

Zur Einwirkung von Königswasser auf Fluoren

Von

Eugen Blumenstock-Halward

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1927)

Königswasser übt auf organische Verbindungen nitrierende, oxydierende, vor allem aber chlorierende Wirkung aus. Die Arbeiten von R. Kempf,¹ Rasik Lal Datta² und anderen zeigen, daß die oxydierende und chlorierende Wirkung oft gleichzeitig eintreten kann und es von der Konzentration und der Menge des verwendeten Agens abhängt, welche Reaktion überwiegt.

Während Kempf vornehmlich darauf ausging, gleichzeitig eine oxydierende und chlorierende Wirkung des Königswassers herbeizuführen und hiebei eine einfache und billige Darstellung von Chloranil fand, bemühte sich Rasik Lal Datta systematisch den Einfluß festzustellen, den Königswasser von bestimmter Konzentration auf eine Reihe von aromatischen Verbindungen ausübt. Es ist ihm zwar gelungen, Triphenylmethan, Diphenylmethan sowie das verwandte Fluoren durch Behandlung mit Königswasser zu chlorieren, jedoch konnte aus dem Gemisch der Chlorderivate kein chemisches Individuum isoliert werden.

Da die im Fluoren enthaltene Methylengruppe sehr reaktionsfähig ist, so konnte auch erwartet werden, daß ein in der Methylengruppe chloriertes Fluoren einer doppelten Umsetzung fähig sein würde. Es wurde daher, trotz der angeführten erfolglosen Versuche Datta's, neuerlich angestrebt, durch längere Einwirkung des genannten Reagens auf Fluoren ein einheitliches Chlorierungsprodukt zu isolieren.

Es ergab sich, daß nach sehr langer Einwirkungsdauer (zwei Wochen) von Königswasser (drei Teile konzentrierter Salzsäure und ein Teil rauchender Salpetersäure) auf Fluoren ein schwer trennbares Reaktionsgemenge entstand, aus welchem in sehr geringer Ausbeute ein Körper von konstantem Schmelzpunkt isoliert werden konnte. Die gelbe Farbe des erhaltenen Produktes sprach für die Annahme, daß sich durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation nicht ein Fluoren-, sondern ein Fluorenderivat gebildet habe. Die bekannten Chlorfluorene, und zwar sowohl diejenigen, die bloß in den beiden Benzolringen chloriert sind, wie das von J. Holm aufgefundene Trichlorfluoren³ als auch die Verbindungen, in denen

¹ Ber. 47, 2615 (1914).

² Journ. Am. Soc. 38, 1809 (1916).

³ Ber. 16, 1082 (1883).

die Methylengruppe ebenfalls durch Chlor ersetzt ist, wie das von J. Schmidt und H. Wagner¹ aus Fluorenon mit Phosphorpentachlorid dargestellte 9·9'-Dichlorfluoren, beziehungsweise das von diesen Forschern² herrührende 2, 7, 9, 9'-Tetrachlorfluoren, sind weiße, farblose Stoffe.

Die schwere Zerlegbarkeit des bei der Einwirkung von Königswasser auf Fluoren erhaltenen Rohproduktes ist auch mit dem Vorliegen von chlorierten Fluorenderivaten gut vereinbar, da diese alle nach Angabe der Literatur in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind und nur auf Umwegen voneinander getrennt werden können.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die fragliche Substanz wurde ein Phenylhydrazon erhalten, welches mit dem von Goldschmiedt³ aus 2·7-Dichlorfluorenon hergestellten Phenylhydrazon identisch zu sein scheint. Das erwähnte sogenannte β -Dichlorfluorenon hatte Goldschmiedt⁴ als erster durch Einwirkung von Chlor auf Fluorenon dargestellt.

Da das durch die Einwirkung von Königswasser auf Fluoren erhaltene Produkt in seinen Eigenschaften und physikalischen Konstanten auch mit dem β -Dichlorfluorenon vollkommen übereinstimmt, so dürfte die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Dichlorfluorenone wohl erwiesen sein.

