

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte.

(V. Mitteilung.)

## Fluoren und Polynitrobenzole

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen der Herren **Dischendorfer, Frankovic, Hauser, Hönel, Schoulz und Valenta.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

In einer früheren Mitteilung hatte ich gemeinsam mit O. Rodinis<sup>1</sup> unter anderem gezeigt, daß die Fähigkeit von Naphthalin, mit den isomeren Dinitrobenzolen und Dinitrotoluolen Verbindungen zu bilden, außer von der Elektroaffinität der betreffenden Nitroverbindung, in erster Linie von der Stellung der beiden Nitrogruppen abhängt. Es hatte sich damals als Spezialfall einer bei mehreren analogen Fällen zu Recht bestehenden Regel ergeben, daß, während *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphthalin Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis liefern, *o*-Dinitrobenzol diese Fähigkeit nicht besitzt und von den damals untersuchten vier Dinitrotoluolen nur diejenigen, bei denen die beiden Nitrogruppen weder zueinander noch beide zugleich zur CH<sub>3</sub>-Gruppe in Orthostellung sich befinden, d. i. bei 1:2:4- und 1:3:5-Dinitrotoluol. Wir erklärten dieses unterschiedliche Verhalten durch sterische Valenzbehinderung, die bei diesen Orthostellungen auftritt.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 125 (1906).

In einer späteren Mitteilung<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß Benzol sowohl als Phenanthren<sup>2</sup> nicht die Fähigkeit besitzt, mit den Dinitrokohlenwasserstoffen, die mit Naphthalin additionelle Verbindungen liefern, zu solchen zusammenzutreten.

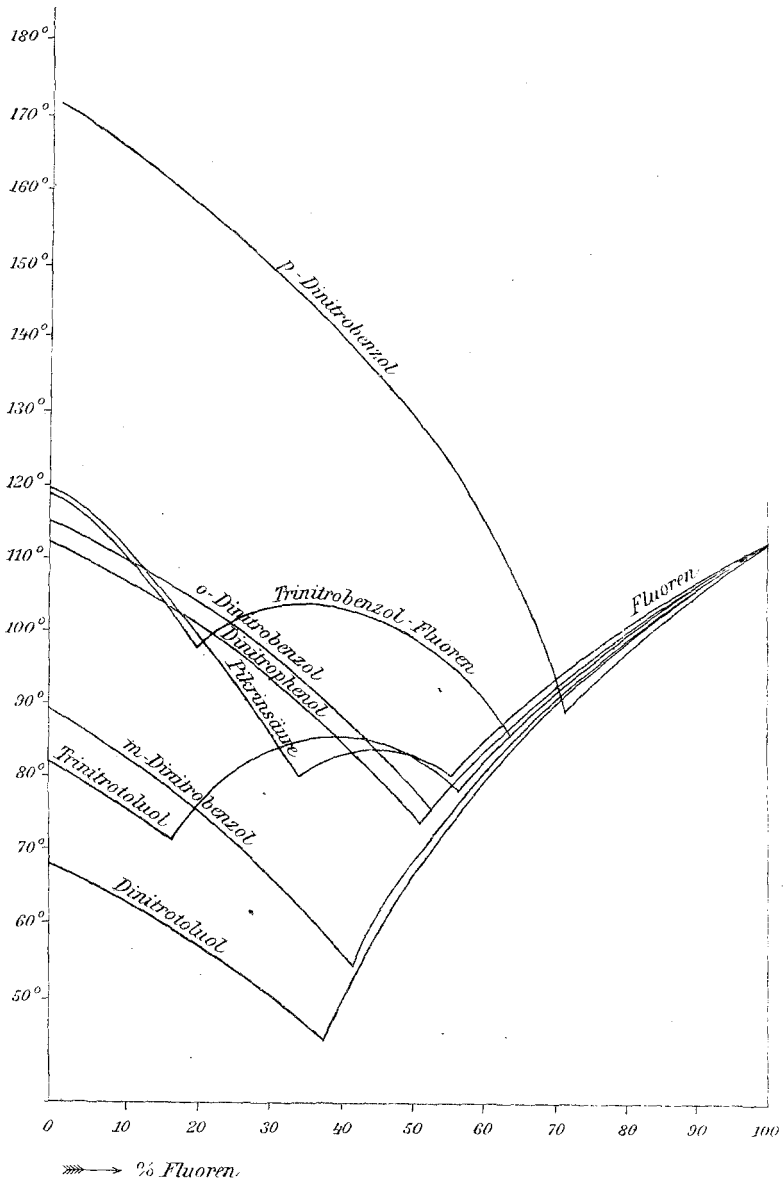
Erst durch Erhöhung der Elektroaffinität der erwähnten Dinitrokörper durch Einführung einer weiteren Nitrogruppe, also bei Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol tritt Phenanthren gegenüber die Additionsfähigkeit wieder auf. Zwecks Studiums der diesbezüglichen Verhältnisse bei Fluoren habe ich einige Herren des diesjährigen physiko-chemischen Praktikums veranlaßt, die binären Gleichgewichtsdiagramme zwischen Fluoren einerseits, den drei isomeren Dinitrobenzolen 1:2:4-Dinitrotoluol, 1:3:5-Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und 2, 4-Dinitrophenol andererseits aufzunehmen. Die in bekannter Weise nach der Methode der thermischen Analyse gewonnenen Versuchsergebnisse sind im experimentellen Teil tabellarisch mitgeteilt und in nebenstehender Figur übersichtlich graphisch dargestellt.

