

Mittheilungen.

255. R. Weissgerber: Ueber eine Kaliumverbindung des Fluorens.

(Vorgetragen in der Sitzung am 13. Mai von Hrn. G. Krämer.)

Nach den interessanten Arbeiten von J. Thiele¹⁾ und W. Wislicenus²⁾ kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass im Fluoren $\text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH}_2$, sowie in den ähnlich constituirten Kohlenwasserstoffen, dem Cyclopentadien und Inden, die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe in Folge der Anordnung der doppelten Bindungen im Kohlenwasserstoff einen sauren Charakter besitzen; wenigstens ist nur durch diesen das Zustandekommen von Condensationen des Fluorens mit Oxalester und Benzaldehyd nach Analogie anderer Körper mit sauren Methylengruppen verständlich. Ein noch directerer Nachweis der sauren Natur der CH_2 -Gruppe im Fluoren ist aber darin zu finden, dass es gelingt eine Kaliumverbindung des Fluorens in fester Form aus Fluoren und Aetzkali zu erhalten, welche neben dem wissenschaftlichen Interesse, das sie bietet, auch gestattet, den Kohlenwasserstoff von seinen Begleitern im Steinkohlentheer zu trennen und auf bequeme Weise rein zu erhalten³⁾. Schmilzt man äquimolekulare Mengen Fluoren und Aetzkali zusammen, so findet bei einer Temperatur von ca. 280° eine lebhafte Abspaltung von Wasser statt, und es bildet sich eine Verbindung von der Formel

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{K}$, welcher obne Zweifel die Constitution: $\text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH} \cdot \text{K}$ zu kommt.

Zur Herstellung des Fluorenkaliums bedient man sich zweckmässig einer mit Rührwerk versehenen, gusseisernen Blase, in welcher berechnete Mengen Fluoren bzw. fluorenhaltiges Material und Kali bei einer im Innern der Blase (an einem in die hohle Welle eingeführten Thermometer) beobachteten Temperatur von $270 - 290^\circ$ zusammengeschmolzen werden. Unter lebhaftem Umrühren erhitzt man, bis die Abspaltung von Wasserdämpfen, welche gleichzeitig etwas unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoff mit sich führen, nachge-

¹⁾ Diese Berichte 33, 851 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 771 [1900].

³⁾ Das Verfahren der Reindarstellung von Fluoren ist schon im Juli vorigen Jahres von der Act.-Ges. f. Theer- und Erdöl-Industrie zum Patent angemeldet worden und inzwischen vom Patentamt unter A 7302 IV/12⁰ ausgelegt.

lassen hat, lässt hierauf erkalten und trennt mechanisch die oben befindliche erstarrte Schicht nicht mit dem Kali verbundenen Kohlenwasserstoffs, welche sich leicht loslöst, von der darunter befindlichen Schicht von Fluorenkalium. Letzteres bildet eine gelbbraune, amorphe, spröde Masse, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und sich beim Behandeln mit Wasser glatt in Kalilauge und reines, nur etwas gelb gefärbtes Fluoren zerlegt. Eine Kaliumbestimmung der stets etwas überschüssiges Kali mechanisch enthaltenden Verbindung gab auf die Formel $C_{13}H_9K$ annähernd stimmende Zahlen:

1.8070 g Sbst.: 9.4 ccm norm.- H_2SO_4 . — 3.111 g Sbst.: 16.0 ccm norm.- H_2SO_4 .

$C_{13}H_9K$. Ber. K 19.11. Gef. K 20.28, 20.05.

Das Fluorenkalium ist ausserordentlich reactionsfähig: Mit Wasser reagirt es in dem schon angedeuteten Sinne, wobei ein Fluoren von hoher Reinheit abgespalten wird. Die Identität desselben wurde nochmals durch den Sdp. 290—292° und Schmp. 114° controllirt. Das Fluorenkalium setzt sich auch mit organischen Halogen-Verbindungen, welche ihr Halogen leicht austauschen, ziemlich lebhaft zu neuen Verbindungen um.

Ein Beispiel dafür bietet die Einwirkung von Fluorenkalium auf Benzylchlorid, wobei Biphenylenphenyläthan, $C_6H_4 > CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, erhalten wird.

