

Die Identifizierung dieser Flecke ist schwierig, da bis auf die in der Zusammenstellung aufgeführten Phenolalkohole Vergleichssubstanzen fehlen. Von der Annahme ausgehend, daß es sich zur Hauptsache um die Methylol-Verbindungen der Polymethylen-phenole handeln müsse, setzten wir die reinen bereits erwähnten Zwei- und Dreikernphenole mit Formaldehyd in alkalischer Lösung um und chromatographierten deren rohe Umsetzungprodukte in der gleichen Weise zweidimensional wie das Resol. Die gebildeten Flecke hatten in der Tat die erwarteten  $R_F$ -Werte. Allerdings ließ sich so nicht exakt entscheiden, ob die Zweikern-phenolalkohole sich vom o,p'- oder vom p,p'-Dioxy-diphenylmethan ableiten, da diese annähernd gleiche  $R_F$ -Werte besitzen. Entsprechendes gilt von den höhengliedrigen Verbindungen. Indessen bestätigen die Versuche trotz dieser Einschränkung, daß die Resole im wesentlichen ein Gemisch von Methylol-Verbindungen der Mehrkernphenole darstellen.

Allerdings muß erwähnt werden, daß Dimethylenäther vom Typ des Saliretons<sup>11)</sup> sich papierchromatographisch anscheinend ähnlich verhalten wie Zweikernphenole. Die Untersuchung wird erschwert, da bisher außer dem Salireton selbst noch keine weiteren derartigen vom unsubstituierten Phenol abgeleiteten Äther und erst recht nicht deren Methylol-Verbindungen in reiner Form bekannt sind.

Auf Methylol-Verbindungen, Novolake und Resole der substituierten Phenole kann das chromatographische Verfahren in der gleichen Weise angewendet werden. Die Gesetzmäßigkeiten bleiben bestehen, lediglich die  $R_F$ -Werte ändern sich geringfügig. Z. B. hat die Papierchromatographie bei der Darstellung der reinen Methylol-

<sup>11)</sup> E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 841 [1941].

Verbindungen des m-Kresols sehr gute Dienste geleistet<sup>12)</sup>.

Leider ist die Bestimmung der Phenole selbst mit Hilfe der Papierchromatographie noch sehr unbefriedigend. Am besten scheint noch die von Hossfeld<sup>13)</sup> beschriebene Methode zu sein, bei der Kupplungsprodukte der Phenole mit Diazonium-Verbindungen getrennt werden. Wir kuppelten wiederum mit diazotierter Sulfanilsäure in alkalischer Lösung und eluierten mit sek. Butylalkohol/Wasser. Da die Azoverbindungen farbig sind, ist die Entwicklung des Papierchromatogramms leicht zu verfolgen. Indessen haben der Methode einige grundsätzliche Mängel an. So bildet sich neben der Mono- meistens auch eine Bis-Azoverbindung, die einen erheblich kleineren  $R_F$ -Wert hat; darüber hinaus trennt sich das Lösungsmittelgemisch in zwei Phasen auf, wodurch die Konstanz der  $R_F$ -Werte beeinträchtigt wird. m- und p-Kresol lassen sich indessen klar voneinander trennen.

Daß die papierchromatographischen Verfahren erst bei quantitativer Ausgestaltung ihren vollen Wert erhalten, ist sicher. Die von Freeman<sup>14)</sup> herangezogene Beziehung zwischen Menge und Fleckengröße, die gewichtsmäßig ermittelt wird, erscheint noch etwas umständlich, da man ständig Vergleichslösungen bestimmter Konzentration von den einzelnen Phenolalkoholen mitlaufen lassen muß. Ein kolorimetrisches Verfahren dürfte vorteilhafter sein. Über eigene Messungen wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Eingeg. am 24. September 1953 [A 535]

<sup>12)</sup> J. Reese, Chem. Ber. 86, 979 [1953].

