

daß aber die bei 175° schmelzende Dichlorbernsteinsäure die stärkere ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

v	μ (175°) — μ (215°)	v	μ (175°) — μ (215°)
32	+ 15.16	256	+ 18.50
64	+ 17.45	512	+ 21.42
128	+ 18.22	1024	+ 21.20

Es wurde auch versucht, die Leitungskoeffizienten für die stereomeren β -Bromzimsäuren und die Zimsäuredichloride zu bestimmen; leider scheiterten die Versuche einerseits an der Schwerlöslichkeit der ersten und andererseits daran, daß die beiden letzten Säuren schon beim Auflösen in Wasser eine geringe Zersetzung in Kohlendioxyd und Chlorstyrol erleiden.

491. R. Weissgerber: Über eine Natriumverbindung des Fluorens.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

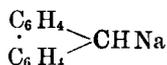
Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich gefunden, daß Fluoren beim Schmelzen mit Ätzkali bei Temperaturen von 260—280° unter Wasser-Abspaltung in eine Kaliumverbindung übergeht, deren Bildung und Eigenschaften es u. a. auch ermöglichen, den Kohlenwasserstoff von seinen Begleitern im Steinkohlenteer zu trennen und technisch rein abzuscheiden. Da aber hierbei die Reaktionstemperatur sehr nahe bei dem Siedepunkt des Fluorens und seiner Begleiter liegt, so ist nicht zu vermeiden, daß, besonders unter dem Einfluß der entweichenden Wasserdämpfe, erhebliche Mengen der Kohlenwasserstoffe bei dem Prozeß als Destillat gewonnen werden und sich der Reaktion entziehen, welche ohnedies nur langsam und unter mehrstündigem, gutem Rühren verläuft. Diese Übelstände gaben Veranlassung, die »Kalischmelze« des Rohfluorens erneut zu bearbeiten, wobei mich zunächst der Gedanke leitete, das bei der Reaktion sich bildende Wasser durch geeignete Zusätze chemisch zu binden. Als ich zu diesem Zweck das neuerdings anderweitig in großem Maßstab verwendete Natriumamid zur Anwendung brachte, zeigte sich, daß dieser

¹⁾ Diese Berichte 34, 1659 [1901].

Körper mit größter Leichtigkeit unter lebhafter Ammoniakentwicklung mit Fluoren unter Bildung einer Natriumverbindung reagiert, welche, der bekannten Kaliumverbindung sehr ähnlich, auch wie diese mit Wasser sogleich unter Rückbildung des Fluorens und Abspaltung von Ätznatron zerfällt.

Im weiteren Verfolg dieser Beobachtung hat sich dann herausgestellt, daß auch Natrium allein bei relativ recht niedrigen Temperaturen mit Fluoren die Natriumverbindung liefert, sowie endlich, daß man das äußerst wirksame Natriumamid bis zu einem gewissen Grad ersetzen kann durch Anwendung von Natrium unter gleichzeitigem Einleiten eines trocknen Ammoniakstroms in das Reaktionsgemisch. Über experimentelle Einzelheiten kann ich Folgendes berichten:

Trägt man in Fluoren, welches auf etwa 120° erhitzt ist, die berechnete Menge zerriebenes Natriumamid ein, so findet eine lebhafte Ammoniakentwicklung statt, und Fluoren-natrium beginnt sich als braungelbe, geschmolzene Masse abzuscheiden. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man zweckmäßig noch ca. 1 Stunde unter Umrühren auf 150° und läßt erkalten, worauf man das Fluorennatrium als ziemlich harte, krystallinisch erstarrte, braungelbe Schmelze vorfindet, von welcher etwas unangegriffener Kohlenwasserstoff entweder mechanisch durch Loslösen oder durch Auswaschen mit trockenem Benzol entfernt werden kann. Da wegen der Eigenschaften des Körpers eine Reinigung durch Umkrystallisieren ausgeschlossen ist und auch, wie vorgehend bemerkt sein mag, eine nicht völlig einheitliche Substanz vorliegt, so mußte auf eine Analyse des Fluoren-natriums verzichtet werden, doch lassen seine charakteristischen Eigenschaften keinen Zweifel, daß in ihm eine Verbindung von der Konstitution



vorliegt.

Hierfür spricht vor allem sein charakteristisches Verhalten gegen Wasser, mit welchem es selbst in größeren Stücken sehr bald in ein blaßgelbes Pulver von Fluoren und in Ätznatron zerfällt. Wird ersteres nach dem Auswaschen und Trocknen zwecks weiterer Reinigung der Destillation unterworfen, so beobachtet man, nachdem das Fluoren bei fast ganz konstanter Temperatur übergegangen ist, das Verbleiben eines allerdings in sehr geringer Menge vorhandenen, hochsiedenden Rückstandes, der sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol verhältnismäßig leicht rein erhalten läßt und dann in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 246—247° gewonnen wird. Dieser

Körper ist identisch mit dem aus Fluoren schon auf mancherlei andere Weise erhaltenen, wohlbekannten Dibiphenylenäthan:



und im vorliegenden Fall unter dem kondensierenden Einfluß des Amids durch Zusammentritt zweier Fluorenmoleküle entstanden.