Versuchsteil.

5 g Fluoren wurden in einem Kolben in 150 cm^3 konzentrierter Salzsäure eingetragen und langsam 50 cm^3 rauchende Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·51 hinzugefügt. Die zunächst eintretende schwache Reaktion wurde bei Wasserbadtemperatur heftiger, der ganze Kolbeninhalt färbte sich braun und nach etwa einer Stunde schied sich am Boden des Kolbens eine allmählich amorph erstarrende Masse ab. Wurde nach 36 Stunden die Einwirkung unterbrochen, das überschüssige Königswasser vom Bodenkörper dekantiert und eingedampft, so hinterließ es keinen Rückstand. Aus dem vom Königswasser getrennten zähen Reaktionsprodukte konnten durch Krystallisationsversuche mit den üblichen organischen Lösungsmitteln keine krystallisierten Verbindungen isoliert werden.

Wurde auf 5 g Fluoren Königswasser von obiger Konzentration im gleichen Verhältnis wie vorher diesmal jedoch 14 Tage lang einwirken gelassen, so verblieb nach dem Abgießen des Königswassers ein gelbliches, leicht pulverisierbares Rohprodukt, das zwischen 60 bis 80° schmolz. In hochsiedenden Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Anilin und Tetralin war das Produkt schon in

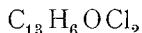
¹ Ber. 43, 1796 (1910).

² Ann. 387, 147 (1911).

³ Monatshefte für Chemie 16, 809 (1895).

⁴ l. c. siehe auch Schmidt und Wagner, Ann. 387, 157 (1911).

der Kälte löslich, ebenso leicht in Eisessig, Aceton, Benzol, Äther, Chloroform, während es in Benzin, Ligroin, Essigester und Alkohol schwer löslich war. Zum Umkrystallisieren konnte lediglich Alkohol verwendet werden. Aus der kochenden alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten ein gelber pulveriger Körper aus, der bei 150 bis 160° schmolz. Durch wiederholtes mühevolleres Umkrystallisieren konnten schließlich als schwerst löslicher Anteil kleine verfilzte Nadeln vom konstanten Fp. 185 bis 188° erhalten werden. Eine Chlorbestimmung der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergab Werte, welche mit der Formel



in guter Übereinstimmung standen:

0.0474 *g* Substanz gaben 0.0561 *g* AgCl.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{OCl}_2$: Cl 28.50%;

gef.: 29.30%.

Das von Goldschmiedt¹ aufgefundene β -Dichlorfluorenon zeigt den Schmelzpunkt bei 188 bis 189°.

Das β -Dichlorfluorenon stellt den einzigen einheitlichen Körper dar, der bei der Königswassereinwirkung gefaßt werden konnte. Aus den Mutterlaugen konnten keine weiteren chemischen Individuen erhalten werden. Die verschiedenen Fraktionen schmelzen alle zwischen 100 bis 170° und dürften Gemische isomerer Mono- und Dichlorfluorenone darstellen. Von derartigen Verbindungen schmilzt z. B. das von Hodgkinson und Matthews² aufgefundene 3, 6-Dichlorfluorenon bei 158°, das von Goldschmiedt³ dargestellte Monochlorfluorenon bei 115°.

Versuche, das Gemisch der Chlorderivate durch Destillation oder Sublimation im Vakuum zu trennen, verliefen erfolglos.

Aus 1 *g* des von dem größten Teil der Verunreinigungen getrennten Königswasser-Einwirkungsproduktes (Fp. 165°) wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin das Hydrazon dargestellt, das sich nach dem Ansäuern mit Eisessig in gefärbten Nadeln abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es schließlich unter Zersetzung konstant bei 186 bis 187°, ebenso wie das Goldschmiedt'sche Hydrazon.⁴ Zur Ausführung von Analysen waren leider die Ausbeuten zu gering.

¹ l. c.

² Soc. 43, 170 (1883).

³ Monatshefte für Chemie 16, 809 (1895).

⁴ l. c.