

WALTER RÜDORFF und WOLF-FRIEDRICH SIECKE  
**Graphitsalze von organischen Säuren.**  
**Graphit-trifluoracetat und Graphit-borfluoriddiacetat**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 16. April 1958)

Die Quellung von Graphitanoden in wasserfreier Trifluoressigsäure und in Borfluorid-diessigsäure beruht auf der Bildung von salzartigen Verbindungen des Graphits mit diesen Säuren. Es konnten die 1., 2. und 3. Stufe des Graphit-trifluoracetats sowie des Graphit-borfluoriddiacetats dargestellt werden. Die analytische und röntgenographische Untersuchung ergibt, daß diese Verbindungen in der Zusammensetzung und in der Struktur den Graphitsalzen mit starken anorganischen Säuren entsprechen.

Bei Oxydation von Graphit in Gegenwart von hochkonzentrierten anorganischen Säuren entstehen die sogenannten „Graphitsalze“<sup>1)</sup>. In diesen Verbindungen sind Anionen und Säuremoleküle zwischen die Kohlenstoffschichten des Graphitgitters eingelagert, wodurch der Abstand der C-Ebenen von 3.35 kX auf etwa 8 kX vergrößert wird<sup>2)</sup>.

Die Einlagerung läßt sich schrittweise oder „stufenweise“ durchführen, d. h., je nach den Reaktionsbedingungen können die Anionen und Säuremoleküle entweder in jede basisparallele Schichtenlücke des Graphitgitters eintreten oder aber auch nur in jede 2., 3., 4. usw. Schichtenlücke. Diese verschiedenen Reaktionsprodukte, die sich analytisch und röntgenographisch voneinander unterscheiden, werden als 1., 2., 3., 4. . . . Stufe bezeichnet. Bis zu welcher Stufe Graphit in Gegenwart einer bestimmten Säure oxydiert wird, hängt ab einmal von der Stärke und der Menge des Oxydationsmittels, zum anderen aber auch von der Konzentration der Säure<sup>3)</sup>. So entsteht z. B. die 1. Stufe des Graphithydrogensulfats bei Verwendung von  $\text{CrO}_3$  als Oxydationsmittel nur in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, eine 83-proz. Säure führt auch bei einem großen Überschuß des Oxydationsmittels nur zur 2. Stufe, und mit einer 63-proz. Säure erhält man nur die 3. Stufe. Sinkt die Säurekonzentration unter 50 %, so unterbleibt die Bildung eines Graphithydrogensulfats vollständig.

Aber auch die Natur der Säure spielt eine wesentliche Rolle. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure und Fluorwasserstoff entstehen die ersten Stufen der entsprechenden Graphitsalze; Phosphorsäure und Arsensäure führen nur zu Stufen niederen Oxydationsgrades, und organische Säuren, wie Essigsäure, geben überhaupt keine Graphitsalze. Anscheinend hängt der Eintritt der Reaktion mit der Stärke bzw. der Eigendissoziation der Säure zusammen. Dieser Zusammenhang tritt besonders deutlich hervor, wenn man das Verhalten von Graphitanoden bei der Elektrolyse in den konzentrierten bzw. wasserfreien Säuren: Essigsäure, Dichloressigsäure, Tri-

1) W. RÜDORFF und U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 1 [1938].

2) W. RÜDORFF, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 42 [1939].

3) Unveröffentlichte Versuche von W. MÜLLER, Tübingen 1953.

chloressigsäure<sup>4)</sup> und Trifluoressigsäure vergleicht<sup>3)</sup>. Im Unterschied zu der Essigsäure greifen die halogenierten Säuren den Graphit an, und zwar in zunehmendem Maße in der angegebenen Reihenfolge, die zugleich der zunehmenden Säurestärke entspricht. In Trifluoressigsäure quellen Graphitanoden bei der Elektrolyse so stark auf, daß sie nach kurzer Zeit zerfallen. Ganz ähnliche Erscheinungen treten auch bei der Elektrolyse von Borfluorid-diessigsäure,  $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$ <sup>5)</sup>, auf.

Wir hielten es daraufhin für wünschenswert, den Nachweis zu erbringen, daß die Quellung von Graphitanoden in diesen starken Säuren auf die Bildung der entsprechenden Graphitsalze zurückzuführen ist. Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, erstreckten sich auf die Trifluoressigsäure und die Borfluorid-diessigsäure.

