

öfterem Schütteln. Dann saugt man die ätherische Lösung vom Niederschlag ab, wäscht den Niederschlag mit wasserfreiem Äther und destilliert bei gewöhnlichem Druck bis 200° den Äther, das unveränderte Crotonylchlorid und die in kleinen Mengen vorhandene Crotonsäure ab. Die weitere Destillation wurde bei 14 mm ausgeführt; die bei 116–118° übergegangene farblose Flüssigkeit gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.1611 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.0954 g H₂O.

(CH₃.CH:CH.CO)₂O. Ber. C 62.32, H 6.54.

Gef. » 62.10, » 6.64.

Die Ausbeute betrug 51 g oder 81% der Theorie.

Crotonsäureanhydrid ist eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt bei 12 mm Druck 113.5–114.5°; Siedepunkt bei 766 mm 246–248°.

Molekularrefraktion: $n_D^{20} = 1.47446$; $d_4^{20} = 1.0397$; M_D ber. 40.18, gef. 41.69; Exaltation 1.51.

142. L. Spiegel: Die Hydrierung des Fluorens.

(Eingegangen am 10. März 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Vor etwa Jahresfrist hatte ich Veranlassung, das Verlangen der HHrn. J. Schmidt und Mezger¹⁾, daß das von Liebermann und mir²⁾ dargestellte Fluoren-perhydrür³⁾, C₁₃H₂₂, aus der Literatur gestrichen werde, als gänzlich unberechtigt zurückzuweisen⁴⁾. Ich zeigte, 1. daß der theoretische Grund der genannten Forscher, der angebliche hohe Siedepunkt unseres Präparats, nur in der Phantasie jener existierte; 2. daß Schmidt und Mezger sich nicht genau an unsere Vorschrift gehalten, vielmehr die Digestion des Hydrids mit Natrium, die wir für die völlige Befreiung derartiger Verbindungen von Jod als notwendig angaben, unterlassen hatten; 3. daß die von mir von neuem dargestellte Verbindung etwas niedrigeren Siedepunkt, als Schmidt und Mezger für ihr Produkt angeben, und die für C₁₃H₂₂, nicht für C₁₃H₂₀, stimmende Zusammensetzung besaß.

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

²⁾ C. Liebermann und L. Spiegel, diese Berichte **22**, 779 [1889].

³⁾ L. Spiegel, diese Berichte **41**, 884 [1908].

⁴⁾ Einer Anregung von Hrn. Prof. Stock folgend, werde ich weiterhin statt des Wortes »Hydrür« das mit unserer jetzigen Nomenklatur übereinstimmende »Hydrid« gebrauchen.

Wider Erwarten hat Schmidt sich mit der Logik dieser Tatsachen nicht begnügt, sondern erneut, diesmal mit Ernst Fischer¹⁾, meine Ergebnisse angegriffen und seine Behauptungen wiederholt. Die Herren haben auch in neuen Versuchen, bei denen mein unter 2. erwähnter Einwand berücksichtigt wurde, wieder nur ein Hydrid erhalten, dessen Analysen, ebenso wie die früheren, gut für die Zusammensetzung $C_{13}H_{20}$ stimmende Werte lieferten.

Ich muß zunächst einige Worte über die eigentümliche Art sagen, in der sich Schmidt mit der ihm nachgewiesenen Nachlässigkeit in Bezug auf die Verwertung der Literatur abfindet. Über den falsch zitierten und zur Grundlage einer theoretischen Erörterung gemachten Siedepunkt (Punkt 1) schweigt er sich völlig aus, ohne ein Wort der Erklärung, Entschuldigung oder, was man doch zum mindesten verlangen könnte, Zurücknahme. Für das Unterlassen der Digestion mit Natrium entschuldigt er sich damit, daß diese Vorschrift nicht in der Arbeit stehe, in der das Fluorenperhydrid erwähnt ist, sondern in früheren Arbeiten von Liebermann und mir bezw. von Lucas, verschweigt aber, daß von uns auf diese Arbeiten ausdrücklich Bezug genommen war. Außerdem meint Schmidt, in seinen Produkten sei die Gegenwart von Jod und Jodwasserstoff ausgeschlossen gewesen, da er zunächst das Rohprodukt aus der Reaktionsmasse nach Übersättigen mit Alkali mit Wasserdampf destilliert habe. Irgendwelche Versuche, ob diese von unserem Verfahren abweichende Operation, bei der, wenn in der Reaktionsmasse freies Jod zugegen war, Alkalihypoiodit bei 100° einwirkt, nicht etwa schon dehydrierend auf den Kohlenwasserstoff wirke, scheinen Schmidt und seine Mitarbeiter nicht angestellt zu haben²⁾.

