

### 156. L. Spiegel: Über Fluoren-perhydrür.

(Eingegangen am 9. März 1908.)

Gegen Ende des vorigen Jahres<sup>1)</sup> haben die HHrn. Julius Schmidt und Robert Mezger auf Grund ihrer Versuche dekretiert, daß die von C. Liebermann und mir<sup>2)</sup> seinerzeit beschriebenen Verbindungen Phenanthrenperhydrür und Fluorenperhydrür aus der Literatur zu streichen seien. Die erstgenannte Verbindung ist, wie in unserer Mitteilung deutlich angegeben, von Hrn. L. Lucas dargestellt und untersucht worden; für mich persönlich entfällt daher die Notwendigkeit, mich mit ihr zu beschäftigen, doch treffen die nachfolgenden Bemerkungen bezüglich der Methodik auch auf sie zu.

Was das Fluorenperhydrür anlangt, so geben wir nach Schmidt und Mezger »von demselben an, daß es eine farblose, bei 270° siedende Flüssigkeit sei«. Sie fügen hinzu: »Schon dieser Siedepunkt entspricht nicht demjenigen, welchen man mit Rücksicht auf die Siedepunkte der Hydrophenanthrene und des vorbeschriebenen Dekahydrofluorens von einem Fluorenperhydrür erwarten muß.« Das Dekahydrofluoren siedet nämlich unter 737 mm Druck bei 258°, und der Vergleich der verschiedenen Hydrophenanthrene zeigt, daß der Siedepunkt mit zunehmender Hydrierung sinkt. Diese Erörterung ist aber gegenstandslos, denn in unserer Abhandlung ist der Siedepunkt nicht zu 270°, sondern zu 230° (unkorr.) angegeben.

Schmidt und Mezger haben ferner angeblich unseren Versuch genau nachgemacht. Dabei haben sie aber die Vorschrift übersehen, die von uns zwar nicht in der zitierten Abhandlung, wohl aber in einer früheren »über Chrysenhydrüre«<sup>3)</sup> gegeben wurde, nämlich daß zur Befreiung solcher flüssiger Kohlenwasserstoffe von hartnäckig anhaftenden Spuren Jod und Jodwasserstoff längeres Digerieren mit metallischem Natrium bei höherer Temperatur erforderlich ist<sup>4)</sup>. Schmidt und Mezger destillierten dagegen ohne weitere Vorsichtsmaßregeln ein Öl, das nur in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat entwässert und nach Verjagen des Äthers und 10-stündigem Stehen von dabei etwa ausgeschiedenem Fluoren getrennt ist. Dieses Öl war nach ihrer Angabe rot, offenbar also jodhaltig. Sie haben also die Destillation in Gegenwart eines dehydrierenden Mittels vorgenommen.

1) Schmidt und Mezger, diese Berichte **40**, 4240, 4566 [1907].

2) Liebermann und Spiegel, diese Berichte **22**, 779 [1889].

3) Liebermann und Spiegel, diese Berichte **22**, 135 [1889].

4) Auch in der Arbeit von Lucas, »Über Anthracenhydrüre« (diese Berichte **21**, 2510 [1888]), auf die wir Bezug nahmen, ist Destillation des flüssigen Kohlenwasserstoffs über Natrium hervorgehoben.

Diese Ausführungen würden vielleicht genügen, um das kategorische Verlangen der HHrn. Schmidt und Mezger nach Streichung des Fluorenerperhydrürs aus der Literatur als durchaus unberechtigt zurückzuweisen. Indessen fiel mir bei Durchsicht unserer alten Mitteilung auf, daß die angeführte Analyse zwar den C-Gehalt fast genau mit dem berechneten übereinstimmend, aber den H-Gehalt zu niedrig (11.74 statt 12.36 %) ergab. Dazu kam, daß die Angabe des Siedepunktes möglicherweise ungenau ist. Die Bestimmung wurde, soweit ich mich erinnere, da nur eine kleine Menge Substanz zur Verfügung stand, nach dem Verfahren von Pawlewski<sup>1)</sup>, aber unter Erwärmung mit direkter Flamme, ermittelt, wobei möglicherweise nur das Beginnen des Siedens angezeigt wird. Als Perhydrür hatten wir die Verbindung hauptsächlich wegen ihrer mit der übrigen von uns dargestellten Vertreter dieser Klasse übereinstimmenden Widerstandsfähigkeit gegen chemische Eingriffe angesprochen.

