

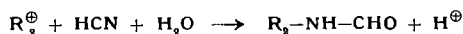
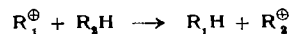
N-Formyl-amine aus Isoparaffinen

Von Dr. W. HAAFF

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Olefine bzw. Alkohole reagieren in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Blausäure unter Bildung von N-Formyl-aminen¹⁾. Diese als Ritter-Reaktion bekannte Umsetzung läßt sich durch einen Carbonium-Ionen-Mechanismus deuten²⁾.

Auch Isoparaffine werden in N-Formylamine überführt, wenn man sie mit geeigneten Olefinen oder Alkoholen nach der Ritter-Reaktion umsetzt. Hierbei übernimmt ein aus dem Olefin bzw. Alkohol gebildetes Carbonium-Ion ein Hydrid-Ion vom Isoparaffin und wird damit zum gesättigten Kohlenwasserstoff, während das Isoparaffin in ein tertiäres Carbonium-Ion übergeht, das Blausäure anlagert.



Als Beispiel sei die Darstellung von 1-Formylamino-adamantan (Fp 140 °C) erwähnt. Dieses läßt sich mit tert. Butyl-Carbonium-Ion (aus tert. Butanol) als Hydrid-Acceptor in 76-proz. Ausbeute aus Adamantan darstellen. Seine Verseifung mit konz. Salzsäure liefert 1-Amino-adamantan, Fp 180–192 °C (Lit.³⁾: 160–190 °C).

Eingegangen am 30. Januar 1961 [Z 41]

¹⁾ R. Graf, DBP 870856 (1940); Chem. Zbl. 1954, 6341. — J. J. Ritter u. P. P. Minieri, J. Amer. chem. Soc. 70, 4045 [1948]. — ²⁾ M. Mousseron, R. Jacquier u. H. Christol, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 235, 57 [1952]. — ³⁾ H. Stetter, J. Mayer, M. Schwarz u. Q. Wulff, Chem. Ber. 93, 226 [1960].

Versamlungsberichte

Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen

Die Arbeitstagung wurde von der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ vom 26. bis 29. Oktober 1960 in München veranstaltet.

Aus den Vorträgen:

Mikroelementaranalyse; funktionelle Gruppen

Einen Beitrag zur Automatisierung der Elementaranalyse lieferte H. Malissa (Wien) mit seinem Bericht über eine Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Schwefel (und evtl. Wasserstoff) in organischen Substanzen. Da der Hauptanteil der Analysendauer bei der Austreibung der Verbrennungsprodukte sowie der Konstantwägung der Absorptionsröhrchen liegt, mußte hier angesetzt werden, um eine wesentliche Zeitverkürzung zu erzielen. Die Substanz wird oberhalb 1000 °C im leeren Rohr mit reinem Sauerstoff verbrannt und die Verbrennungsgase mit entspr. Geschwindigkeit abgesaugt. Eine thermische Dissoziation von Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Wasser spielt bei der gewählten Temperatur noch keine Rolle. Die Verbrennungsprodukte werden in Elektrolyten absorbiert. Die Leitfähigkeitsänderung wird über Kompensationslinienschreibern zur quantitativen Bestimmung ausgewertet. Die Gesamtanalysendauer liegt einschließlich der zeitraubenden Einwaage bei etwa 8–10 min. Durch Bestimmung des C/H-Verhältnisses nach Unterzaucher ist eine weitere Zeitersparnis zu erzielen.

R. Belcher (Birmingham) besprach die Arbeitsweise im Ultramikrobereich. Als Waage verwendet er die Quarzfaden-Ultramikrowaage der Fa. Oerting Ltd. Die Wägung ist rasch und einfach ausführbar. Bei einer Belastung von 0,5 g kann auf 0,1 µg genau abgelesen werden. Besonders sei die von Belcher entwickelte Fluorbestimmung erwähnt. Diese bisher einzige Reaktion, bei der Fluorid-Ionen eine Färbung liefern, beruht auf der Umsetzung von F⁻ bei pH = 4,3 mit der Chelatverbindung von Cer(III) mit dem sog. „Alizarinkomplexon“ (1,2-Dihydroxyanthrachinon-3-methylamin-N,N-diessigsäure). Nach etwa 30 min ist die Farbentwicklung beendet und die Blaufärbung kann gemessen werden. Auch der Kolbenaufschluß, die Verbrennung der Substanz im O₂-gefüllten Kolben, kann in der Ultramikroanalyse verwendet werden, wenn die Endbestimmung im Kolben ausgeführt wird. Zur quantitativen Bestimmung von Phosphor wird Chinolin-phosphormolybdat dem Ammoniumphosphormolybdat vorgezogen. Zur Bestimmung des Arsens wird die Verbrennung nun auch an einer Quarzhalterung, wie sie Merz¹⁾ vorgeschlagen hat, ausgeführt.

