

## Über organische Fluorverbindungen\*)

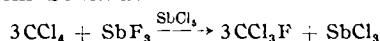
Von Dr. SCHERER, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst, Zentral-Laboratorium

Eingeg. 3. Mai 1939

Organische Fluorverbindungen haben in den letzten Jahren größere Bedeutung in der Technik erlangt. Erwähnt seien nur die von den Amerikanern gebrachten aliphatischen Chlorfluorderivate, die unter dem Sammelnamen Freon als sog. Sicherheitskältemittel in den Handel kamen, und die von der I. G. aufgefundenen fluorhaltigen Farbstoffe, deren wichtigster Vertreter unser offizielles Fahnentuchrot ist. Vielleicht ist es daher auch für den Wissenschaftler von Interesse, einmal einen kurzen, vom technischen Standpunkt aus gegebenen Überblick über die Synthese, die Verwendung und die Reaktionen dergattiger Fluorverbindungen zu erhalten.

Die wichtigste technische Synthese fußt auf einer Beobachtung von Swarts, der vor rd. 50 Jahren fand, daß  $SbF_3$  in Gegenwart von  $SbCl_5$  bei einer großen Anzahl von chlorierten Kohlenwasserstoffen das Chlor gegen Fluor austauschen vermag.

In der aliphatischen Reihe verläuft die Reaktion z. B. nach folgendem Schema:

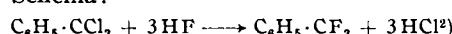


In der aromatischen Reihe ist ein Zusatz von  $SbCl_5$  nicht nötig.

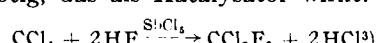
Wir konnten diese Synthese wesentlich vereinfachen. An Stelle des teuren und nur schwer zu regenerierenden  $SbF_3$  benutzen wir die wesentlich billigere wasserfreie Flüsssäure, die man durch fraktionierte Destillation und durch Absorption der rohen Flüsssäure darstellen kann.

Die aus Flußspat und Schwefelsäure entwickelten Flüsssäuredämpfe, die ungefähr 5% Wasser, ebensoviel Schweißfeldoxyd, Siliciumtetrafluorid und Schwefelsäure enthalten, werden in kalte Schwefelsäure geleitet. Dabei werden Fluorwasserstoff und Wasser gelöst, Schweißfeldoxyd und Siliciumtetrafluorid gehen unabsorbirt hindurch. Die Lösung von Fluorwasserstoff in Schwefelsäure, die ungefähr 50% Fluorwasserstoff enthält, wird nun mäßig erwärmt. Es entweicht reiner, 100%iger Fluorwasserstoff, der in einem Kondensator verflüssigt wird<sup>1)</sup>.

Die Fluorierung mit Fluorwasserstoff verläuft nach folgendem Schema:



Bei den aliphatischen Verbindungen ist noch ein Zusatz von  $SbCl_5$  nötig, das als Katalysator wirkt.



Nur in einem Falle können wir auch in der aliphatischen Reihe ohne Kontakt fluorieren, u. zw. das Methylchloroform  $CCl_3\cdot CH_3$ , dessen Konstitution ja stark an die des Benzotrichlorids erinnert, und dessen sämtliche Chloratome allein mit Fluorwasserstoff durch Fluor ersetztbar sind<sup>4)</sup>.

Neben dieser Synthese, Austausch von Chlor gegen Fluor, haben die anderen Methoden, die wir noch entwickelt haben, nämlich Ersatz der Hydroxyl- und Aminogruppe durch Fluor und die Anlagerung von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen, wenig technisches Interesse gefunden.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Fluor ist wichtig bei der Darstellung von Methyl- und Äthylfluorid, denn

\*) Vorgetragen auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in Frankfurt a. M. am 29. April 1939.

<sup>1)</sup> Franz. Pat. 741966.

<sup>2)</sup> D. R. P. 552919.

<sup>2)</sup> D. R. P. 575593.