<sup>13)</sup> R. L. Hossfeld, J. Amer. chem. Soc. 73, 852 [1951]. Wen-Hua Chang, R. L. Hossfeld u. W. M. Sandstrom, J. Amer. chem. Soc. 74, 5766 [1952].

<sup>14)</sup> J. H. Freeman, Analyt. Chemistry 24, 2001 [1952].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Die quantitative Verbrennung Fluor-haltiger organischer Substanzen

Von Dr. R. WICKBOLD, Marl

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G. Marl, Kreis Recklinghausen

Die vom Verfasser entwickelte Quarzapparatur zur Verbrennung Halogen-haltiger organischer Substanzen eignet sich auch zum quantitativen Aufschluß Fluor-haltiger Verbindungen. Es wird gezeigt, daß sich das gesamte Fluor als Natriumfluorid in der Vorlage befindet, in der es nach bekannten Makro- oder Mikroverfahren bestimmt werden kann.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Fluors in organischen Substanzen liegen vor allem im Aufschluß. Zur Zerstörung der C—F-Bindung müssen sehr energisch wirkende Agentien angewendet werden. Während die übrigen Halogene noch durch Schmelzen mit Natriumperoxyd befreit werden können, gelingt dies im Falle des Fluors nicht mehr mit Sicherheit. In dem Zusammenschmelzen der Probe mit Alkalimetall, besonders Kalium, steht dagegen ein zuverlässiges Verfahren zur Verfügung<sup>1)</sup>. Es liegt aber in der Natur dieser Arbeitsweise, daß der Aufschluß leichtflüchtiger bzw. gasförmiger Substanzen nur schwierig oder sogar unmöglich ist. Das gleiche gilt, wenn organische Substanzen auf ihren Gehalt an Fluor-Spuren analysiert werden sollen.

Nachdem wir in unserem Laboratorium eine neuartige Verbrennungsapparatur zur Halogen-Bestimmung in organischen Substanzen entwickeln konnten<sup>2)</sup>, lag es nahe, das Gerät auch für den vorliegenden Fall zu verwenden.

Das Prinzip der Apparatur sei nur kurz angedeutet: In einem kräftigen Sauerstoff-Strom wird die Analysenprobe durch Erhitzen von außen mehr oder weniger vollständig verbrannt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden

durch eine Hilfsflamme geleitet, die mit Sauerstoff-Überschuß brennt, wodurch die Verbrennung vervollständigt wird. Als Hilfsgas wird Leuchtgas oder — wegen der größeren Reinheit zweckmäßiger — Wasserstoff verwendet. Die hohe Temperatur der Hilfsflamme macht die äußere Kühlung des Reaktionsraumes durch Wasser erforderlich.

Da besonders bei Verwendung von Wasserstoff im Inneren der Flamme Temperaturen um 2000 °C herrschen dürfen, war anzunehmen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff hier jegliche organische Bindung zerstört werden würde. Bedenken bestanden jedoch hinsichtlich eines möglichen Angriffs des gebildeten Fluorwasserstoffs auf die Quarzapparatur.

Bevor entsprechende Versuche aufgenommen werden konnten, mußten wir uns möglichst reine Testsubstanzen verschaffen. Von befreundeter Seite wurden uns einige analysierte Muster zur Verfügung gestellt<sup>3)</sup>. Weitere Präparate stellte Fr. Dr. Petzel her. Schließlich stand uns noch ein Muster von handelsüblichem „Teflon“ aus den USA zur Verfügung.

<sup>1)</sup> F. Specht: Quantitative anorganische Analyse in der Technik; Verlag Chemie, Weinheim 1953, S. 170.

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 64, 133 [1952].

<sup>3)</sup> Für die Überlassung dieser Testsubstanzen danken wir der Farbwerke Hoechst A.G. auch an dieser Stelle verbindlichst.