Ich habe deshalb im Einverständnis mit Hrn. Geheimrat Liebermann die Hydrierung des Fluorens von neuem genau nach unserem alten Verfahren vorgenommen<sup>2)</sup>. Das nach der Digestion mit Natrium resultierende Öl, aus dem im Gegensatz zu dem Ergebnis der Versuche von Schmidt und Mezger auch bei längerem Stehen in einer Eis-Kochsalz-Mischung keinerlei Abscheidung von Fluoren erfolgte, wurde aus einem Kölbchen unter Benutzung eines fast ganz im Dampf befindlichen Anschützschens Thermometers wiederholt vorsichtig fraktioniert. Das Thermometer stieg jedesmal im Beginn des Siedens schnell auf etwa 230°, dann aber langsam weiter bis 253°. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen gelang es, etwa die Hälfte des Öls abzudestillieren, ohne daß das Thermometer über 250° stieg; bei flotterem Destillieren stellte es sich ziemlich schnell auf 253° ein, und diese Temperatur blieb dann bis nahezu zum letzten Tropfen erhalten. Es wurden sowohl von der in ersterwähnter Weise unterhalb 250° erhaltenen Fraktion (I—III) als auch von der scharf bei 253° übergehenden (IV) Proben der Analyse durch einen geübten Analytiker unterworfen, wobei sich, wie zu erwarten war, die Identität beider Fraktionen herausstellte.

I. 0.2183 g Sbst.: 0.7040 g CO<sub>2</sub>, 0.2415 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2370 g Sbst.: 0.7533 g CO<sub>2</sub>, 0.2683 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.2281 g Sbst.: 0.7229 g CO<sub>2</sub>, 0.2569 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1854 g Sbst.: 0.5863 g CO<sub>2</sub>, 0.2082 g H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Pawlewski, diese Berichte **14**, 88 [1881].

<sup>2)</sup> Dabei haben sich mir Einschmelzröhren aus Durax-Glas von Schott und Genossen bestens bewährt.

$C_{13}H_{30}$ .	Ber. C 88.56,	H 11.44.
$C_{13}H_{22}$ .	» » 87.55,	» 12.45.
	I. II. III. IV.	I. II. III. IV.
Gef. »	87.95, 86.69, 86.43, 86.25,	» 12.38, 12.67, 12.56, 12.56.

Diese Zahlen scheinen mir außer Zweifel zu stellen, daß tatsächlich Fluorenperhydrür,  $C_{13}H_{22}$ , und nicht Dekahydrofluoren,  $C_{13}H_{20}$ , vorliegt. Es sei noch hinzugefügt, daß die Lösung in Eisessig bei Zimmertemperatur Kaliumpermanganat nicht sofort, sondern nur allmählich, nur wenig schneller als der gleiche Eisessig allein, entfärbt.

Berlin, Chemische Abteilung des Pharmakologischen Instituts.

### 157. L. Spiegel: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dinitrophenyl-piperidin.

(Eingegangen am 9. März 1908.)

Der bisher noch unerfüllte Wunsch nach einer sicheren und ergiebigen Methode zur Darstellung des 4-Nitro-2-aminophenyl-piperidins<sup>1)</sup> ließ mich mit besonderer Freude die kürzlich von Curtius<sup>2)</sup> bekannt gegebene Methode der partiellen Reduktion von Nitroverbindungen durch Hydrazinhydrat begrüßen. Ich habe genau nach der von ihm gegebenen Vorschrift 2.4-Dinitrophenylpiperidin mit Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung unter Rückfluß erhitzt. Es entstand ein orangerotes Produkt, das sich in siedendem Benzol nur äußerst schwer löste und beim Erkalten daraus in prachtvollen, roten Nadeln kristallisierte. Dieses erwies sich als ein Piperidinsalz, das Hydrazinhydrat hatte also in alkoholischer Lösung spaltend gewirkt. Der dabei neben Piperidin entstandene saure Bestandteil des Salzes konnte aus dessen wäßriger Lösung durch Salzsäure abgeschieden und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form von schwach gelblichbraun gefärbten, lebhaft glänzenden Prismen gewonnen werden, die bei 206° schmolzen und sich gleich darauf unter Explosion zersetzten. Die Zusammensetzung ergab sich zu  $C_6H_4N_4O_3$ .

0.1899 g Sbst.: 0.2828 g  $CO_2$ , 0.0401 g  $H_2O$ . — 0.1555 g Sbst.: 41.6 ccm N (15°, 761 mm).

$C_6H_4N_4O_3$ . Ber. C 39.98, H 2.24, N 31.12.  
Gef. » 40.62, » 2.36, » 31.26.

<sup>1)</sup> Vergl. Spiegel und Utermann, diese Berichte **39**, 2631 [1906] und Spiegel und Kaufmann, diese Berichte **41**, 679 [1908].

<sup>2)</sup> Th. Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] **76**, 233 [1907].