

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 be- schickt wurde, und anfallende Fluorid-haltige Vorlage- lösungen 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	Äthylsulfofluorid	16,96	16,59	Prod. enthält da- neben 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 be- lastet, 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 aufgeföhrt 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 Zusatzgerät⁴⁾, 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 Saug- brenner 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-Fluoridphenyl 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.⁵⁾ 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 Makromeren, besonders fühlbar werden.

Eingeg. am 1. Februar 1954 [A 552]

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

⁵⁾ Helv. chim. acta 31, 929 [1948].

Zuschriften

Darstellung von Aldehyden aus Carbonsäuren

IV. Mitteilung¹⁾.

Darstellung von Formaldehyd-[¹⁴C]

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 LiAlH₄ 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 Dinitrophenylhydrazon (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 her²⁾ (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

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

²⁾ Org. Syntheses 20, 66 [1940].

durch katalytische Reduktion von Natriumhydrogencarbonat im 3 mMol-Maßstab in über 90 proz. Ausbeute gewinnen läßt³⁾, ergibt sich demnach eine Ausbeute von Formaldehyd von 64–72 % d.Th., berechnet auf Bariumcarbonat.

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

Tabelle 1

Reduktion von *N*-Methylformanilid zu Formaldehyd mit LiAlH₄ bei 0 °C

³⁾ 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. Self, u. B. M. Tolbert, U. C. R. L. 1289; F. Weygand u. O. A. Großkinsky, Chem. Ber. 84, 839 [1951].

Somit verläuft die Weiterreduktion des Komplexes, der auf der Oxydationsstufe des Formaldehyds steht, bei 0 °C nur sehr langsam. Kann nun CO_2 ebenfalls mit LiAlH_4 unter den oben angegebenen Bedingungen in befriedigender Ausbeute nur bis zur Formaldehyd-Stufe reduziert werden? Bisher wurde $^{14}\text{CO}_2$ mit LiAlH_4 stets so reduziert, daß Methanol-[^{14}C] resultierte⁴⁾ (Ausb. 81% d.Th.).

Friert man eine Lösung von LiAlH_4 in Tetrahydrofuran mit flüssiger Luft ein, kondensiert hierauf 1 mMol CO_2 (aus BaCO_3 freigemacht), schließt das Reaktionskölbechen mit einem Hahn ab, läßt auftauen und schüttelt bei 0 °C, so erhält man nach der Hydrolyse (zunächst mit Methanol, dann mit verd. Säure) Formaldehyd in Ausbeuten bis 65% d.Th., berechnet auf BaCO_3 (Bild 1). Die Versuche wurden mit schwach radioaktivem Bariumcarbonat ausgeführt und der Formaldehyd wurde als Formaldimedon isoliert.

Bisher gewann man Formaldehyd-[^{14}C] im g-Maßstab durch Dehydrierung von Methanol-[^{14}C] in Ausbeuten bis zu 75% d.Th. unter ganz speziellen Reaktionsbedingungen⁵⁾ oder aus Methanol-[^{14}C] im mMol-Maßstab über $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}^{14}\text{CH}_3$ in 59 proz. Ausbeute⁶⁾. Beide Synthesen erfordern umfangreiche Apparaturen.

⁴⁾ R. F. Nystrom, W. H. Yanko u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 70, 441 [1948] (sie geben an, daß Formaldehyd in maximal 25% Ausbeute aus CO_2 erhältlich ist); J. D. Cox, H. S. Turner u. R. J. Warne, J. chem. Soc. [London] 1950, 3167.

⁵⁾ B. M. Tolbert u. F. Christensen in „Isotopic Carbon“ 1949, S. 166; H. R. V. Arnstein, Nature [London] 164, 361 [1949]; C. Heidelberger, J. biol. Chemistry 179, 139 [1949]; F. Weygand u. G. Schäfer, Chem. Ber. 85, 307 [1952]; A. Murray III, G. W. Bills u. A. R. Ronzio, J. Amer. chem. Soc. 74, 2405 [1952].

⁶⁾ A. R. Jones u. W. J. Skraba, J. Amer. chem. Soc. 74, 2437 [1952].

Durch ihre Einfachheit dürfte die neue Darstellungsweise von Formaldehyd-[^{14}C] allen bisher beschriebenen überlegen sein, zumal die Ausbeuten nicht tiefer liegen. Da aus Formaldehyd-[^{14}C]

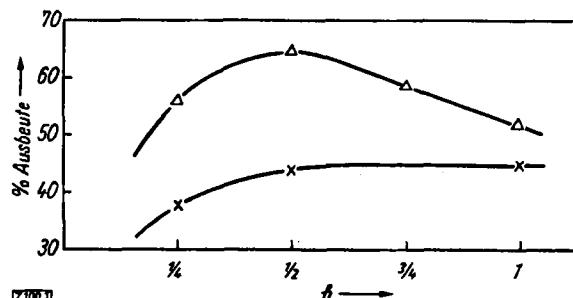


Bild 1
Formaldehyd aus CO_2 mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran bei 0 °C
△-△-△ mit 1 Mol LiAlH_4 pro Mol CO_2
×-×-× mit $\frac{1}{2}$ Mol LiAlH_4 pro Mol CO_2

viele andere biochemisch wichtige ^{14}C -markierte Verbindungen darstellbar sind, wird in einer besonderen Mitteilung auf die Synthese solcher Verbindung der Aktivität $\sim 1 \text{ mC}$ pro mMol eingegangen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — danken wir bestens für Unterstützung.

Eintrag am 15. Februar 1954 [Z 100]

Versammlungsberichte

XIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie. 2. Teil

Stockholm 29. Juli—4. August 1953 — Uppsala 5. August—7. August 1953*)

Chemie des Holzes und der Holz-Bestandteile

A. FREY-WYSSLING, Zürich: Aggregation und Individualität der submikroskopischen Elementar-Fibrillen der Cellulose.

Die Elementar-Fibrillen sind in der Faser-Mittelschicht parallel, in der Primär-Schicht aber unregelmäßig gekreuzt gelagert. Ferner unterscheiden sich die Faserschichten dadurch, daß in der sekundären Zellwand diese Fibrillen zu Bündeln aggregieren, während in der Primärschicht nur individuelle Fibrillen vorkommen. Die große Biegsamkeit der Fibrillen zeigt, daß ihr innerer Aufbau beträchtliche Raumreserven enthält, die von einer parakristallinen Außenschicht herrühren müssen. Die Primärwand ist im nativen (feuchten) Zustand ein sehr loses Gerüst, das nur 2,5% Cellulose enthält. Dies erklärt das Ausbleiben von Aggregationen.

A. WEIDINGER, Utrecht: Röntgenstrahlen-Kleinwinkel-Streuung in Rayons.

25 verschiedene Rayon-Proben wurden untersucht. Einige ergeben Maxima in den Intensitätskurven, was auf unerwartet regelmäßig gebaute Bezirke hinweist, die bei den ungequollenen Fasern etwa 50 Å, bei den gequollenen etwa 80 Å auseinanderliegen. Die Auswertung der Intensitätskurven, die kein Maximum zeigten, ergab nach Guinier-Micellgrößen von 35—55 Å, nach Kratky 40 Å bei den trockenen und 60 Å bei den gequollenen Fasern. Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen mit dieser Methode und sonstigen bekannten Eigenschaften gefunden werden.

G. V. SCHULZ, Mainz: Über den chemischen Aufbau der nativen Cellulose¹⁾.

A. SHARPLES, Manchester: Die Säurehydrolyse und ihre Beziehung zu Strukturfragen der Cellulose.

Der Nachweis von schneller spaltenden Bindungen durch kinetische Auswertung der Säurehydrolyse ist bei einem Material mit unzugänglichen Regionen unmöglich. Durch Umfällung von Baumwolle aus Cuoxam konnte die Zugänglichkeit

von 10% auf 90% gesteigert werden. Die Hydrolyse solcher Produkte ergab eine schneller spaltende Bindung unter 660 anderen. Wurde unter vollständigem Sauerstoff-Ausschluß aus Kupferäthylendiamin umgefällt, so konnte nur eine unter ca. 3000 festgestellt werden. Bei der Umfällung aus Cuoxam waren demnach durch Oxydation schneller spaltende Bindungen gebildet worden.

J. LINDEROT, Gothenburg: Hydrolytischer Abbau und Kristallinität von Cellulose.

Um den Einfluß der übermolekularen Struktur auf die Änderungen im Kristallinitätsgrad während der heterogenen Hydrolyse zu untersuchen, wurden eine Baumwolle und ein Holzzellstoff sowohl in Originalform, wie nach Umfällung, hydrolytisch abgebaut. Durch die Umfällung entstanden ohne Abbau Produkte mit wesentlich höheren amorphen Anteilen. Die Kristallinitätszunahme durch die Hydrolyse war hoch bei den nativen und gering bei den umgefallenen Produkten. Sie hängt demnach mehr von der übermolekularen als von der molekularen Struktur ab. Die röntgenographische Bestimmung des Kristallinitätsgrades stimmte mit der Bestimmung aus der Feuchtigkeitsaufnahme bei den umgefallenen Produkten im Gegensatz zu den nativen nicht überein. Nach der ersten Methode wird in diesem Fall ein höherer Anteil von amorpher Substanz gefunden. Zu Anfang der Hydrolyse geht weniger Substanz in Lösung, als aus der Abnahme des amorphen Anteils anzunehmen wäre.

B. G. RANBY, Uppsala: Die Mercerisation von Holz- und Baumwoll-Cellulose.

Holzzellstoffe verschiedener Herkunft und verschiedener Aufschlußart waren leichter, d. h. mit geringeren NaOH-Konzentrationen zu mercerisieren als Baumwoll-Cellulosen. Außer durch das Röntgenbild kann die Mercerisierung durch den Anstieg der Wasser-Sorption verfolgt werden. Bei Baumwolle ist stets die Behandlung mit höher konz. Lauge notwendig, um die gleiche Wasser-Aufnahme zu erreichen wie bei Zellstoffen. Innerhalb der Zellstoffe zeigen sich Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. Letztere zeigen einen höheren Quellwiderstand. Diese Zellstoffe sind härter und offenbar dichter gepackt. Bei den vorhydrolysierten Sulfatzellstoffen führte die Entfernung von Hemicellulosen zur Entstehung von weiteren Wasserstoff-Brücken im Cellulose-Anteil.

*) Vgl. auch diese Ztschr. 66, 140 [1954].

¹⁾ S. diese Ztschr. 65, 492 [1953].