Hauptsächlich wendet Schmidt gegen meine Feststellungen ein, daß bei den Analysen meines Produktes die Summe von C- und H-Prozenten von 100 erheblich ableibe. Wie groß sind nun diese Abweichungen? Es ergeben sich bei den angeführten Analysen: I. 100.33 %, II. 99.36 %, III. 98.99 %, IV. 98.81 %. Eine halbwegs bedenkliche Abweichung kann man eigentlich nur bei III und IV finden. Es betreffen aber ferner die Abweichungen von den theoretischen Werten lediglich die Kohlenstoffzahl, da hier statt der berechneten 87.55 % 87.95 — 86.69 — 86.43 — 86.25 % gefunden waren, während die Wasserstoffzahlen 12.38 — 12.67 — 12.56 — 12.56 % sämtlich befriedigend mit dem berechneten Werte 12.45 übereinstimmen. Für das zumeist auftretende Kohlenstoffdefizit gibt es nun eine

¹⁾ J. Schmidt und E. Fischer, diese Berichte **41**, 4227 [1908].

²⁾ Charakteristisch ist auch, wie Schmidt und Fischer sich mit meiner Angabe über die Beständigkeit des Fluorenperhydrids gegen Kaliumpermanganat in Eisessiglösung abfinden. Sie sagen, daß auch ihr Produkt beständig gegen Chromsäure sei. Bezüglich des Permanganats erwähnen sie nur einen Versuch mit Tetrahydrophenanthren, und zwar in schwefelsaurer Suspension.

sehr einfache Erklärung. Ich habe die Verbrennungen im offenen Schiffchen im O-Strom ausführen lassen. Da nun die Verbindung trotz des hohen Siedepunktes schon bei gewöhnlicher Temperatur eine erhebliche Dampfspannung besitzt, so ist es natürlich möglich, daß Spuren unverbrannter Substanz in das Chlorcalcium-Rohr gelangten. Die unten gegebenen Analysen bei möglichster Vermeidung dieser Gefahr (Verbrennung im Glaskügelchen) bestätigen die Richtigkeit dieser Erklärung. Nun konnte dadurch wohl der Gehalt an C vermindert, nicht aber der Gehalt an H erhöht erscheinen, da ja das Hydrid auch nach Schmidts Formel H-reicher als Wasser ist. Deshalb habe ich auch nicht auf die noch viel erheblicheren Abweichungen der Zahlen für C von der für $C_{13}H_{20}$ errechneten besonderen Wert gelegt, sondern auf die des H, indem ich diese durch den Druck hervorhob.

Schmidt will aber die Analysen I—III überhaupt nicht gelten lassen, »weil die hierzu verwendete Substanz bei sehr vorsichtigem Erhitzen in einem Intervall von 230—250° überdestillierte, also doch wohl nicht als reine einheitliche Verbindung aufgefaßt werden kann«. Dieses Argument ist mir ganz unverständlich. Es gehen doch die ersten Substanzmengen bei der Destillation über, ehe das Thermometer die dem wahren Siedepunkte entsprechende Temperatur angenommen hat, und, wenn man recht vorsichtig und langsam kleine Flüssigkeitsmengen destilliert, so machen sich abkühlende Einflüsse auf das Thermometer genügend geltend, um auch bei einem einheitlichen Produkt nur ein allmähliges Steigen der Quecksilbersäule zuzulassen. Diese Art der Destillation aber wählte ich, um nach Möglichkeit das niedrigst siedende Produkt, in dem ja auch nach Schmidts Meinung das Perhydrid vorliegen mußte, frei von mitgerissenen Mengen irgend einer Substanz von höherem Siedepunkte oder gar von festen Teilchen (Natrium usw.) zu gewinnen, woran allerdings Schmidt und seinen Mitarbeitern weniger gelegen zu haben scheint. Daß mir dies gelungen, und daß das Destillat trotz des Temperaturintervall schemisch einheitlich war, bewies dann eben die Analyse.

