

alkoholischen Lösung von Pikrinsäure vermischt; beim Stehen der Flüssigkeit im gut verschlossenen Gefäß scheidet sich nach mehreren Stunden das Pikrat in prächtigen, gelben Nadeln ab. Es wird abfiltriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 118°, löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig und ziemlich leicht in Methyl-, Äthylalkohol und Äther.

0.2566 g Sbst.: 0.4623 g CO<sub>2</sub>, 0.0599 g H<sub>2</sub>O. — 0.2468 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 741 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 49.36, H 2.48, N 8.66.

Gef. » 49.13, » 2.61, » 8.78.

Stuttgart, Laborat. für Allgemeine Chemie, Techn. Hochschule.

### 660. Julius Schmidt und Robert Mezger: Über Hydrierung des Fluorens.

(Eingegangen am 7. November 1907.)

Die bei Hydrierungsversuchen am Phenanthren gemachten Erfahrungen, welche wir vor kurzem<sup>1)</sup> mitgeteilt haben, ließen es wünschenswert erscheinen, das Verhalten des Fluorens bei Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen näher kennen zu lernen.

Hydrierung des Fluorens mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.96) und Phosphor im Einschlußrohr.

Nr.	Röhren	Angewandt		Phosphor g	Erhitzt		Erhalten	
		Fluoren g	Jodwasserstoff g		Std.	auf o	g	Hydroderivat
1	2	12	14	6	7	150	0	—
2	2	12	21	9	7	175	1.5	Dekahydrofluoren
3	2	12	14	6	7	200	5	»
4	2	6	21	6	7	150	0.4	»
5	3	9	52.5	18	10	175	5.9	»
6	2	12	14	6	7	250	5.2	»
7	2	12	14	6	7	300	4.5	»
8	—	12	21	9	7	150	2.1	»
9	2	6	36 vom spez. Gew. 1.7	7.5	13	250	4.6	»
10	2	7.2	18 vom spez. Gew. 1.7	6	8	250	4.4	»

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4240 [1907].

Wir fanden durch zahlreiche Versuche, welche in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt sind, daß das Fluoren der Hydrierung viel weniger leicht zugänglich ist, als Phenanthren. Unter Bedingungen, die beim Phenanthren beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol, bzw. Jodwasserstoff und Phosphor schon die Anlagerung von 2 oder von 4 Atomen Wasserstoff herbeiführen, wird das Fluoren von den genannten Hydrierungsmitteln nicht oder nur zu geringem Teil verändert.

Ferner ist bemerkenswert, daß die Hydrierung, sofern sie überhaupt eintritt, sofort zu einem Dekahydrofluoren,  $C_{13}H_{20}$ , führt.

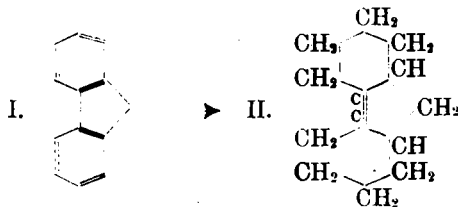
Ein höher hydriertes Produkt, wie es Liebermann und Spiegel<sup>1)</sup> im Fluoren-perhydrür,  $C_{13}H_{22}$ , isoliert zu haben glauben, konnten wir trotz vieler Bemühungen nicht auffinden.

Man kann also sagen:

Fluoren ist der Hydrierung verhältnismäßig schwer zugänglich, wenn es aber Wasserstoff addiert, so lagert es sogleich 10 Atome desselben an. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß die Hydrierung unter Lösung sämtlicher Doppelbindungen beider Benzolringsysteme erfolgt, also unter Anlagerung von Wasserstoff an sämtliche Benzolkohlenstoffatome, mit Ausnahme von denjenigen beiden, die die Verknüpfung der Benzolkerne vermitteln.

Sie scheinen durch ihre räumliche Lage der Anlagerung von Wasserstoff unzugänglich zu sein.

Diese Überlegung führt dazu, dem Dekahydrofluoren Formel II zu erteilen und seine Entstehung durch das Schema



zum Ausdruck zu bringen.

Das Dekahydrofluoren ist in der Literatur schon kurz erwähnt von Guye<sup>2)</sup>. Wie wir unten zeigen werden, bedürfen jedoch die Angaben desselben über die Hydrierung des Fluorens und über die Eigenschaften des Dekahydrophenanthrens der Ergänzung und Berichtigung.

