

655. Julius Schmidt und Ernst Fischer: Erwiderung auf die Abhandlung von Hrn. L. Spiegel »Über Fluoren-perhydrür«.

(Eingegangen am 17. November 1908.)

J. Schmidt und R. Mezger¹⁾ haben auf Grund sorgfältiger Versuche behauptet, daß das von C. Liebermann und L. Spiegel früher beschriebene Fluorenperhydrür nicht existiert. L. Spiegel²⁾ hat dagegen den Einwand erhoben, daß Schmidt und Mezger die Versuchsbedingungen von Liebermann und Spiegel nicht genau eingehalten und deshalb das Fluorenperhydrür nicht erhalten hätten. Er teilt auf Grund neuer Versuche mit, daß er tatsächlich durch Erhitzen des Fluorens mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) und Phosphor auf 250—260° Fluorenperhydrür gewinnen konnte. Die genannten Autoren haben allerdings die Vorschrift nicht berücksichtigt, daß zur Befreiung flüssiger, durch Reduktion mit Jodwasserstoff gewonnener Kohlenwasserstoffe von hartnäckig anhaftenden Spuren von Jod und Jodwasserstoff längeres Digerieren mit metallischem Natrium erforderlich sei. Diese Vorschrift wurde aber von Liebermann und Spiegel gar nicht beim Fluorenperhydrür gegeben, sondern sie findet sich, wie Spiegel selbst mitteilt, in einer Abhandlung über Chrysenhydrüre³⁾, sowie in einer Arbeit von Lucas über Anthracenhydrüre⁴⁾. Bei der Arbeitsweise, die Schmidt und Mezger eingehalten hatten, war das Digerieren des Reaktionsproduktes mit Natrium zu dem angegebenen Zweck sicherlich überflüssig, denn Schmidt und Mezger hatten das Fluorenhydrür aus der Reaktionsmasse nach dem Übersättigen mit Alkali mit Wasserdampf destilliert. Da bei Gegenwart von überschüssigem Alkali Jod und Jodwasserstoff sich nicht verflüchtigen können, so war ein Gehalt des im Destillat sich findenden Fluorenhydrürs an diesen Reagenzien ausgeschlossen.

Auch die Angaben von Spiegel über weitere experimentelle Prüfung der Frage lassen leicht erkennen, daß sie aufs neue irre führen. Man bilde nur aus den auf S. 886 von Spiegel mitgeteilten Analysenzahlen die Summe von % C + % H. Nur bei I ergibt sich annähernd die Zahl 100, wie das bei einem Kohlenwasserstoff der Fall sein muß. Die Analysen I, II und III haben aber überhaupt keine Beweiskraft, weil die hierzu verwendete Substanz »bei sehr vorsichtigem Erhitzen« in einem Intervall von 230—250° überdestillierte,

¹⁾ J. Schmidt und R. Mezger, diese Berichte 40, 4566 [1907].

²⁾ L. Spiegel, ebenda 41, 884 [1908].

³⁾ Liebermann und Spiegel, diese Berichte 22, 137 [1889].

⁴⁾ Lucas, diese Berichte 21, 25, 110 [1888].

also doch wohl nicht als reine einheitliche Verbindung aufgefaßt werden kann. Die Analyse IV, für welche eine »bei flotterem Destillieren« bei 253° übergehende Substanz diente, ergibt als Summe von % C + % H: $86.25 + 12.56 = 98.81$, deutet also sicherlich nicht darauf hin, daß reiner Kohlenwasserstoff vorlag. Wenn dann bei dieser Analyse der für H gefundene Wert mit dem für Fluorenpenthydrür $C_{13}H_{22}$ berechneten genügend übereinstimmt, so kann man doch nicht, wie das Spiegel tut, einfach ignorieren, daß der bei der gleichen Analyse für C gefundene Wert um $87.55 - 86.25 = 1.30$ % hinter dem von der Formel $C_{13}H_{22}$ gefundenen zurückbleibt.

Dieser Hinweis würde vielleicht für die Beurteilung der neuerdings von Spiegel ausgeführten Versuche schon genügen.

Um aber die Einwände von Spiegel vollkommen zu entkräften, haben wir nunmehr die Reduktion des Fluorens genau nach den Angaben von Liebermann und Spiegel wiederholt.

Je 2 g Fluoren wurden mit je 12 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.70) und je 2.5 g rotem Phosphor in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr eingeschlossen. Es wurde langsam angewärmt, so daß die Temperatur innerhalb 3 Stunden auf 250° stieg, und dann wurde 12 Stunden auf 250—260° erhalten. Beim Öffnen der Röhren ist, wegen des außergewöhnlich hohen Drucks, Vorsicht geboten.

Je 4 Röhren wurden auf einmal weiter verarbeitet. Zu dem Zweck spülten wir den Inhalt der Röhren mit heißem Wasser in einen geräumigen Kolben, übersättigten mit Alkali und destillierten mit Wasserdampf. Hierbei sammelte sich im Kühler festes Fluoren an. In dem Wasserdampfdestillat war neben dem öligen Fluorenhydrür auch etwas festes Fluoren suspendiert. Beide wurden mit Äther gesammelt, die Ätherlösung über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde zunächst einige Stunden sich selbst überlassen, wobei sich Fluoren abschied, von dem man das Öl absaugte. Die gesamte Menge des zurückgewonnenen Fluorens vom Schmp. 114° betrug 1.5 g, während Spiegel ausdrücklich bemerkt, daß das auf die gleiche Weise von ihm erhaltene Hydrofluoren auch bei längerem Stehen in einer Eis-Kochsalz-Mischung keinerlei Abscheidung von Fluoren zeige. Das vom Fluoren befreite Öl war schwach braun gefärbt, wohl zufolge geringer Oxydation. Es wurde, um die Versuchsbedingungen von Spiegel genau einzuhalten, 20 Minuten mit metallischem Natrium bei Siedetemperatur digeriert und dann unter Benutzung eines ganz im Dampf befindlichen Geißler'schen Thermometers über Natrium destilliert. Das Thermometer stieg rasch auf 250° und zeigte 255°, als der erste Tropfen aufgefangen wurde. Die Hauptmenge, nämlich 3.2 g, ging zwischen 256°

und 257° über. Dann stieg das Thermometer, und man konnte zwischen 260° und 285° noch eine geringe Menge Öl auffangen. Die Hauptfraktion ging beim nochmaligen Destillieren vom ersten bis beinahe zum letzten Tropfen bei 258° und 738 mm Druck über. Es wurden also im ganzen erhalten aus 8 g Fluoren 1.5 g unverändertes Fluoren und 3 g Hydrofluoren.

Bei einem zweiten Versuch, der genau in derselben Weise ausgeführt wurde (3 Röhren, also 6 g Fluoren) resultierten 1.2 g Fluoren und 2.4 g Hydrofluoren, das wiederum vom ersten bis zum letzten Tropfen unter einem Druck von 745 mm bei 258—259° destillierte.

Ein Produkt, das zwischen 230° und 250° destilliert, wie es Spiegel angibt, haben wir nicht beobachten können. Es wurde sowohl das bei Versuch I (Analyse I) als auch das bei Versuch II (Analyse II) erhaltene Hydrofluoren analysiert.

I. 0.1269 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.138 g H₂O. — II. 0.1520 g Sbst.: 0.4918 g CO₂, 0.1592 g H₂O.

C ₁₃ H ₂₀ .	Ber.	C 88.55, H 11.44.
C ₁₃ H ₂₂ .	»	» 87.55, » 12.45.
	Gef. I.	» 88.33, » 11.84.
	» II.	» 88.24, » 11.64.

Diese Zahlen lassen also keinen Zweifel darüber, daß Dekahydrofluoren C₁₃H₂₀ vorliegt und nicht Fluorenperhydrür.

Spiegel hebt besonders hervor, daß sein vermeintliches Fluorenperhydrür verhältnismäßig beständig gegen Kaliumpermanganat ist. Die gleiche Beständigkeit zeigen aber auch, wie sich leicht nachweisen läßt, das Dekahydrofluoren und die verschiedenen von J. Schmidt und Mezger (loc. cit.) beschriebenen Hydrophenanthrene.

Als wir z. B. 3 g Dekahydrofluoren in Eisessiglösung mit der konzentrierten, wäßrigen Lösung von 9 g Chromsäure 6 Stunden am Rückflußkühler kochten, konnte fast die gesamte Menge des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen werden. Auch das α-Tetrahydrophenanthren kann man in Eisessiglösung mit überschüssiger Chromsäure längere Zeit kochen, ohne daß nennenswerte Mengen Phenanthrenchinon gebildet werden; vielmehr bleibt der größte Teil des Tetrahydrophenanthrens hierbei unverändert. Ähnliches zeigte sich, als es mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Suspension behandelt wurde.

Auf die Bemerkung von Spiegel über das Phenanthren-perhydrür (loc. cit. S. 884) brauchen wir nicht einzugehen. Denn Ipatjew¹⁾ und seine Mitarbeiter sind vor kurzem zu der gleichen Schlußfolge-

¹⁾ Ipatjew, Jakowlew und Rakitin, diese Berichte 41, 996 [1908].