Man sieht aus derselben, daß keines der drei isomeren Dinitrobenzole und ebensowenig 1:2:4-Dinitrotoluol mit Fluoren zu Verbindungen zusammentreten. Auch Steigerung der Elektroaffinität durch Einführung einer OH-Gruppe in das *m*-Dinitrobenzol vermag nicht Additionsfähigkeit gegenüber Fluoren hervorzurufen, indem Fluoren auch mit 2:4-Dinitrophenol keine Verbindung liefert. Es verhält sich also Fluoren in dieser Hinsicht ganz wie Phenanthren, von dem ich mit F. Hofmeier<sup>3</sup> zeigte, daß es mit Dinitrophenol keine Verbindung liefert. Erst durch Einführung einer dritten Nitrogruppe im Dinitrophenol, Dinitrobenzol oder Dinitrotoluol wird die Elektroaffinität dieser Stoffe genügend gesteigert, daß sie mit Fluoren zu Verbindungen zusammentreten, und zwar Pikrinsäure und Trinitrotoluol mit Fluoren in äquimolekularem Verhältnis, Trinitrobenzol zu einer Verbindung von 2 Mol

<sup>1</sup> Sitzber. der k. Akad. in Wien, Bd. CXVIII, Abt. IIb, 6. Juli 1908.

<sup>2</sup> Mit Ausnahme *p*-Dinitrobenzol.

<sup>3</sup> Sitzber. der k. Akad. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXIX, Abt. II b, 17. Februar 1900.



Fluoren mit 3 Mol Trinitrobenzol, wie sich aus der Lage der Maxima der betreffenden Gleichgewichtsdiagramme ableiten läßt. Man kann also allgemein sagen, daß das Fluoren in seiner Tendenz zur Bildung von Molekularverbindungen ganz dem Phenanthren und Benzol nahekommt und daß Naphthalin von allen in dieser Hinsicht bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen die am meisten ausgesprochene Neigung zur Bildung von Molekularverbindungen aufweist.

### Experimenteller Teil.

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Fluoren und *o*-Dinitrobenzol  
(Hauser und Schoulz).

a) Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol zu Fluoren Menge Fluoren · 6·96 g				b) Zusatz von Fluoren zu <i>o</i> -Dinitrobenzol Menge Dinitrobenzol: 9·13 g		
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gleichgew.-prozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig	Haltpunkt k. Temp.	Zusatz von Fluoren	Gewichts-prozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig
0·00	100·0	112·5	—	0·00	0·0	115°
0·47	93·9	109·0	—	0·67	6·8	111·8
0·91	88·5	105·0	—	1·33	12·7	109·6
1·38	83·5	102·0	—	2·47	21·3	105·0
1·95	78·1	98·0	—	3·85	29·7	98·0
3·01	69·9	92·0	—	5·33	36·8	92·5
4·57	60·4	84·0	—	6·66	42·1	88·4
5·93	54·0	79·1	77·0			
7·58	47·9	83·2	76·2			