<sup>1)</sup> Liebermann und Spiegel, diese Berichte **22**, 181 [1889].

<sup>2)</sup> Guye, Bull. soc. chim. [3] **4**, 266 [1890].

Das Octohydro-fluoren, welches Guye beschreibt, existiert überhaupt nicht und dürfte der Hauptsache nach nichts anderes als Dekahydrophenanthren gewesen sein.

Dekahydro-fluoren,  $C_{13}H_{20}$  (s. Formel II auf S. 4567).

Seine Darstellung erfolgt am besten nach folgendem Verfahren:

Je 3 g Fluoren werden mit je 17.5 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) und 6 g rotem Phosphor in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen. Man wärmt vorsichtig an, so daß die Temperatur innerhalb 4 Stunden auf  $175^{\circ}$  steigt, und erhält dann 10 Stunden lang auf dieser Temperatur. Beim Öffnen der Röhren ist wegen des außerordentlich hohen Drucks Vorsicht geboten.

Je 3 Röhren werden auf einmal weiter verarbeitet: zu dem Zweck spült man den Inhalt der Röhren mit heißem Wasser in einen geräumigen Kolben, übersättigt mit Alkali und destilliert alsdann mit Wasserdampf.

Das übergegangene Öl wird mit Äther gesammelt, die Ätherlösung über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers das zurückbleibende Öl zunächst ca. 10 Stunden sich selbst überlassen. Dabei scheiden sich geringe Mengen (ca. 0.2 g) Fluoren aus, von denen man das Öl absaugt. Hierauf wird es destilliert.

Die gesamte Menge geht hierbei unter einem Druck von 737 mm bei  $258^{\circ}$  über. Ausbeute aus 9 g Fluoren 6 g Dekahydrofluoren.

0.2307 g Sbst.: 0.7473 g  $CO_2$ , 0.2300 g  $H_2O$ . — 0.1857 g Sbst.: 0.6026 g  $CO_2$ , 0.1861 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{20}$ . Ber. C 88.56, H 11.43.  
Gef. » 88.34, 88.50, » 11.15, 11.21.

Das Dekahydrofluoren hat das spez. Gewicht  $d_4^{20} = 1.012$ , den Brechungsexponenten  $n_D^{20} = 1.5060$ , mischt sich in jedem Verhältnis mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Es löst sich in ca. 15 Teilen Eisessig, 20 Teilen Äthyl- und 30 Teilen Methylalkohol. Von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure wird es in der Kälte nur sehr langsam angegriffen, in der Wärme tritt mit konzentrierter Salpetersäure Nitrierung ein; mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, erscheinen unter allmählicher Lösung folgende Farben: gelb, gelbrot, weinrot, violett, dunkelviolet. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat treten zuerst gelbbraune, alsdann aber ebenfalls dunkelviolette Färbungen auf. Verdünnt man die dunkelviolette Lösung mit Wasser, so geht die Farbe in blaugrün über. Zur Pikratbildung ist das Dekahydrofluoren nicht befähigt.

Hydrierung des Fluorens nach den Angaben von Liebermann und Spiegel.

Liebermann und Spiegel (loc. cit.) schreiben, daß sie beim Erhitzen von 1 Teil Fluoren,  $1\frac{1}{4}$  Teil rotem Phosphor und 5—6 Teilen

Jodwasserstoff vom spez. Gewicht 1.7 auf 250—260° bei einer Zeitdauer von 12 Stunden Fluorenperhydrür erhalten hätten. Sie geben von demselben an, daß es eine farblose, bei 270° siedende Flüssigkeit sei. Schon dieser Siedepunkt entspricht nicht demjenigen, welchen man mit Rücksicht auf die Siedepunkte der Hydrophenanthrene und des vorbeschriebenen Dekahydrofluorens von einem Fluorenperhydrür erwarten muß.

Die Zweifel an den Liebermann und Spiegelschen Angaben wurden noch dadurch erhöht, daß sich bei den zahlreichen, von uns angestellten Versuchen nie Andeutungen ergeben haben, daß ein Fluorenperhydrür bei der Reduktion entstehe.

