 40°C und bei 60°C durchgeführt. Bei den erhöhten Temperaturen befanden sich die Bechergläser in einem mit Kontaktthermometer regulierten Wasserbad. Periodisch wurde das Gewicht der Gläser mit Inhalt auf einer Analysenwaage festgestellt.

Von L. M. K. BOELTER, H. S. GORDON und J. R. GRIFFIN⁵ wurde eine Formel angegeben, nach der sich die von der Flächeneinheit einer unbedeckten Wasseroberfläche in der Zeiteinheit verdampfte Wassermenge berechnen läßt. Sie lautet

$$w = 0,00138 (pw - p)^{1,20}$$

wobei w = verdampftes Wasser in lb/sq. ft/h

² Vgl. z. B. C. F. GRIEF, *World Petroleum* 27 (1956) 56.

³ Den Firmen *Union Carbide Europe S.A.*, Genève (*Microballoons*), *Symalit AG*, Killwangen AG (*Polyäthylen*), und *Organchemie AG*, Zürich (Vertretung der *BASF*) (*Styropor*), danken wir bestens für die Überlassung von Mustern.

⁴ *Chem. Eng. News* 37 (1959) Nr. 16, S. 66.

⁵ L. M. K. BOELTER, H. S. GORDON und J. R. GRIFFIN, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 596.

pw = Partialdruck von Wasser in Luft, unmittelbar an der Oberfläche, in mm Hg

p = Partialdruck der Luftfeuchtigkeit, in großer Entfernung von der Wasseroberfläche, in mm Hg

pw beträgt bei 22°C 19,83 mm Hg
40°C 55,32 mm Hg
60°C 149,38 mm Hg

Bei unseren Messungen hatte die Luft des Raumes eine relative Feuchtigkeit von 40%. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Das gleiche Kurvenbild zeigt auch die nach der angegebenen Formel errechneten und in mg/cm²h ausgedrückten Werte. Die Übereinstimmung ist demnach gut.

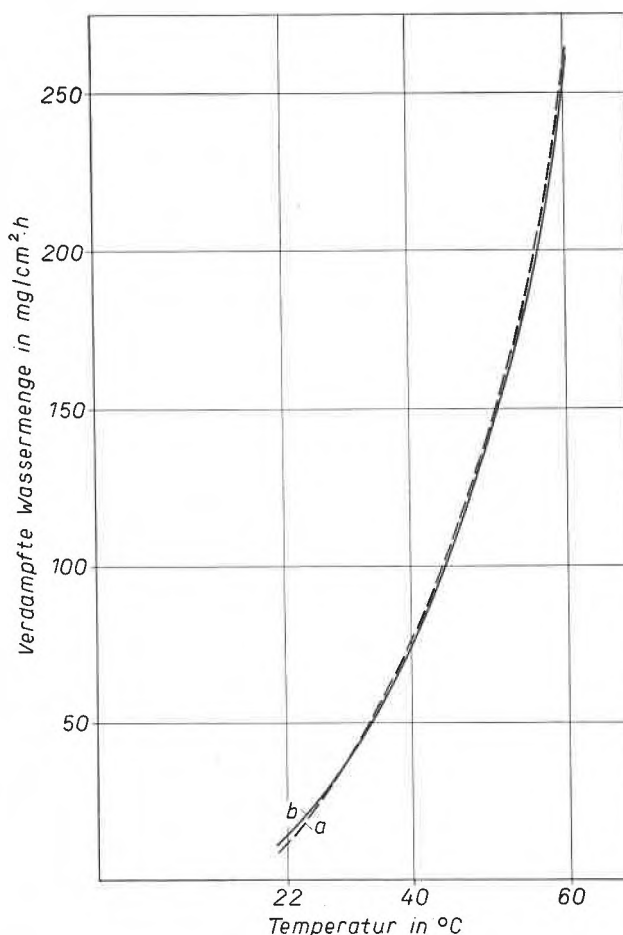


Abb. 1. Verdampfung von einer Wasseroberfläche ohne Schutzschicht. a berechnete, b gefundene Werte

Die *Oberflächenspannung* einer Flüssigkeit beeinflusst die Verdampfung bei Anwesenheit einer Schutzschicht von Kunststoffperlen insofern, als durch Kapillarwirkung die tatsächliche Flüssigkeitsoberfläche verändert wird. Wir untersuchten deshalb die Wirkung der Zusätze von 0,5 bzw. 1,0 Vol.-% eines handelsüblichen nichtionogenen Netzmittels zu destilliertem Wasser.