Eutektikum bei 77° und 53 $\frac{0}{10}$  Fluoren.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Fluoren  
(Hönel und Frankovic).

a) Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol zu Fluoren. Menge Fluoren: 7·0 g			b) Zusatz von Fluoren zu <i>m</i> -Dinitrobenzol Menge Dinitrobenzol: 6·645 g			
Zusatz von g Dinitrobenzol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew. Temp. fest- flüssig	Zusatz von g Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.- Temp. fest- flüssig	Haltpunkt
0·000	100·00	112·5	0·000	0·00	89·0	—
0·377	94·89	109·0	0·500	7·00	84·5	—
0·8237	89·47	105·0	1·277	16·12	79·5	—
1·2642	84·70	101·5	2·032	23·42	72·5	—
			3·217	32·62	66·5	53·5
2·4909	73·75	92·0	4·267	39·10	59·0	50·0
3·2587	68·25	89·5	4·582	41·76	56·0	54·0
4·1642	62·70	83·0	5·430	44·97	59·5	53·5
5·0167	58·25	77·5	6·295	48·65	65·0	—
6·1707	53·15	72·5	6·975	51·20	68·5	—

Eutektikum bei 54° und 42<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fluoren.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Fluoren  
(Dischendorfer und Valenta).

a) Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol zu Fluoren Menge Fluoren: 7·19 g				b) Zusatz von Fluoren zu <i>p</i> -Dinitrobenzol Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 5·40 g		
Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.- Temp. fest- flüssig	Haltpunkt	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.- Temp. fest- flüssig
0·0	100·0	112·5	—	0·00	0·0	172·0
0·11	97·2	111·0	—	0·79	12·8	164·0
0·63	91·9	107·0	—	1·40	20·6	158·0
1·09	86·8	103·0	—	2·14	28·4	152·0
2·05	77·8	95·0	—	3·85	41·6	140·0
2·26	76·0	93·0	—	12·60	70·0	95·5
2·53	73·9	91·5	—			
3·54	66·9	103·5	—			
4·07	63·8	109·5	90·1			
4·74	60·3	116·0	—			
5·49	56·6	122·0	—			

Eutektikum bei 90° und 72<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fluoren.

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen 1, 2, 4 Dinitrotoluol und Fluoren (Hauser und Schoulz)

a) Zusatz von Dinitrotoluol zu Fluoren Menge Fluoren: 5·02 g			b) Zusatz von Fluoren zu Dinitrotoluol Menge Dinitrotoluol: 7·91 g			
Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig	Haltpunkt
0·00	100·0	112·5	0·00	0·0	68·0	—
1·10	82·0	99·0	0·69	8·0	65·0	—
1·72	74·5	93·2	2·63	25·0	56·0	—
2·58	63·4	84·0	4·54	36·4	46·0	44·8
3·71	57·5	76·5	5·13	39·3	45·6	—
4·97	50·3	67·0	6·25	44·1	56·0	—

Eutektikum bei 44° und 38% Fluoren.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und Fluoren (Hönel und Frankovic).

a) Zusatz von Pikrinsäure zu Fluoren Menge Fluoren: 7·044 g			b) Zusatz von Fluoren zu Pikrinsäure Menge Pikrinsäure: 7·210 g		
Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgew.-Temp. fest-flüssig
0·000	100·00	112·5	0·000	0·0	122
0·414	94·45	110·0	0·809	10·1	111
1·113	86·35	105·5	1·551	17·7	103
1·966	78·18	99·0	2·167	23·1	96
2·968	70·36	92·5	3·467	32·1	84
4·103	63·19	86·0	4·207	36·9	82
5·520	56·07	81·0	4·787	39·9	83·5
6·311	52·74	82·0	5·804	44·6	84·0
7·438	48·64	84·0			

Eutektikum zwischen Fluoren und äquimol. Verbindung bei 80·5° und 55·5% Fluoren.

Schmelzpunkt der äquimol. Verbindung bei 84° und 41·9% Fluoren.

Eutektikum zwischen äquimol. Verbindung und Pikrinsäure bei 80° und 34% Fluoren.