Aus diesem Grund sahen wir uns veranlaßt, den Versuch von Liebermann und Spiegel genau nachzumachen:

Je 2 g Fluoren wurden mit 12 g Jodwasserstoff (spez. Gewicht: 1.70) und 2.5 g rotem Phosphor in einem mit Kohlendioxyd gefülltem Rohr 13 Stunden auf 250° erhitzt.

Der Inhalt von 3 Röhren wurde gemeinsam in der auf Seite 4568 angegebenen Weise verarbeitet.

Es resultierten 0.4 g unverändertes Fluoren vom Schmp. 113° und 4.6 g eines roten Öles, das vom ersten bis beinahe zum letzten Tropfen bei 258° und 737 mm Druck übergang. Es charakterisierte sich durch alle Eigenschaften und die Analysenzahlen als Dekahydrofluoren.

0.1584 g Sbst.: 0.5146 g CO<sub>2</sub>, 0.1664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 88.56, H 11.43.

Gef. » 88.60, » 11.75.

Das Fluorenperhydrür ist somit aus der chemischen Literatur zu streichen.

Hydrierung des Fluorens nach den Angaben von Guye.

2 Röhren wurden mit je 3.6 g Fluoren, 9 g Jodwasserstoff (spez. Gewicht 1.70) und 3 g rotem Phosphor beschickt und mit Kohlensäure gefüllt. Nach 8-stündigem Erhitzen auf 250° wurden die Röhreninhalte in der vorstehend beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Es resultierten 4.4 g eines Öles neben 1.7 g unverändertem Fluoren. Das hellgelbe Öl ging wasserhell vom ersten bis beinahe zum letzten Tropfen bei 258° und 737 mm Druck über. Ein Produkt vom Sdp. 272—273° war nicht isolierbar.

Es ist anzunehmen, daß Guye trotz der versuchten Reinigung seines, wie er selbst angibt, ziemlich phenanthrenhaltigen Fluorens ein unreines Fluoren zur Darstellung seiner Hydroderivate verwandte und infolge dessen neben Dekahydrofluoren noch ein Dekahydrophenanthren vom Sdp. 272—275° erhielt.

Das wird außer dem auf Dekahydrophenanthren stimmenden Siedepunkt noch durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, daß die

prozentualen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff bei Dekahydrophenanthren und Octohydrofluoren nahe bei einander liegen.

Octohydrofluoren ergibt: C 89.58, H 10.42.

Dekahydrophenanthren ergibt: C 89.29, H 10.71.

Es existiert somit auch dieses Octohydrofluoren nicht.

**Hydrierung des Fluorens mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 150°.**

Als Beweis für die oben angeführte Behauptung, daß Fluoren viel schwieriger als Phenanthren durch Jodwasserstoff und Phosphor hydriert wird, führen wir von den zahlreichen diesbezüglichen Versuchen den nachfolgenden an:

6 g Fluoren wurden mit 7 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.96 und 3 g rotem Phosphor in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen und 6 Stunden auf 150° erhitzt.

Der Inhalt von 2 Röhren wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Es resultierten 9.5 g unverändertes Fluoren neben Spuren eines Öles. Das feste Produkt wurde als Fluoren durch den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse charakterisiert.

0.2437 g Sbst.: 0.8392 g CO<sub>2</sub>, 0.1363 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 93.93, H 6.07.

Gef. » 93.92, » 6.26.

Weitere Versuche, welche ein ähnliches Resultat lieferten, sind aus der Tabelle auf S. 4566 ersichtlich.

Daß man andererseits durch Erhitzen des Fluorens mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor nicht mehr als 10 Wasserstoffatome an Fluoren anlagern kann, zeigt folgender Versuch:

**Hydrierung des Fluorens mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 300°.**

6 g Fluoren wurden mit 7 g Jodwasserstoff (spez. Gewicht 1.96) und 3 g rotem Phosphor auf 300° erhitzt und diese Temperatur während 7 Stunden eingehalten.

Der Inhalt von 2 Röhren wurde gemeinsam in der üblichen Weise verarbeitet.

Es ergaben sich, außer 4.2 g unverändertem Fluoren, 4.5 g Dekahydrofluoren vom Sdp. 258° bei 738 mm Druck.

Auch die Hydrierung des Fluorens nach Sabatier und Senderens bei 150°<sup>1)</sup> ergab Dekahydrofluoren.

Stuttgart, Laboratorium für Allgemeine Chemie der Königl. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie wir sie diese Berichte 40, 4248 [1907] beschrieben haben.