#### GRAPHIT UND TRIFLUORESSIGSÄURE

Für die Darstellung eines Graphit-trifluoracetats bieten sich drei Wege an:

1. Anodische Oxydation von Graphit in Trifluoressigsäure.
  2. Einwirkung starker Oxydationsmittel auf Graphit in Gegenwart von Trifluoressigsäure.
  3. Behandeln eines anderen Graphitsalzes mit Trifluoressigsäure (Ionenaustausch).
- Alle drei Wege führten hier zum Ziel.

1. *Anodische Oxydation.* Für diese Versuche dienten dünne Graphitnadeln von etwa 2 mm Länge, die aus größeren Stücken eines Nadelgraphits aus Ceylon abgespalten waren. Die Nadel wurde unter wasserfreier Trifluoressigsäure mit einem

Tab. 1. Drehdiagramm einer in Trifluoressigsäure anodisch oxydierten Graphitnadel  
Gedreht um die Nadelachse, Äquator ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ )

Int.	$\sin \vartheta$ gef.	(0 0 1)		$I_c$ ber.	
		1. St.	2. St.	1. St.	2. St.
m.	0.094	0 0 1		8.18 kX	
s. s.	0.132		0 0 2		11.66 kX
s. st.	0.189	0 0 2		8.15 kX	
s. st.	0.200		0 0 3		11.54 kX
st.	0.268		0 0 4		11.49 kX
st.	0.284	0 0 3		8.13 kX	
s. s.	0.376	0 0 4		8.18 kX	
s. s.	0.400		0 0 6		11.53 kX
m.	0.468		0 0 7		11.50 kX
s. s.	0.566	0 0 6		8.16 kX	

Tab. 2.  $I_c$ -Werte in kX von Graphitnitrat, -hydrogensulfat und -trifluoracetat,  
berechnet aus den (0 0 1)-Interferenzen

	Nitrat	Hydrogensulfat	Trifluoracetat
1. Stufe	7.84	7.98	8.18
2. Stufe	11.14	11.33	11.52 (= 8.17 + 1 × 3.35)
3. Stufe	14.49	14.72	14.85 (= 8.15 + 2 × 3.35)

<sup>4)</sup> Herrn Dr. HEISEL, Farbwerke Hoechst AG., Werk Gersthofen, danken wir für die Überlassung von Dichloressigsäure und Trichloressigsäure.

<sup>5)</sup> Die Borfluorid-diessigsäure soll in ihrer Säurestärke etwa der Schwefelsäure gleichkommen; vgl. Fr. HEIN, Chemische Koordinationslehre, Verlag Hirzel, Leipzig 1950, S. 309.

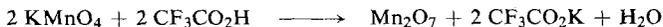
Pt-Draht in Berührung gebracht und als Anode gegen einen zweiten Pt-Draht geschaltet. Bei einer Spannung von 6 V und einer Stromstärke von einigen mA nahm die Nadel schon nach wenigen Minuten einen blauschwarzen Farbton an. Sie wurde dann schnell in ein Markröhrchen übergeführt und in einem Röntgengoniometer um die Nadelachse gedreht. Auf dem Äquator des Films traten nur (001)-Interferenzen mit starker Textur auf. Sie ließen sich zwei Interferenzreihen, herrührend von zwei verschiedenen Stufen mit den  $I_c$ -Werten 8.2 kX und 11.5 kX zuordnen (vgl. Tab. 1). Diese Werte liegen, wie ein Vergleich in Tab. 2 zeigt, nahe bei den Werten für die Identitätsperioden der 1. und 2. Stufen des Graphithydrogensulfats und Graphitnitrats, jedoch sind sie etwas größer, was in Anbetracht des größeren Platzbedarfs des  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ -Ions durchaus verständlich ist.

Damit war auf röntgenographischem Wege der Nachweis erbracht, daß Graphit durch anodische Behandlung in wasserfreier Trifluoressigsäure bis zu einer 1. Stufe eines Graphitsalzes oxydiert werden kann.

Das gleichzeitige Auftreten der 2. Stufe ist sicherlich auf eine beginnende Zersetzung der 1. Stufe während der Aufnahme zurückzuführen, die dadurch hervorgerufen wurde, daß beim Einbringen der Nadel in das Markröhrchen die anhaftende Säure Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen hatte.