Die Mischprobe bestätigte die schon aus dem Schmelzpunkt und den Eigenschaften gefolgerte Identität des vorliegenden Kohlenwasserstoffs mit dem Äthankörper. Nicht ganz so leicht wie mit Natriumamid, aber doch weit bequemer und vorteilhafter als wie mit Ätzkali, reagiert auch Natriummetall mit Fluoren. Die Einwirkung beider Körper auf einander erfolgt schon beträchtlich unterhalb 200°, doch ist es zweckmäßig, die Temperatur während des Prozesses auf 180—200° zu steigern und die Operation in einem kleinen, mit Rührwerk und Thermometerstutzen versehenen gußeisernen Kessel vorzunehmen.

Wird in einem solchen Apparat Fluoren mit der berechneten Menge Natrium unter Rühren auf 190—200° erhitzt, so ist letzteres schon nach 2—3 Stunden völlig gelöst, und nach dem Erkalten findet sich das Fluoren-natrium in der oben beschriebenen Beschaffenheit als leicht herauszuschlagende, krystallinische Masse vor. Auch hier enthält das aus der Natriumverbindung regenerierte Fluoren eine allerdings sehr geringe Menge Dibiphenylenäthan.

Schließlich gelingt es auch, das Natrium bei noch tieferer Temperatur zur Einwirkung auf das Fluoren zu bringen, wenn man gleichzeitig einen Strom trocknes Ammoniak durch die Schmelze leitet. Es genügt dann, einige Stunden auf 150° zu erhitzen, um die Bildung des Fluoren-natriums zu bewirken. Bemerkenswert ist, daß bei dieser niedrigen Temperatur von hochsiedenden Kondensationsprodukten des Fluorens nur noch Spuren gebildet werden.

Mit fast der gleichen Leichtigkeit, wie mit reinem Fluoren gelingt es nun auch, aus technischen Gemischen dieses Kohlenwasserstoffs mit seinen Begleitern im Steinkohlenteer das Fluoren nach einem der geschilderten Verfahren an Natrium zu binden und damit zugleich seine Isolierung und Reindarstellung in bequemer Weise zu ermöglichen¹⁾. Nach unserer derzeitigen Kenntnis der Zusammensetzung der hochsiedenden, festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers kommen als Begleiter des Fluorens in Frage: Acenaphthen, Biphenylenoxyd und Phenanthren. Keiner dieser Körper bildet unter den geschilderten Bedingungen eine Natriumverbindung; da aber manches

¹⁾ Das Verfahren ist von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Meiderich zum Patent angemeldet und unter G. 26344 zur Auslegung gelangt.

darauf hindeutet, daß wohl in den noch höher siedenden Fraktionen Homologe des Fluorens sich finden, so ist es zweckmäßig, durch eine, wenn auch ziemlich rohe Fraktionierung die über 300° siedenden Kohlenwasserstoffe nach Möglichkeit auszuschalten. Hierdurch wird auch das lästige Carbazol von vornherein beseitigt, obwohl dieses durch eine Vorschmelze mit wenig Natrium oder Ätzkali auch chemisch entfernt werden kann. Nachdem das Ausgangsmaterial so vorbereitet ist, gestaltet sich das Verfahren der Fluorengewinnung, über dessen Verlauf nach dem oben Gesagten kaum noch etwas zu bemerken ist, ungemein einfach. Das Fluoren-natrium wird nach beendetem Prozeß von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen mechanisch abgetrennt und mit Wasser zerlegt. Das erhaltene Rohfluoren destilliert man zwecks völliger Reinigung einmal im Vakuum (Sdp. 150°, 20 mm Druck) über und krystallisiert erforderlichenfalls das Destillat aus Spiritus um. Auch bei der technischen Fluorengewinnung entfällt, allerdings in einer Menge, die sich durch Einhaltung niedriger Reaktionstemperaturen auf ein praktisch bedeutungsloses Minimum reduzieren läßt, ein hochsiedender Rückstand; allein dieser besteht nicht wie bei Anwendung von reinem Fluoren aus Dibiphenylenäthan, sondern aus einem Gemisch ziemlich schwer löslicher Körper, aus welchen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol vor allem eine Verbindung isoliert werden kann, die in farblosen, glänzenden, derben Prismen vom Schmp. 222—223° (unkorr.) erhalten wird. Da diese nur aus technischem Material erhalten wird, steht zu vermuten, daß an ihrer Bildung außer Fluoren noch ein anderer Bestandteil des Steinkohlenteers beteiligt ist. Dafür spricht auch die Analyse:

0.2482 g Sbst.: 0.8224 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.2508 g Sbst.: 0.8302 g CO₂, 0.1266 g H₂O.

C₂₅H₁₆O. Ber. C 90.86, H 4.82,
Gef. » 90.37, 90.37, » 5.72, 5.60, .

welche ziemlich gut auf eine aus Biphenylenoxyd und Fluoren unter Austritt zweier Wasserstoffatome entstandene Verbindung C₂₅H₁₆O stimmt. Über die Konstitution dieses Körpers wage ich keine Vermutung auszusprechen; nur so viel sei noch erwähnt, daß er einen völlig neutralen Charakter zeigt und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in eine anscheinend chinonartige Verbindung übergeht, welche, in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus Pyridin in orangefarbenen Prismen vom Schmelzpunkt etwa 290° erhalten wird.

Über das interessante Einwirkungsprodukt von Natriumamid auf das dem Fluoren in gewisser Weise analog konstituierte Inden hoffe ich in Kürze berichten zu können.