W. Rademacher und A. Hoverath (Essen) entwickelten ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, das eine Bereicherung der Automatisierung der Elementaranalyse verspricht. Die Apparatur ist einfach und im wesentlichen der von Grote und Krekeler nachgebildet. Der Entgasungsraum wird zunächst mit Stickstoff beschickt, während in den Verbrennungsraum sofort Sauerstoff eingeleitet wird. Nach Verbrennen der flüchtigen Anteile wird der Stickstoff-Strom abgestellt und ebenfalls Sauerstoff durchgeleitet. Dadurch werden die Rückstände der Entgasung quantitativ verbrannt. Auf diese Weise ist es möglich, zwischen den vergasbaren Anteilen einer Substanz und dem Rückstand zu unterscheiden. Die Verbrennung dauert etwa 90 sec.

F. Salzer (Marl) verbrennt die Substanz im leeren Rohr und absorbiert die Verbrennungsgase in Preglischen Absorptionsröhrchen. Diese Art der Verbrennungsanalyse ist trotz Programmregler des Kurzbreiters für die verschiedensten Stoffe keine vollkommene

Automatisierung, wie sie z. B. von Malissa angestrebt wird. Die Methode verspricht durch Ausschaltung jeglicher subjektiven Beeinflussung bei der Verbrennung aber eine exakte und universelle Arbeitsweise. Voraussetzung ist eine ausreichende Feuchtigkeits- und Temperaturkonstanz, wobei die Luftfeuchtigkeit möglichst niedrig zu halten ist.

A. Götz (Knapsak) berichtete über eine Verkürzung der Analysendauer bei der Sauerstoff-Bestimmung nach Schülze-Zimmermann-Unterzaucher durch gaschromatographische Endbestimmung der mit Kohle bei 1120 °C umgesetzten Crackprodukte. Als Trägergas kann Argon oder auch Wasserstoff verwendet werden, wobei letzteres den Sauerstoff rascher von der Kohle desorbiert. Als stationäre Phase dient Aktivkohle (Bayer, Leverkusen), die Arbeitstemperatur beträgt 30 °C, ausgewertet wird durch Messung der Wärmeleitfähigkeit.

S. Gorbach (Frankfurt/M.-Höchst) schlug eine weitgehende Rationalisierung der Sauerstoff-Bestimmung durch automatische Titration vor. Das laufend gebildete Kohlendioxyd wird in eine Titrationszelle mit Bariumhydroxydlösung eingeleitet und die durch ausfallendes Bariumcarbonat eintretende Spannungsdifferenz durch Zugabe von frischem Bariumhydroxyd eliminiert. Der pH-Wert wird immer auf 11 gehalten. Auf diese Weise ist auch genau zu erkennen, wann die Verbrennung bzw. Austreibung der Pyrolyseprodukte beendet ist. Die Bariumhydroxydlösung wird mittels einer Motorburette zugepumpt, die über einen Photoregler gesteuert wird. Die Titrationszelle faßt 50 ml. Diese Art der Endbestimmung kann selbstverständlich auch auf eine reine Kohlendioxyd-Bestimmung, z. B. in Abwässern angewendet werden. Die Apparatur weist als weitere Neuerung eine Einführschleusengabel auf, mit der gleichzeitig eine Probe eingeführt und die zweite luftfrei gespült werden kann, so daß eine Umkehrspülung überflüssig wird.

M. Hermann (Frankfurt/M.-Höchst) erreicht durch Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse eine Zeitersparnis bei der Bestimmung von Brom neben Chlor. Die Substanz wird mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, in einem aliquoten Teil der Gesamthalogengehalt mit Silbernitrat bestimmt und im Rest der Bromgehalt röntgenographisch ermittelt.

H. Balczó (Wien) besprach die Fluorbestimmung in organischen Substanzen. Um eine Destillation zur Abtrennung störender Begleitungen wird man im Mikrobereich in keinem Falle herumkommen; die Destillation ohne Destillat stellt einen wesentlichen Fortschritt dar. Das Wasserdampf-Fluorwasserstoff-Gemisch wird bei solcher Temperatur durch einen Intensivabsorber geleitet, daß der Wasserdampf nicht mehr kondensieren kann, das Fluorid jedoch durch Komplexierung mit Aluminiumchloridlösung zurückgehalten wird. Die Endbestimmung kann dann kolorimetrisch mit Chromazurol S oder nach Belcher mit Alizarinkomplexon erfolgen. Auch kann der Fluoridgehalt durch Titration mit Thoriumnitrat rasch und relativ genau bestimmt werden.

W. Merz (Ludwigshafen/Rhein) führte substituierte Alanate zur mikroanalytischen Bestimmung von aktivem Wasserstoff ein. Das stärker und auch rascher als Methylmagnesiumjodid reagierende Lithiumaluminiumhydrid konnte sich trotz vieler Vorteile nicht allgemein durchsetzen, da Lithiumalanat nur in wenigen Lösungsmitteln, die zudem wegen ihres hohen Dampfdruckes für eine exakte Bestimmung ungeeignet sind, löslich ist. Ersetzt man jedoch ein oder mehrere H-Atome des Alanats durch eine Alkyl- bzw. Alkoxygruppe, so erhöht sich die Löslichkeit wesentlich. Insbes. das Natrium-aluminiumdiäthylidhydrid entspricht den Anfor-

¹⁾ W. Merz, Mikrochim. Acta, 1959, 640.