*2. Oxydation mit starken Oxydationsmitteln.* Bei der Darstellung des Graphithydrogensulfats hatten sich  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{HJO}_4$ , die violette Lösung von  $\text{MnPO}_4$  in Pyrophosphorsäure und Chlor als Oxydationsmittel gut bewährt. Aber keines dieser Mittel ließ sich für die Oxydation von Graphit in wasserfreier Trifluoressigsäure verwenden. Die drei zuerst genannten Verbindungen sind in der Säure unlöslich, und Pyrophosphorsäure und Trifluoressigsäure mischen sich nicht miteinander. Auch Chlor ist in diesem Fall wirkungslos, denn selbst nach vielstündigem Durchleiten des Gases durch eine eisgekühlte Suspension von Graphit in Trifluoressigsäure war keine Veränderung des Graphits festzustellen. Dagegen erwies sich Kaliumpermanganat, das sich mit brauner Farbe in Trifluoressigsäure löst, als geeignet. Mit einer solchen Lösung ließ sich feinteiliger Flockengraphit schon nach kurzer Zeit zu einem mattschwarzen Produkt oxydieren, dessen Debyeogramm das Vorliegen einer einheitlichen 2. Stufe mit  $I_c = 11.52$  kX anzeigte. Tab. 3A bringt die Indizierung der Aufnahme.

Die braune Farbe der Lösung von Permanganat in Trifluoressigsäure rührt nicht von kolloidalem Mangandioxyd, sondern wahrscheinlich von gelöstem  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  her, denn beim Verdünnen mit Wasser erhält man eine klare Lösung mit der rotvioletten Farbe des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions. Da bei der Zersetzung des Permanganats durch die Säure nach:



Wasser entsteht, welches die Säure verdünnt, wird auch verständlich, daß die Oxydation nicht zu der 1. Stufe, sondern nur zu der 2. Stufe führt. Ein Kontrollversuch mit  $\text{KMnO}_4$  und konz. Schwefelsäure gab gleichfalls nur die 2. Stufe des Hydrogensulfats.

Das auf diesem Wege erhaltene Graphit-trifluoacetat ist ebenso wie die anderen Graphitsalze sehr feuchtigkeitsempfindlich und wird durch Wasser sofort bis zu Graphit zersetzt.

Eine Bestimmung des Oxydationsgrades und damit des Anionen:C-Verhältnisses aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel bei der Bildung der Verbindung ließ sich

nicht durchführen, weil die Lösung von  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  unbeständig ist. Jedoch konnte der Oxydationsgrad aus der oxydierenden Wirkung des Graphitsalzes auf  $\text{FeSO}_4$  ermittelt werden. Dabei ergab sich ein Verbrauch von 1.6 mval  $\text{Fe}^{2\oplus}$  für 1 g C. Dies entspricht einem Oxydationsäquivalent: C-Verhältnis von 1:52, d. h., in der 2. Stufe des Trifluoracetats ist auf 52 C-Atome 1  $\text{CF}_3\text{COO}^\ominus$ -Anion eingelagert. Bei der 2. Stufe des Hydrogensulfats liegen die Werte zwischen 1:52 und 1:55<sup>1)</sup>, so daß also das Trifluoracetat hinsichtlich seiner Zusammensetzung der 2. Stufe des Hydrogensulfats entspricht.

Um die Gesamtmenge der eingelagerten Trifluoressigsäureanionen und -moleküle zu bestimmen, wurde ein Präparat der 2. Stufe zunächst mit eisgekühltem Tetrachlorkohlenstoff zur Entfernung der anhaftenden Säure gewaschen und dann mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Aus der Fluoridbestimmung im Aufschluß berechnete sich ein Verhältnis von 1  $\text{CF}_3\text{COO}^\ominus$  bzw.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  auf 30–31 C-Atome. Unter Berücksichtigung des oben ermittelten Anionen:C-Verhältnisses ergibt sich somit, daß auf 1 Trifluoracetatanion noch etwa 0.7 Säuremoleküle mit in das Gitter aufgenommen worden sind.

Im Hinblick auf die Fehlermöglichkeiten der beiden Bestimmungen ist es durchaus verständlich, wenn sich für das Verhältnis Anionen: Säuremoleküle kein einfaches ganzzahliges Verhältnis, wie 1:1, ergibt. Jedoch ist auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß gar kein genau definiertes stöchiometrisches Verhältnis vorliegt, denn die einzelnen Stufen besitzen einen gewissen Homogenitätsbereich<sup>1)</sup>, und die Säuremoleküle haben nur die Aufgabe, die Lücken in dem weitmaschigen Netz der Anionen auszufüllen.