<sup>4)</sup> D. R. P. 670130.

es gelingt nicht, diese Verbindungen aus den entsprechenden Chloriden herzustellen, wenn man nicht den technisch unmöglichen Weg über das Silberfluorid gehen will. Bei Gegenwart von Katalysatoren erhält man aus Methyl- und Äthylalkohol und Fluorwasserstoff die entsprechenden Fluoride mit sehr guten Ausbeuten.

Auch kerngebundenes Chlor läßt sich nicht durch Fluor ersetzen. Um Fluor in den Kern einzuführen, steht zwar die Methode von Schiemann<sup>5)</sup> zur Verfügung, die thermische Zersetzung von Diazoniumborfluoriden; die technische Durchführung ist aber noch nicht gelöst. Wir haben daher ein für die Technik leichter zu handhabendes Verfahren entwickelt. Wir gehen ebenso wie Schiemann von den entsprechenden Aminen aus, lösen sie in überschüssiger wasserfreier Fluorsäure und diazotieren mit festem Nitrit. Die Stickstoffabspaltung erfolgt ohne Katalysator durch einfaches Erwärmen. Die Ausbeuten betragen bei den einfachen Verbindungen 90%<sup>6)</sup>.

Die Anlagerung von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen schließlich haben wir nur in wenigen Fällen untersucht. Propylen, Butylen, aber auch höher molekulare Verbindungen, wie z. B. Ölsäure und ihre Derivate, addieren glatt Fluorwasserstoff. Die Reaktion überrascht durch die Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht. Während z. B. die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Ölsäure Tage dauert, ist sie mit Fluorwasserstoff in wenigen Minuten beendet<sup>7)</sup>.

### Verwendung.

Bei den fluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen liegt die größte Bedeutung auf dem Gebiet der Kältemittel. Sie sind ungiftig und unbrennbar, zwei Eigenschaften, die bisher keines der gebräuchlichen Kältemittel in sich vereinte. Es ist das Verdienst der Amerikaner, dies erkannt zu haben. Die wichtigsten Vertreter dieser Kältemittel sind:

Dichlordifluormethan =  $CF_2Cl_2$ . Es ist bekanntgeworden unter dem Namen Freon<sup>8)</sup>. Die I. G. bringt es unter dem Namen Frigen in den Handel. Sein Siedepunkt liegt bei  $-30^\circ$ . Es ist wohl das wichtigste Glied aus dieser Reihe.

Ferner wären zu nennen: Dichlortetrafluoräthan<sup>9)</sup> =  $CClF_2-CClF_2$ , Kp.  $+4^\circ$ , Trifluorchlormethan<sup>10)</sup> =  $CF_3Cl$ , Kp.  $-81^\circ$ , (dieses Kältemittel dürfte dazu berufen sein, das hochfeuergefährliche Äthan und Äthylen in den Tiefkältemaschinen zu ersetzen), Monofluortrichlormethan<sup>11)</sup> =  $CFCl_3$ , Kp.  $+25^\circ$ , Monofluordichlormethan<sup>12)</sup> =  $CHFCl_2$ , Kp.  $+9^\circ$ . Die beiden letzteren sind für Turbokompressoren bestimmt.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der Fluorkohlenwasserstoffe liegt auf dem Schädlingsbekämpfungsgebiet. So hat z. B. die Fluorstearinsäure<sup>13)</sup> bei der Bekämpfung der Peronospora ähnliche antibaktericide Wirkungen wie die bisher benutzten kupferhaltigen Präparate.

Aliphatische Fluorverbindungen können ferner zur Darstellung von Kunststoffen benutzt werden. Durch

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1186 [1927].

<sup>6)</sup> D. R. P. 600706.

<sup>7)</sup> Franz. Pat. 799432, D. R. P. 621977.  
<sup>8)</sup> Plank, Amerikanische Kältetechnik, 2. Bericht, VDI-Verlag 1938, S. 5. <sup>9)</sup> Ebenda S. 18. <sup>10)</sup> Ebenda S. 14.

<sup>11)</sup> Ebenda S. 12. <sup>12)</sup> Ebenda S. 15. <sup>13)</sup> Franz. Pat. 800303.

Abspaltung von 2 Chloratomen aus Chlorfluoräthanen gelangt man zu Äthylenverbindungen z. B. gemäß folgendem Schema:

$$\text{CF}_3\text{Cl}-\text{CFCl}_2 \xrightarrow{2\text{Cl}} \text{CF}_2 = \text{CFCl}$$

Dieses Trifluorchloräthylen<sup>14)</sup> läßt sich polymerisieren. Man erhält ein farbloses Polymerisat, das sich durch Unbrennbarkeit und Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln auszeichnet.

Bei den aromatischen Fluorverbindungen liegt die Bedeutung auf dem Farbstoffgebiet, im besonderen bei den Naphthol-AS-Farben.

Benzotrifluorid und seine Derivate lassen sich nämlich nitrieren und durch Reduktion in die entsprechenden Amine überführen. Die Diazoverbindungen geben mit Naphthol-AS-Grundierungen wertvolle Farbtöne. Dabei hat sich gezeigt, daß die  $\text{CF}_3$ -Gruppe nicht nur die Lichtechtheiten günstig beeinflußt — die meisten Kombinationen sind mit dem Indanthren-Etikett auszeichnbar — sondern auch den Farbton nach der gelben Seite hin verschiebt. Die  $\text{CF}_3$ -Gruppe ist also eine hypsochrome Gruppe. Von Seiten der I. G. ist eine Reihe Naphthol-AS-Echtbasen in den Handel gekommen, welche die Trifluormethylgruppe enthalten, die mit den im Handel befindlichen Grundierungen der Naphthol-AS-Reihe klare, leuchtende Gold-orange-, Orange- und Scharlachtöne von vor allem ausgezeichneter Lichtechtheit liefert<sup>15)</sup>. Die Kombination einer dieser Basen mit Naphthol AS ist von der Reichszeugmeisterei zum offiziellen Fahnenrot erklärt worden.

Im folgenden sei nun über einige wissenschaftlich interessante Beobachtungen berichtet, die wir bei der Bearbeitung der Fluorverbindungen gemacht haben. Um die aromatischen Trifluormethyl-Verbindungen darzustellen, mußten wir ja erst die entsprechenden Chlor-Derivate gewinnen. Nun sind zwar Benzotrichlorid und seine Derivate noch verhältnismäßig einfach zu erhalten; über die Perchlorierung von Polymethylbenzolen findet man aber in der Literatur kaum irgendwelche Angaben.

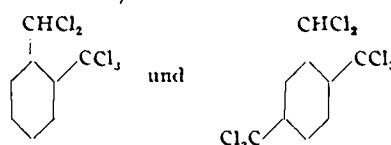
Versucht man z. B. Xylol in der üblichen Weise zu perchlorieren, so treten 4 Chloratome verhältnismäßig leicht in die Seitenketten, dann aber wird die Reaktionsgeschwindigkeit immer kleiner. Man muß tagelang Chlor einleiten, bis die Reaktion zu Ende geht. Wir haben daher vor allem versucht, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Hierfür stehen 2 Mittel zur Verfügung: das Licht und der Chlor-Partialdruck.

Die Bedeutung des Lichtes bei der Seitenketten-chlorierung, die ja schon längst bekannt ist, wird i. allg. stark überschätzt. So haben wir beobachtet, daß auch bei völligem Ausschluß von Licht die Reaktionsgeschwindigkeit nur ungefähr um die Hälfte kleiner ist als bei starker Belichtung. Es besteht auch kein Unterschied zwischen U.V.-Licht und dem Licht des sichtbaren Spektrums, in dem im wesentlichen die Absorptionslinien von Chlor liegen.

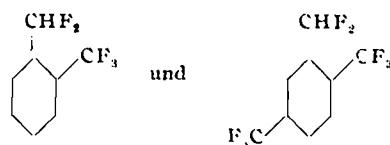
Weit stärker reaktionsbeschleunigend wirkt, wie wir gefunden haben, die Erhöhung des Chlor-Partialdrucks. Bei 10%igem Chlor-Überschuß fordert die Perchlorierung von Xylol ungefähr 30 h; bei 3–4fachem Überschuß kann man die Reaktion in 8–10 h zu Ende führen. Es besteht also eine regelmäßige Proportionalität zwischen Chlor-Verbrauch und Chlor-Zufuhr, oder anders ausgedrückt: die Chlorierung erfolgt in eindeutiger Abhängigkeit vom Chlor-Partialdruck<sup>16)</sup>.

Auf diese Weise lassen sich im m- und p-Xylol und selbstverständlich auch im Mesitylen alle Wasserstoffatome der Seitenketten durch Chlor ersetzen. Überraschender-

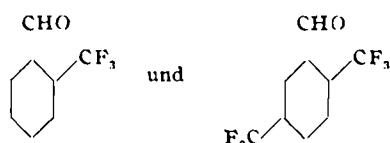
weise verhalten sich o-Xylol und Pseudocumol ganz anders. Nach Ersatz von 5 bzw. 8 Wasserstoffatomen ist die Chlor-Aufnahme beendet, und es gelingt nicht, das letzte Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen. Man erhält also das o-Trichlormethyl-benzalchlorid und das 2,5-Bis-trichlormethyl-benzalchlorid<sup>17)</sup>



Diese Verbindungen lassen sich mit Fluorwasserstoff in die entsprechenden Fluorverbindungen überführen, eine Reaktion, die wir nicht erwartet hatten, denn bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Benzalchlorid erhält man nur harzartige Produkte. Man erhält also o-Trifluormethyl-benzalfluorid und Bis-trifluormethyl-benzalfluorid

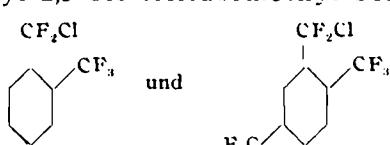


Diese Benzalfluoride lassen sich mit konz. Schwefelsäure zu trifluormethyl-substituierten Benzaldehyden verseifen<sup>18)</sup>:

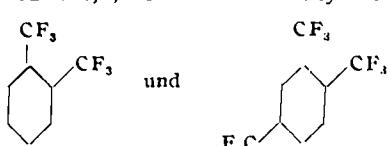


wodurch nun auch Aldehyde mit  $\text{CF}_3$ -Gruppen leicht zugänglich geworden sind, denn Trifluormethylbenzole können bisher nach den üblichen Synthesen nicht in Aldehyde übergeführt werden.

Wie schon erwähnt, lassen sich in Methylbenzolen, die o-ständige Methylgruppen enthalten, nicht sämtliche H-Atome der Seitenketten durch Chlor ersetzen. Es ist dies sicherlich auf sterische Hinderung zurückzuführen. Die 5 enggepackten Chloratome mit ihrem großen Atomradius beanspruchen so viel Raum, daß für das letzte Chloratom kein Platz mehr bleibt. Wir haben uns daher die Frage vorgelegt: Wenn man die 5 Chloratome durch Fluor mit seinem wesentlich kleineren Atonradius ersetzt, genügt dann der Platz, um auch das 6. Wasserstoffatom durch Chlor zu ersetzen? Diese Vermutung erwies sich als richtig. Man erhält also folgende Verbindungen: 1-Difluorchlor-methyl-2-trifluormethyl-benzol und das 1-Difluor-chlormethyl-2,5-bis-trifluormethyl-benzol



Selbstverständlich kann nun auch dieses Chlor gegen Fluor ausgetauscht werden, so daß man zum o-Bis-trifluorniethyl- bzw. 1,2,4-Tri-trifluormethyl-benzol



gelangt.

Vielleicht wäre nun noch einiges über den Einfluß von Substituenten auf die Chlorierung und Fluorierung von Methylbenzolen zu sagen. Die meisten Substituenten stören. Neben Chlor gestatten nur die Carbonyl- und die

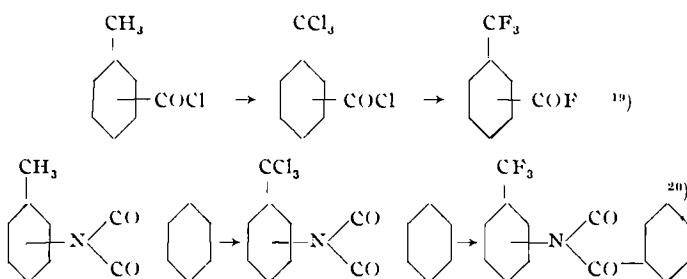
<sup>14)</sup> D. R. P. 677071.

<sup>15)</sup> D. R. P. 551882; D. R. P. 588781; D. R. P. 590255.

<sup>16)</sup> Franz. Pat. 798727.

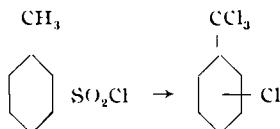
<sup>17)</sup> D. R. P. 668033. <sup>18)</sup> D. R. P. 670833.

Phthalimid-Gruppe Perchlorierung und Fluorierung der Methylgruppe gemäß folgenden Gleichungen:

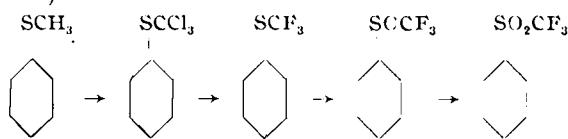


Die übrigen Substituenten, die wir noch untersucht haben, stören entweder bei der Fluorierung oder schon bei der Chlorierung. So läßt sich z. B. Tolunitril zwar noch in das Trichlormethylbenzonitril überführen, aber nicht mehr fluorieren.

Nitrotoluol läßt sich schon nicht mehr perchlorieren, man erhält im günstigsten Falle Nitrobenzalchlorid, und im Falle des Toluolsulfochlorids wird sogar die Sulfochloridgruppe abgespalten und durch Chlor ersetzt gemäß folgender Gleichung:



Zum Schluß sei noch eine andere Gruppe von aromatischen Fluorverbindungen erwähnt, deren  $\text{CF}_3$ -Gruppe nicht mehr direkt am Benzolkern sitzt. Im Trichlormethylphenylsulfid<sup>21)</sup> nämlich, das durch die Arbeiten von Zinke leicht zugänglich geworden ist, kann man die Chloratome leicht gegen Fluor austauschen. Man erhält das Trifluormethylphenyl-sulfid gemäß folgendem Reaktionsschema<sup>22)</sup>:



Im Gegensatz zu den Methylbenzolen kann hier der Phenylkern alle möglichen Substituenten, so z. B. Chlor-, Methyl-, Carboxyl- und Nitrogruppen, enthalten, so daß

<sup>19)</sup> Franz. Pat. 820795.

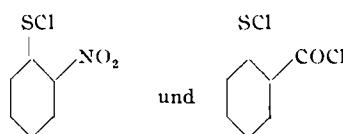
<sup>20)</sup> Franz. Pat. 805704.

<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 845 [1910].

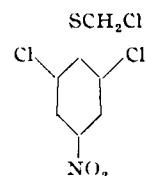
<sup>22)</sup> Franz. Pat. 820796.

die Reaktion nicht auf das einfache Trifluormethyl-phenylsulfid beschränkt ist.

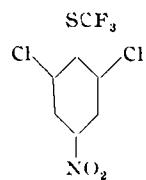
Diese Körperklasse ist recht stabil, die Verbindungen lassen sich nitrieren und chlorieren. Mit Oxydationsmitteln erhält man entweder die entsprechenden Sulfoxide oder die Sulfone. Auch hier haben wir einige Ausnahmen beobachtet. Sitzt in o-Stellung zur Methylsulfidgruppe ein Substituent 2. Ordnung, so erhält man unter Abspaltung der Methylgruppe ein Derivat des Phenylschwefelchlorids, also z. B.



Ist die Methylsulfidgruppe von 2 Substituenten flankiert, so wird nur ein Chloratom bei der Seitenkettenchlorierung aufgenommen. Man erhält also aus 2,6-Dichlor-4-nitrophenyl-methylsulfid folgendes Derivat:



Dieses Verhalten erscheint um so erstaunlicher, als sich 2,6-Dichlortoluol immerhin bis zur Benzalchloridstufe chlorieren läßt. Diese sterische Hinderung ist wahrscheinlich durch den Valenzwinkel des Schwefels begründet. Das wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß es uns nicht gelang, das auf einem anderen Wege dargestellte 2,6-Dichlor-5-nitro-trifluorthioanisol



zum Sulfon zu oxydieren.

Dieser Bericht ist einseitig und lückenhaft; die Arbeiten sind eben vom technischen Standpunkt aus unternommen worden. Trotzdem dürfte die eine oder andere Beobachtung auch für den reinen Wissenschaftler von Interesse sein.

[A. 41.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Die photometrische Bestimmung von Eisen und Kupfer in Aluminium und Aluminiumlegierungen

Von Ing.-Chem. ROBERT BAUER und cand. chem. JOSEF EISEN

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Forschungsanstalt der Dürrener Metallwerke A.-G.

Eingeg. 4. März 1939

#### 1. Die photometrische Bestimmung des Eisens.

Zur Beurteilung der Güte einer Leichtmetall-Legierung ist die Kenntnis ihres Eisengehaltes unerlässlich. Eine einfache, schnelle und billige Eisenbestimmung, die auch in der Hand einer angelernten Arbeitskraft als Serienbestimmung zuverlässige Werte ergibt, ist daher von allgemeinem Interesse.

Die bisher vorgeschlagenen und angewandten Verfahren<sup>1)</sup> erfüllen weder die Forderung nach geringem Zeitbedarf, noch gewährleisten sie nach unseren Erfahrungen genügende Sicherheit in der Hand angelernter Kräfte. Fast alle Methoden zur Feststellung des Eisengehaltes werden durch anwesende Legierungsbestandteile gestört und setzen ihre Abtrennung voraus. Steinhäuser u. Ginsberg<sup>2)</sup>

haben nachgewiesen, daß das bekannteste colorimetrische Verfahren mit Rhodansalzen nur dann reproduzierbare Werte ergibt, wenn der Ferrirhodanidkomplex mit  $\text{SO}_2$ -gesättigtem Äther ausgeschüttelt wird. Durch die damit verbundene Arbeitserschwerung (dreimaliges Ausschütteln, Geruchsbelästigung, Notwendigkeit, die Hände durch Gummi zu schützen) verliert diese Methode die Eigenschaften einer Schnellbestimmung. Die kürzlich von Pinsl mitgeteilte Schnellbestimmung des Eisens mit Rhodanid<sup>3)</sup> scheint allerdings die Ausschüttlung überflüssig zu machen. Wir erhielten bei kurzer Nachprüfung gute Ergebnisse. Es ist daher möglich, daß die Ferrirhodanidmethode auch im Serienbetrieb bei angelernten Arbeitskräften genaue Ergebnisse liefert.

Nachstehend wird über eine andere Methode berichtet, die bereits seit einem Jahr in unserem Laboratorium, auch bei Ausführung durch angelernte Hilfsarbeiter, gute Er-

<sup>1)</sup> Chemische Analysemethoden für Aluminium und seine Legierungen. Aluminium-Zentrale, Berlin 1938, II. Aufl., Blatt Fe 1—4. S. a. Steinhäuser, diese Ztschr. **51**, 35 [1938].

<sup>2)</sup> K. Steinhäuser u. H. Ginsberg, Z. analyt. Chem. **104**, 385 [1936].

<sup>3)</sup> H. Pinsl, Aluminium **20**, 706 [1938].