Die *Oberflächenspannung* dieser Flüssigkeit sank dadurch von 72,8 dyn/cm (20°C) auf 29,4 bzw. 29,2 dyn/cm ab. Bemerkenswert war jedoch die Feststellung, daß durch solche Zusätze die Verdampfung von Wasser in beiden Fällen um

32% vermindert wird. Diese Tatsache überrascht nicht, wenn man an die eingangs erwähnte Wirkung einer monomolekularen Ölschicht denkt. Grenzflächenaktive Stoffe werden naturgemäß an der Wasseroberfläche angereichert und verringern daher die Abgabe von Wasserdampf. Deshalb besteht auch kein quantitativer Unterschied bei Zusätzen von 0,5 bzw. 1,0 Vol.-%. Wasser von 60°C zeigte jedoch nach einiger Zeit ein Ausflocken des Netzmittels und damit wieder eine Zunahme der Wasserverdampfung.

In gleichen Bechergläsern wie den bei den Versuchen mit reinem Wasser verwendeten wurden die Flüssigkeitsoberflächen mit *Perlen aus Polyäthylen bzw. Styropor* bedeckt. Es wurden dabei jeweils drei verschiedene Schichthöhen eingehalten, und zwar 10, 20 und 30 mm. Die Versuchstemperaturen waren wieder 22°C, 40°C und 60°C. Die Versuchsdauer betrug 24 bis 96 Stunden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch wiedergegeben.

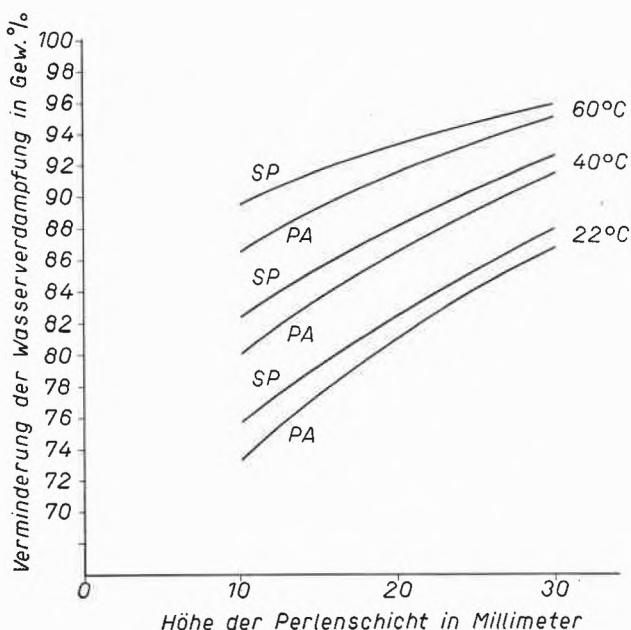


Abb. 2. Verminderung der Wasserverdampfung durch Schichten aus Kunststoffperlen. PA = Polyäthylen SP = Styropor

Die dort eingetragenen Werte zeigen, um wieviel Gewichtsprozent die Verdampfung gegenüber den Werten für reines Wasser ohne Schutzschicht vermindert wird. Die kleineren und wesentlich leichteren Styroporperlen sind dabei wirkungsvoller als diejenigen aus Polyäthylen.