Schließlich konnte auch noch die 3. Stufe durch längeres Durchleiten von mit  $\text{CO}_2$  verdünntem Chlordioxyd durch eine Suspension von Graphit in wasserfreier Trifluoressigsäure dargestellt werden. Die Indizierung der Debye-Aufnahme (vgl. Tab. 3B) führte zu  $I_c = 14.85$  kX. Dieser Wert läßt sich in  $8.15 + 2 \times 3.35$  zerlegen, woraus folgt, daß eine 3. Stufe, in der nur jede 3. Schichtenlücke durch eingelagerte Anionen und Säuremoleküle aufgeweitet ist, entstanden war.

Tab. 3. Debyeogramme von Graphit-trifluoracetat, 2. und 3. Stufe ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung)

A				B			
2. Stufe $I_c = 2 \times 11.52$ kX				3. Stufe $I_c = 14.85$ kX			
Int.	h k l	$\sin \vartheta \cdot 10^3$		Int.	h k l	$\sin \vartheta \cdot 10^3$	
		gef.	ber.			gef.	ber.
s. st.	0 0 6	201	199	m.	0 0 3	157	155
st.	0 0 8	266	267	s. st.	0 0 4	208	207
m.	1 0 0	358	360	st.	0 0 5	259	259
st.	1 0 3	374	374	s.	1 0 0	360	360
s.	1 0 5	397	396	m.	1 0 2	377	376
s.	0 0 1 2	402	401	s. s.	1 0 3	391	392
m.	0 0 1 4	468	468	s. s.	008/104	414	414/416
st.	1 1 0	623	626	st.	0 0 9	469	467
m.	1 1 6	655	657	st.	1 1 0	626	626
s.	1 1 8	679	681	m.	1 1 4	660	657
s.	1 1 1 4	783	782	m.	0013/115	676	674/676

3. *Umwandlung des Hydrogensulfats in das Trifluoracetat.* Frühere Versuche<sup>1)</sup> hatten ergeben, daß sich die verschiedenen Graphitsalze durch Behandeln mit wasser-

freien Säuren reversibel ineinander überführen lassen. Zur Darstellung des Graphittrifluoracetats auf diesem Wege wurde die blaue 1. Stufe des Hydrogensulfats solange mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ausgewaschen, bis im Filtrat kein Sulfat mehr nachzuweisen war. Das Debyeogramm des blauschwarzen Produktes ließ die Linien einer 1. Stufe mit  $I_c = 8.18 \text{ kX}$  erkennen. Daneben traten noch die stärksten Linien der 2. Stufe mit  $I_c = 11.52 \text{ kX}$  auf. Da diese Werte mit den Identitätsperioden übereinstimmen, die sich für die 1. und 2. Stufe des Trifluoracetats nach den unter 1. und 2. beschriebenen Verfahren ergeben hatten, besteht kein Zweifel, daß das Hydrogensulfat durch die Behandlung mit Trifluoressigsäure in das Trifluoracetat umgewandelt worden war.

#### *Zur Struktur der 2. und 3. Stufe des Graphit-trifluoracetats*

Die (1 0 l)-Interferenzen, die eine Aussage über die Orientierung der C-Ebenen zueinander erlauben, können bei der 2. Stufe nur dann indiziert werden, wenn die Identitätsperiode  $I_c$ , wie sie sich allein bei Berücksichtigung der (0 0 l)-Interferenzen errechnet, verdoppelt wird. (Siehe dazu Tab. 3 A.) Bei der 3. Stufe lassen sich dagegen sowohl die (0 0 l)- als auch die (1 0 l)-Interferenzen mit dem einfachen Wert indizieren. Damit liegen hier die gleichen Verhältnisse vor, wie bei der 2. und 3. Stufe des Graphitnitrats und -perchlorats<sup>2)</sup>, und die dort gegebene Erklärung dürfte auch für das Trifluoracetat gelten. Mit der Einlagerung ist nämlich nicht nur eine Aufweitung des Graphitgitters, sondern auch eine basisparallele Verschiebung der C-Ebenen verbunden. Und zwar nehmen diejenigen C-Ebenen, zwischen die die Anionen und Säuremoleküle eingelagert sind, identische Lagen übereinander ein, während die anderen C-Ebenen wie im hexagonalen Graphit zueinander orientiert sind. Dies führt dazu, daß die Identitätsperiode in c-Richtung bei der 2. Stufe vier Kohlenstoffebenen umfaßt, bei der 3. Stufe aber nur drei Ebenen.