Fluorenkalium wird gröslich gepulvert und mit etwa der fünfachen Menge Toluol übergossen. Hierzu fügt man die berechnete Menge Benzylchlorid, leitet die Reaction, welche sich unter lebhaftem Sieden des Toluols vollzieht, durch Erwärmen ein und kocht am Schluss noch etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss, bis auch die grösseren Stücke des Fluorenkaliums zerfallen sind. Nach dem Erkalten bringt man mit Wasser das gebildete Chlorkalium in Lösung und bläst aus der Toluollösung das Toluol mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt eine gelbbraune, krystallinische Masse, welche mit etwa der fünfachen Menge Spiritus ausgekocht wird. Hierbei geht viel unverändertes Fluoren in Lösung, während sich im Rückstand der gesuchte Kohlenwasserstoff findet und aus diesem durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petrolbenzin rein erhalten werden kann. Auch die ersten, zunächst noch ölig ausfallenden Absätze der heissen alkoholischen Laugen bestehen aus fast reinem Kohlenwasserstoff. Um Letzteren von einer hartnäckig anhaftenden, gelbbraunen Substanz zu befreien und rein weiss zu erhalten, destillirt man die Krystalle einmal im Vacuum über und krystallisiert das Destillat erneut aus Benzin um. Es resultieren so lange, farblose Prismen vom Schmp. 149—150°,

welche in Aether und Benzol leicht löslich, schwerer löslich dagegen in kaltem Petrolbenzin, Alkohol und Eisessig sind.

0.1850 g Sbst.: 0.6390 g CO₂, 0.1021 g H₂O. — 0.1902 g Sbst.: 0.6576 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

C₂₀H₁₆. Ber. C 93.75, H 6.25.

Gef. » 94.20, 94.29, » 6 13, 6.13.

Die geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoff (ca. 20 pCt. der Theorie) wird wohl zum Theil dadurch bedingt, dass das Fluorenkalium beim Aufbewahren, Zerreiben, Einfüllen etc. bereits unter Anziehen von Wasser theilweise zerlegt wird. Infolgedessen kann auch ein beträchtlicher Theil des Fluorens aus dem oben erwähnten alkoholischen Auszuge wiedergewonnen werden. In geringer Menge findet sich dabei noch eine Substanz, welche durch fractionirte Krystallisation aus Petrolbenzin, wenn auch nicht eben leicht, von dem erst genannten Kohlenwasserstoff zu trennen ist. Dieser neue Körper ist, einmal rein dargestellt, in den üblichen, organischen Solventien schwer löslich; aus siedendem Toluol lässt er sich in zarten, weissen Nadeln erhalten, welche bei 246—247° schmelzen. Er hat sich als identisch mit einer schon von Harpe und van Dorp¹⁾, sowie von Graebe²⁾ erhaltenen Substanz erwiesen, nämlich dem Dibiphenylenäthan, C₆H₄>CH.CH._C₆H₄, welches im gegebenen Falle wohl durch Aus-

C₆H₄

C₆H₄

tritt des Kaliums aus 2 Mol. Fluorenkalium entstanden sein dürfte. In sehr guter Ausbeute erhält man dieselbe Substanz, wie Graebe³⁾ später gefunden hat, durch Verschmelzen des Fluorens mit Schwefel bei einer Temperatur von 230—250°. Aus oxydfreiem Fluoren habe ich auf diese Weise 67 pCt. der Theorie von der Aethanverbindung darstellen können.

Alle Versuche, aus dem Inden eine Kaliumverbindung zu erhalten, welche in dem Erkner'schen Laboratorium von Dr. Schilling auf Veranlassung von G. Krämer angestellt worden sind, haben bislang zu keinem Resultat geführt. Dagegen ist es bekanntlich J. Thiele⁴⁾ vor Kurzem gelungen, die entsprechende Verbindung des Cyclopentadiëns zu erhalten, womit die Verwandschaft dieses Kohlenwasserstoffes mit dem Fluoren von Neuem dargethan ist.

Erkner, im Februar 1901.

¹⁾ Diese Berichte 8, 1049 [1875].

²⁾ Diese Berichte 25, 3147 [1892].

³⁾ Ann. d. Chem. 290, 238, 246.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 61 [1901].