Mit einer Perlenschicht aus Styropor von 30 mm wird das Verdampfen von Wasser bei 22°C um rund 88% auf etwa 12% verringert. Bei der gleichen Schichthöhe beläuft sich bei 60°C die Schutzwirkung mit Styroporperlen sogar auf fast 96%, so daß also die Verdampfung nur mehr etwa 4% des normalen Wertes beträgt, wie er aus Abb. 1 zu entnehmen ist. Durch eine Vergrößerung der Schichthöhe kann noch eine weitere Verbesserung erzielt werden.

Ein durchgeführter Versuch zeigte, daß ein Überzug von Polyäthylenperlen mit einer dünnen Schicht aus einem *Siliconfett* die Schutzwirkung um 3% verschlechtert.

Wir haben nun auch den umgekehrten Vorgang der Verminderung der Abgabe eines Dampfes von einer Flüssigkeitsoberfläche untersucht: die Verringerung der *Aufnahme eines Gases* durch eine mit Kunststoffperlen bedeckte Flüssigkeit.

Dazu wurde die Aufnahme von Luftsauerstoff durch eine Suspension von Mn(II)-hydroxyd entsprechend der Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Wasser nach L.W. WINKLER⁶ gemessen. Der durch die Flüssigkeit absorbierte Sauerstoff oxydiert in Gegenwart von Alkali das Mn(II)-hydroxyd zu Mn(III)-hydroxyd. Dieser Vorgang wird jodometrisch verfolgt.

Wir haben dabei in einem 250 ml fassenden Becherglas bei 22°C gearbeitet und die Flüssigkeit mit einem Magnetrührer gut durchmischt. Die Titrationen wurden nach ¼, ½, 1, 2, 4 und 6 Stunden vorgenommen. Nach einem Blindversuch wurde vorerst ohne Oberflächenbedeckung gearbeitet und dann anschließend mit je einer Schicht von Styroporperlen von 10 und 30 mm.

Die Wirksamkeit einer derartigen Schutzschicht auch gegenüber der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit ist aus Abb. 3 ersichtlich.

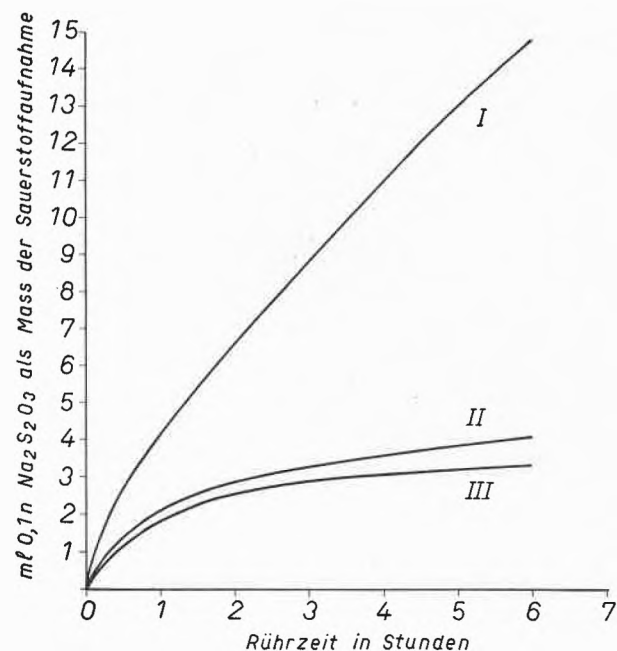


Abb. 3. Verringerung der Absorption von Sauerstoff in einer Flüssigkeit durch Kunststoffperlen, I Lösung ohne Schutzschicht, II mit 10 mm Styroporperlen, III mit 30 mm Styroporperlen. Der Verbrauch an 0,1-n Natriumthiosulfat ist ein Maß für die Aufnahme von Sauerstoff durch die Lösung

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß Schutzschichten aus Kunststoffperlen gut brauchbar sind, eine Flüssigkeit gegenüber einem Gasraum abzuschließen.

⁶ L.W. WINKLER, Z. anal. Chem. 53 (1914) 665.

L. PIATTI, A. KÜNG und S. GÜLLER

Laboratorien der Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur