

12. O. Kruber: Notiz über einige Versuche mit Fluoranthen.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 28. November 1930.)

Die Aufklärung der Konstitution des Fluoranthens durch J. v. Braun und seine Mitarbeiter¹⁾ gibt Veranlassung zu der Mitteilung einiger Versuchsergebnisse, welche dieses Gebiet berühren.

Beim Verschmelzen einer neutralen, etwa von 370—390° siedenden Teeröl-Fraktion mit Natrium waren von mir schon vor einer Reihe von Jahren im Verlaufe einer auf Veranlassung von Hrn. Dr. Weißgerber unternommenen Arbeit Natriumverbindungen erhalten worden, welche beim Zerlegen mit Wasser als Hauptprodukt einen bei 75° schmelzenden Kohlenwasserstoff ergaben. Aus diesem war durch Oxydation eine bei 137 bis 138° schmelzende Carbonsäure und durch Dehydrierung mit Bleioxyd Fluoranthen erhalten worden. Hr. Prof. v. Braun hatte die Freundlichkeit, für die ihm auch an dieser Stelle gedankt sei, den Kohlenwasserstoff mit dem von ihm synthetisch hergestellten Tetrahydro-fluoranthen zu vergleichen. Der Kohlenwasserstoff ist danach mit Tetrahydro-fluoranthen identisch. Die aus ihm durch Oxydation gewonnene Carbonsäure dürfte, wie nach der Aufhellung der Konstitution des Fluoranthens klar wurde, als die Fluorenon-8-propionsäure anzusprechen sein.

Bei der Natrium-Schmelze werden offenbar 4 Atome Natrium an das Molekül des Fluoranthens angelagert. Die Arbeitsweise hat einige Bedeutung für die präparative Darstellung von reinem Pyren aus geeigneten Teeröl-Fractionen. Aus dem bei der Behandlung mit Natrium unangegriffen bleibenden Kohlenwasserstoff-Gemisch läßt sich Pyren durch einfaches Abnutzen und Umkrystallisieren leicht rein gewinnen.

Beschreibung der Versuche.**1. Darstellung des Tetrahydro-fluoranthens.**

2.4 kg einer rohen, nur mit verd. Säure und Lauge neutral gewaschenen Teeröl-Fraktion, welche etwa von 370—390° siedete, wurden nach Verdünnung mit der gleichen Menge gereinigten Lösungs-Benzols (Sdp. etwa 140—180°) in einem eisernen Rührgefäß unter Erhitzen auf 160° allmählich mit 300 g Natrium versetzt, das sich nach 3-stdg. Rühren in eine krümelige braune Masse verwandelte. Diese wurde nach Erkalten abgenutscht, mit Toluol gründlich ausgewaschen und dann unter Rühren in Eiswasser eingetragen. Das dabei ausgeschiedene, ölige Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen und nach Abtrennung einer Emulsions-Schicht bei vermindertem Druck überdestilliert. Dabei wurden 180 g eines dunkelroten, springharten Harzes als Rückstand abgetrennt. Das Destillat wurde hierauf mit Kolonne bei vermindertem Druck fraktioniert. Dabei wurde nach Abtrennung von Vor- und Nachläufen eine nach Erkalten größtenteils feste Hauptfraktion (800 g) erhalten, welche nach Abnutzen und 2-maligem Umlösen aus Alkohol 120 g Tetrahydro-fluoranthen in weißen Prismen ergab. Schmp. 75°.

¹⁾ J. v. Braun u. Ernst Anton, B. 62, 145 [1929]; J. v. Braun u. Gottfried Manz, B. 63, 2608 [1930].

Der bei der Natrium-Schmelze unangegriffene Teil des Ausgangsmaterials wurde aus den von den Natriumverbindungen abgesaugten Filtraten zurückgewonnen und nach Vertreiben des Verdünnungsmittels ebenfalls fraktioniert. Die dabei aus der Hauptfraktion (700 g) nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und ergaben nach 2-maligem Umlösen aus Toluol reines Pyren, welches in großen Prismen krystallisierte. Ausbeute 150 g.

2. Oxydation des Tetrahydro-fluoranthens.

Eine Lösung von 5 g Tetrahydro-fluoranthen in 30 ccm Eisessig wurde unter Rühren mit einer Auflösung von 12.5 g Natriumbichromat in 70 ccm Eisessig versetzt, wobei leichte Erwärmung eintrat. Das Gemisch wurde noch 5 Stdn. bei 60° auf dem Wasserbade stehen gelassen, worauf es sich tief dunkelgrün gefärbt hatte. Es wurde dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die entstandene Carbonsäure mit Soda aufgenommen und hierauf mit Salzsäure als gelbe, feinkörnige Masse ausgefällt. Ausbeute an roher Säure: 4.5 g. Durch Umlösen aus Alkohol, in dem sie in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, wurden 2.6 g rotgelber, glänzender Krystalle gewonnen. Schmp. 137—138° (unkorr.).

0.1435 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 76.19, H 4.76. Gef. C 76.14, H 4.70.

Nach Verdampfen der mit Soda-Lösung ausgeschüttelten Äther-Lösung wurden 0.5 g Fluoranthen zurückgewonnen.

3. Nachtrag bei der Korrektur.

Bei kürzlicher Wiederholung der Versuche zeigte sich, daß auch das Tetrahydro-fluoranthen, ähnlich wie das Fluoranthen selbst, imstande ist, bei 140—160° mit Natrium leicht Verbindungen zu bilden. Durch Einwirkung von trockner Kohlensäure auf letztere wurde ein Gemisch von Carbonsäuren erhalten, aus dem eine Monocarbonsäure abgetrennt und gereinigt werden konnte. Sie krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weißen Nadeln. Schmp. 188° (nach vorherigem Sintern).

0.1348 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4029 g CO₂, 0.0661 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.60, H 5.60. Gef. C 81.52, H 5.49.

Durch längeres Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt oder Destillieren mit Kalk wird Tetrahydro-fluoranthen zurückgewonnen. Letzteres siedet rund 20° tiefer (Sdp.₇₄₉ 363—365°) als das Fluoranthen (Sdp.₇₄₉ 382 bis 383°). Es ist daher kaum anzunehmen, daß es in der Teeröl-Fraktion schon enthalten war, welche zu der vorstehend beschriebenen Natrium-Schmelze verwendet wurde.