#### GRAPHIT UND BORFLUORID-DIESSIGSÄURE

Auch hier gelang es, auf den drei im vorigen Abschnitt angegebenen Wegen zu einheitlichen Stufen eines Graphitsalzes zu kommen.

Bei der anodischen Oxydation von Graphitblättchen oder -nadeln entstand im günstigsten Fall stets nur eine 2. Stufe mit  $I_c = 11.30 \text{ kX}$ <sup>6)</sup>, auch wenn die Elektrolyse solange fortgesetzt wurde, bis am Graphit eine starke Gasentwicklung auftrat. Dies ist vielleicht damit zu erklären, daß bei der Elektrolyse als Zersetzungsprodukt unter anderem auch Essigsäure auftritt, die, wie frühere Versuche gezeigt haben, kein Graphitsalz bildet, jedoch auf die Graphitverbindungen anderer Säuren zersetzend wirkt.

Die Oxydationsgradbestimmung, die an einer elektrolytisch zur 2. Stufe oxydierten größeren Nadel vorgenommen wurde, führte zu einem Äquivalent:C-Verhältnis von 1:55.6.

Eine Oxydation auf chemischem Wege ließ sich sowohl mit Chromtrioxyd als auch mit Kaliumpermanganat erreichen, die beide in  $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  löslich sind. Doch sind diese Lösungen über längere Zeit nicht haltbar, so daß auf dem Wege über den Verbrauch des Oxydationsmittels keine Oxydationsgradbestimmung des entstandenen Graphit-borfluoriddiacetats vorgenommen werden konnte. Mit beiden Lösungen wurde eine einheitliche 3. Stufe mit  $I_c = 14.60 \text{ kX}$  erhalten.

<sup>6)</sup> Berechnet aus Drehaufnahmen, auf denen sämtliche (0 0 l)-Interferenzen von (0 0 2) bis (0 0 10) auftraten.

Schließlich konnte auch auf dem Wege über die 1. Stufe des Hydrogensulfats und dessen Umwandlung durch längeres Auswaschen mit  $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  die 1. Stufe des Borfluorid-diacetats hergestellt werden. Eine  $\text{SO}_4^{2-}$ -Bestimmung nach Zersetzen des Präparats mit Wasser bewies, daß der Austausch zu über 97 % stattgefunden hatte. Die Identitätsperiode der 1. Stufe beträgt 8.08 kX.

Die im voranstehenden beschriebenen Reaktionen beweisen, daß Graphit auch mit starken organischen Säuren salzartige Graphitverbindungen bilden kann. Dies dürfte für die Verwendung von Graphitanoden bei der Elektrolyse auch von Lösungen, die diese Säuren oder ihre Anionen enthalten, von Bedeutung sein; denn während der Elektrolyse kann es in unmittelbarer Nähe der Anode zu einer Erhöhung der Säurekonzentration und dadurch zur Bildung von Graphitsalzen unter Quellung der Anode kommen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Versuche wurde ein feinteiliger Pudergraphit „Purity“ und ein Flockengraphit S. 40/100 C, Siebfraktion 2500 M/cm<sup>2</sup> der Firma KROPFMÜHL-Passau benutzt. Der Aschengehalt des gereinigten Graphits betrug weniger als 0.1 %.

#### *Graphit und Trifluoressigsäure*

Die Trifluoressigsäure wurde aus dem Natriumsalz mit konz. Schwefelsäure dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp.<sub>15</sub> 38°.

*Bestimmung des Oxydationsgrades der 2. Stufe:* 757 mg Graphit wurden nach Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und gründlichem Nachwaschen mit der Säure mit 679.2 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (100-proz.) in 20 ccm konz. Schwefelsäure 20 Stdn. in einer verschlossenen Flasche geschüttelt und dann in eine Lösung von 338.2 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 20 ccm Wasser gegeben. Nach Verdünnen mit luftfreiem Wasser, Abfiltrieren und Auswaschen des Graphits wurden 24.21<sub>5</sub> ccm  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  verbraucht. Daraus berechnet sich die oxydierte Menge an  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  zu 344.2 mg und das Äquivalent: C-Verhältnis in der Graphitverbindung zu 1:51.

*Fluorbestimmung in der 2. Stufe Graphit-trifluoracetat:* Der zur 2. Stufe oxydierte und wie oben ausgewaschene Graphit wurde mit eisgekühltem Tetrachlorkohlenstoff behandelt, um die anhaftende Säure zu entfernen, und dann sofort mit einem Gemisch von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Nickeltiegel geschmolzen. Nach Lösen der Schmelze wurde Fluorid nach P. EHRlich<sup>7)</sup> als  $\text{PbFBr}$  gefällt und argentometrisch bestimmt.

1. Bestimm. 175.4 mg Graphit, Verbrauch an  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  14.15 ccm = 53.9 mg  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .  
Verhältnis  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}:\text{C} = 1:31$ .
2. Bestimm. 193.3 mg Graphit, Verbrauch an  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  16.12 ccm = 61.4 mg  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .  
Verhältnis  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}:\text{C} = 1:30$ .
3. Bestimm. Graphit wie bei 1. oxydiert und ausgewaschen, anschließend mit verd. Natronlauge durch Aufkochen zersetzt, Filtrat eingedampft und Rückstand mit  $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$  geschmolzen.  
193.3 mg Graphit, Verbrauch an  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  15.68 ccm = 59.6 mg  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .  
Verhältnis  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}:\text{C} = 1:31$ .

<sup>7)</sup> Z. analyt. Chem. 133, 93 [1951].

### Graphit und Borfluorid-diessigsäure

Die Borfluorid-diessigsäure wurde nach Literaturangaben<sup>8,9)</sup> dargestellt. Es wurde die Fraktion Sdp.<sub>15</sub> 68–69° (Lit.: Sdp.<sub>10</sub> 53–54°) verwendet.

*Oxydationsbestimmung der 2. Stufe:* Die Bestimmung wurde in der gleichen Weise wie bei dem Trifluoracetat durchgeführt. Gewicht der Graphitnadel 174.4 mg. Insgesamt zugesetzte Menge  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  612.8 mg. Verbrauch an  $n/10$   $\text{KMnO}_4$  19.35 ccm. Daraus berechnet sich die zur Reduktion der Graphitverbindung verbrauchte Menge an  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zu 74.8 mg. Äquivalent: C-Verhältnis 1:55.6.

*Sulfatbestimmung in der 1. Stufe Graphit-borfluoriddiacetat:* Graphit wurde mit  $\text{CrO}_3$  in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zur 1. Stufe oxydiert, mit konz. Schwefelsäure nachgewaschen und anschließend mit  $\text{BF}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$  solange behandelt, bis im Filtrat die Probe auf  $\text{SO}_4^{2-}$  negativ ausfiel. Der Graphit wurde dann mit Wasser zersetzt, ausgekocht, und im Filtrat wurde  $\text{SO}_4^{2-}$  als  $\text{BaSO}_4$  gefällt: 212.6 mg Graphit gaben 13.8 mg  $\text{BaSO}_4 = 5.8$  mg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

8) H. MEERWEIN und W. PANNWITZ, J. prakt. Chem. [2] **141**, 123 [1934].

9) H. BOWLUS und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3853 [1931].

WALTER RIED und HEINZ BODEM<sup>1)</sup>

## Trimethylnaphthaline durch Chlormethylierung von Dimethylnaphthalinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.  
und dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,  
Duisburg-Meiderich

(Eingegangen am 14. März 1958)

Es werden die 10 isomeren Dimethylnaphthaline chlormethyliert, die Chlormethylverbindungen mit Zinkstaub und Eisessig zu Trimethylnaphthalinen reduziert und deren Konstitution sichergestellt.

Die Trimethylnaphthaline erscheinen in Teer- und Erdölfraktionen und beim Abbau von Naturstoffen, besonders von Terpenen. Synthetisch sind sie jedoch schwer zugänglich.

L. RUZICKA und L. EHMANN<sup>2)</sup> haben bereits die 14 möglichen isomeren Trimethylnaphthaline auf komplizierten Wegen dargestellt. Ein Teil dieser Trimethylnaphthaline läßt sich durch Chlormethylierung der zum Teil aus Steinkohlenteer, zum Teil durch einfache Synthese leicht zugänglichen Dimethylnaphthaline rasch und in befriedigender Ausbeute gewinnen. Einige Chlormethylierungen sind schon beschrieben worden<sup>3, 4)</sup>;

1) Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1957/1958.

2) Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932].

3) N. P. BUU-HOI und P. CAGNIANT, Rev. sci. **81**, 173 [1943]; C. **1944** II, 316.

4) C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] **1940**, 293.