Unsere Versuche bestätigten die Vermutung, daß die Verbrennung in der Quarzapparatur tatsächlich quantitativ verläuft. Es zeigte sich ferner, daß unsere Bedenken, es könnten Korrosionen in der Apparatur auftreten, unbegründet waren. Bei den hohen, für Verbrennungsapparate recht ungewöhnlichen Gasgeschwindigkeiten hat die gebildete Fluorwasserstoffsäure kaum Gelegenheit, mit den Quarzwandungen zu reagieren. Ein etwaiger Angriff hält sich zumindest in sehr bescheidenen Grenzen. Wir konnten nach rund 60 Verbrennungen noch keinerlei Veränderungen an der Apparatur erkennen.

Tabelle 1 zeigt Ergebnisse der Testanalysen. Es sei erwähnt, daß die Vorlage mit 10 ml 1 n Natronlauge beschickt wurde, und anfallende Fluorid-haltige Vorlagelösungen nach dem Bleichlorfluorid-Verfahren aufgearbeitet wurden. In dem isolierten Niederschlag wurde das Chlor mit Silbernitrat titriert.

Nr.	Substanz	% F theoret.	% F gefunden.	Bemerkung
1	4-Fluordiphenyl	11,05	11,02	
			10,92	
2	β-Fluornaphthalin	13,00	12,90	
			13,01	
3	4,4'-Difluordiphenyl	19,98	20,08	
			19,99	
4	2,4,4'-Trifluordiphenyl	27,38	27,31	
			27,45	
5	Monofluor-brombenzol	10,87	10,78	Br = 45,5–45,6 %
			11,00	
6	Aethylsulfoufluorid	16,96	16,59	Prod. enthält daneben noch
			16,66	0,62 % Cl
7	„Hostaflon“ – Poly-chlorfluoräthylen	48,93	48,60	normale
8	„Teflon“ – Polyfluor-äthylen	76,00	75,45	Handelsware
			75,55	

Tabelle 1

Die Analysenergebnisse sind mit geringen Fehlern belastet, die der Bleichlorfluorid-Methode anhaften. Es zeigt sich aber doch wohl deutlich, daß die Verbrennung und auch die Absorption des gebildeten Fluorwasserstoffs quantitativ verlaufen. Beim Verbrennen zeigten alle aufgeführten Substanzen ein den anderen Halogen-Verbindungen analoges Verhalten. Sollte gelegentlich eine Substanz zur plötzlichen Zersetzung neigen — wir beobachteten dies z. B. bei Tetrazaborfluoriden — so übergießt man die Ein-

waage im Schiffchen mit etwas Glykol. Diese Mischung brennt dann völlig ruhig und gleichmäßig ab. Die Dauer der Verbrennungen beträgt bei Einwaagen bis zu 1 g höchstens 10 Minuten.

Die Apparatur kann auch bei der Analyse sehr geringer Fluor-Gehalte, beispielsweise organischer Flüssigkeiten, benutzt werden. Ein Zusatzgerät<sup>4)</sup>, das in der Apparatur die Stelle des normalen, durch Schliff auswechselbaren Brenners einnimmt, stellt die Kombination eines Brenners mit einem Zerstäuber dar. Mit diesem von uns als Saugbrenner bezeichneten Gerät gelingt es, beliebig große Flüssigkeitsmengen in die Apparatur einzusaugen und darin quantitativ zu verbrennen. Es wurde von uns ursprünglich für die Bestimmung von Chlor- und Schwefel-Spuren entwickelt, bewährte sich aber auch für die Analyse auf Fluor-Spuren (Tabelle 2).

4-Fluor-diphenyl gelöst in	Fluor in mg/kg eingewogen	Fluor in mg/kg gefunden
n-Butanol .....	20	21
n-Butanol .....	58	57
Benzol .....	96	97
Benzol .....	109	108
n-Butanol .....	143	143
n-Butanol .....	180	180
n-Butanol .....	223	220
n-Butanol .....	264	255

Tabelle 2

Für die Aufarbeitung der Vorlagelösungen wurde das photometrische Verfahren nach D. Monnier und Mitarb.<sup>5)</sup> angewendet. Von einer näheren Beschreibung sei hier abgesehen. Die hohe Genauigkeit des Bestimmungsverfahrens läßt erkennen, daß Verbrennung und Absorption unbedingt quantitativ ablaufen.