Tabelle 6.

## Lösungsgleichgewicht zwischen 1, 3, 5-Trinitrobenzol und Fluoren (Frankovic und Hauser).

a) Zusatz von Trinitrobenzol zu Fluoren Menge Fluoren: 4·50 g			b) Zusatz von Fluoren zu Trinitrobenzol Menge Trinitrobenzol: 4·70 g		
Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest flüssig
0·00	100·0	112·5	0·00	0·00	121·0
0·20	95·7	109·0	0·14	2·90	119·5
0·47	90·5	106·0	0·43	8·40	112·5
0·93	82·9	101·0	0·91	16·20	105·0
1·40	76·3	96·0	1·34	22·20	100·5
1·98	69·4	90·5	1·84	28·10	104·5
2·63	63·0	87·0	2·34	33·20	105·0
3·11	59·0	93·0	2·84	37·70	104·0
3·63	55·3	96·0	3·46	42·40	103·5
3·96	53·2	98·0			
4·84	48·2	101·0			

Eutektikum zwischen Fluoren und Verbindung bei 86° und 64<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fluoren.

Schmelzpunkt der Verbindung 2 Fluoren + 3 Trinitrobenzol bei 105° und 34·3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fluoren.<sup>1</sup>

Eutektikum zwischen Verbindung und Trinitrobenzol bei 98·5° und 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Fluoren.

<sup>1</sup> Für die äquimolekulare Verbindung berechnet sich ein Fluorengehalt von 43·8<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, für eine Verbindung 2 Trinitrobenzol 1 Fluoren 30·4.

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Fluoren  
(Dischendorfer und Valenta).

a) Zusatz von Trinitrotoluol zu Fluoren Menge Fluoren: 5·37 g			b) Zusatz von Fluoren zu Trinitrotoluol Menge Trinitrotoluol: 6·00 g		
Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest-flüssig
0·00	100·0	112·5	0·00	0·0	82·0
0·61	89·8	106·0	0·72	10·7	75·5
0·94	85·1	103·0	1·58	20·8	77·0
1·48	78·4	99·0	1·98	24·8	81·0
2·42	68·9	91·0	2·44	28·9	83·0
3·26	62·2	83·5	3·04	33·7	84·5
3·71	59·1	81·0			
4·31	55·4	81·0			
4·88	52·4	82·5			
5·69	48·6	84·0			
6·44	45·5	84·5			
7·16	42·9	85·0			
7·86	40·6	85·0			
8·50	38·8	84·5			

Eutektikum zwischen Fluoren und äquimol. Verbindung bei 78·5° und 57·5<sub>10</sub> Fluoren.

Schmelzpunkt der äquimol. Verbindung bei 85° und 41·90<sub>10</sub> Fluoren.

Eutektikum zwischen äquimol. Verbindung und Trinitrotoluol bei 72° und 17<sub>10</sub> Fluoren.



Tabelle 8.

## Lösungsgleichgewicht zwischen 2, 4-Dinitrophenol und Fluoren (Hönel und Frankovic).

a) Zusatz von Dinitrophenol zu Fluoren			b) Zusatz von Fluoren zu Dinitrophenol		
α) Menge Fluoren: 7·00 g			α) Menge Dinitrophenol: 6·00 g		
Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest-flüssig	Zusatz von Fluoren	Gewichtsprozent Fluoren	Gleichgewichts-Temp. fest-flüssig
0·00	100·0	112·5	0·00	0·0	112
1·69	80·8	102·0	0·81	11·7	105
3·38	67·4	90·0	1·42	20·8	100
4·67	60·0	82·5	2·20	26·8	95·5
5·87	54·4	76·0	2·79	31·7	92
8·13	46·3	79·0	3·32	35·6	89·5
			3·95	39·7	85·5
			4·66	43·7	82·0
β) Menge Fluoren: 7·80 g			β) Menge Dinitrophenol: 5·50 g		
8·13	49·0	76·5	5·20	48·6	77
			5·68	50·8	75
			5·96	52·0	74
			6·67	54·8	77·5
			7·17	56·6	79

Eutektikum bei 74° und 52<sub>10</sub> Fluoren.