Das Verbrennungsverfahren erweist sich damit als ein sehr zuverlässiger Weg, organisch gebundenes Fluor in die ionogene Form überzuführen. Der geringe Zeitbedarf läßt allerdings den bisher noch bestehenden Mangel an einer Schnellmethode zur Aufarbeitung der Fluorid-haltigen Vorlagelösungen, speziell beim Vorliegen von Makromengen, besonders fühlbar werden.

Eingeg. am 1. Februar 1954 [A 552]

<sup>4)</sup> Hersteller der kompletten Apparatur: Heraeus Quarzschmelze, Hanau/M.

<sup>5)</sup> Helv. chim. acta 31, 929 [1948].

## Zuschriften

### Darstellung von Aldehyden aus Carbonsäuren

IV. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Darstellung von Formaldehyd-[<sup>14</sup>C]

Von Prof. Dr. F. WEYGAND und Dipl.-Chem. H. LINDEN  
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Überraschenderweise zeigte sich, daß die Reduktion von *N*-Methylformanilid zu Formaldehyd besonders glatt verläuft. Man erhält unter Verwendung von  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{1}{2}$  Mol LiAlH<sub>4</sub> pro Mol *N*-Methylformanilid in Tetrahydrofuran bei 0 °C und Reduktionszeiten zwischen  $\frac{1}{2}$  und 2  $\frac{1}{2}$  h Formaldehyd-Ausbeuten zwischen 85 und 95 % d.Th. (Tab. 1). Der Formaldehyd wurde als Dinitrophenylhydrazone (Fp 161 °C) sowie als Formaldimedon (Fp 189 °C) bestimmt.

Das *N*-Methylformanilid stellten wir entweder durch Kochen von *N*-Methylanilin mit Ameisensäure in Toluol her<sup>2)</sup> (Ausb. 90 %), oder aus Natriumformiat durch Erhitzen mit *N*-Methylanilinhydrochlorid auf 150 °C und Extraktion mit Tetrahydrofuran (Ausb. an Rohprodukt 90–95 % d.Th.). Die Reduktion dieses Rohproduktes lieferte Formaldehyd in einer Ausbeute von 75–80 % d.Th. im 3 mMol-Maßstab. Da sich Natriumformiat

<sup>1)</sup> III. Mitt. F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer u. I. Eigen, diese Ztschr. 65, 525–531 [1953].

<sup>2)</sup> Org. Syntheses 20, 66 [1940].

durch katalytische Reduktion von Natriumhydrogencarbonat im mMol-Maßstab in über 90 proz. Ausbeute gewinnen läßt<sup>3)</sup>, ergibt sich demnach eine Ausbeute von Formaldehyd von 64–72 % d.Th., berechnet auf Bariumcarbonat.

Mol LiAlH <sub>4</sub> /Mol <i>N</i> -Methyl-formanilid	Reduktions- dauer	% d.Th. Ausb.
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$ h	78,5
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$ h	88
$\frac{1}{4}$	2 h	88'
$\frac{1}{2}$	1 h	87
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ h	85
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$ h	88
$\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$ h	
$\frac{1}{2}$	50 min	95
$\frac{1}{2}$	50 min	98
$\frac{1}{2}$	2 h	90

Tabelle 1

Reduktion von *N*-Methylformanilid zu Formaldehyd mit LiAlH<sub>4</sub> bei 0 °C

<sup>3)</sup> D. B. Melville, J. R. Rachele u. E. B. Keller, J. biol. Chemistry 169, 419 [1947]; F. Kögl, J. Halberstadt u. T. J. Barendregt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 68, 387 [1949]; P. T. Adams, R. E. Selfy u. B. M. Tolbert, U. C. R. L. 1289; F. Weygand u. O. A. Großkinsky, Chem. Ber. 84, 839 [1951].