Es bleibt somit ein zunächst scheinbar unerklärlicher Widerspruch zwischen meinen Ergebnissen und denen der Schmidtschen Schule. Dem aufmerksamen Leser kann es aber nicht entgehen, daß diese mit weit weniger gründlich reduzierten Produkten arbeitet. Aus dem Rohprodukt konnten Schmidt und Mezger etwa $\frac{1}{10}$, Schmidt und Fischer aber gar $\frac{1}{3}$ an unverändertem Fluoren, wesentlich durch spontane Abscheidung bei mehrstündigem Stehen in gewöhnlicher Temperatur, zurückgewinnen, während ich selbst bei mehrtägigem Aufbewahren und bei mehrstündigem Verweilen des Präparats in einer Eis-Kochsalzmischung keine Abscheidung beobachten konnte.

Ich hätte sonach auf eine weitere experimentelle Prüfung mit gutem Gewissen verzichten können. Indessen lag mir doch daran, meine oben bezüglich der Analysenergebnisse geäußerte Ansicht auf Stichhaltigkeit zu prüfen, auch, einer Anregung von befreundeter Seite folgend, durch Ermittlung der Molekularrefraktion die Entscheidung der Frage, ob gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff vorliegt, noch weiter zu fördern. Da mein früheres Präparat beim Wechsel meiner Arbeitsstätte in Verlust geraten war, mußte ich das Material neu darstellen, und eine hierbei gemachte Beobachtung kann vielleicht die Ursache der abweichenden Schmidtschen Befunde wenigstens teilweise aufklären.

Während bei den früheren Versuchen stets noch unverbrauchter Phosphor in dem Reaktionsgemisch vorhanden war oder die Existenz von Phosphoniumjodid-Krystallen noch vorhandene Reduktionsfähigkeit nachwies, war beides diesmal nicht der Fall. Da ich die gleiche Phosphormenge wie sonst angewendet hatte, kann dieser Unterschied nur an einer Ungleichwertigkeit des roten Phosphors liegen, die ja auch nicht überraschen darf. Der von Schmidt und seinen Schülern verwendete Phosphor ist nun möglicherweise noch geringwertiger als der jetzt von mir benutzte. Ich halte es danach für wahrscheinlich, daß man auch in Stuttgart eine vollständigere Reduktion des Fluorens erreichen wird, wenn man etwas mehr Phosphor anwendet und auch länger erhitzt. (Schmidt und Fischer halten 12 Stunden bei der erforderlichen Temperatur, von Liebermann und mir sind für verschiedene Kohlenwasserstoffe 12–16 Stunden angegeben, und Fluoren gehört nach Schmidts eigener Angabe zu den schwer reduzierbaren).

Jedenfalls ist bei mir auch diesmal die Reduktion weiter gegangen als bei Schmidt. Denn das gewonnene, nahezu farblose Öl schied in 1½ Stunden in einer Kältemischung (Temperatur -21 bis -18°) kein Fluoren aus, sondern nur einige kaum sichtbare Flöckchen, die sich oberhalb 0° sofort wieder verflüssigten, wahrscheinlich also Spuren Wasser entsprachen. Nach mehrstündigem Erhitzen mit Natrium wurde mehrmals fraktioniert destilliert. Aufgefangen wurden schließlich folgende Teile: A. Bei 253° übergehend (der erste Tropfen kam ins Ansatzrohr bei dem Thermometerstand 241° , der dabei schnell bis 251° , dann langsam weiter stieg. B. Bei 256 – 258° (unter sehr langsamem Steigen des Thermometers) übergehend. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen ging dann noch eine kleine Menge Substanz unter schnellem Steigen des Thermometers über. Selbst aus dieser hochsiedenden Fraktion hat sich bei mehrwöchentlichem Stehen keine Spur Fluoren abgeschieden. Sie muß also aus niederen Hydriden bestehen.

Die Analyse und die Bestimmung der Molekularrefraktion stellen es für A außer Frage, daß es reines Fluorenylhydrid ist, und B

erscheint nach den Analysen höchstens mit Spuren niederer Hydride behaftet ¹⁾).

I. 0.1509 g Subst. (A): 0.4839 g CO₂, 0.1698 g H₂O. — II. 0.1224 g Subst. (B): 0.3908 g CO₂, 0.1348 g H₂O. — III. 0.1175 g Subst. (B): 0.3769 g CO₂, 0.1325 g H₂O.

C₁₃H₂₀. Ber. C 88.56, H 11.44.

C₁₃H₂₂. » » 87.55, » 12.45.

Gef. I » 87.46, » 12.59.

» II » 87.08, » 12.32.

» III » 87.48, » 12.62.

Der Brechungsexponent wurde für Substanz A bei Natriumlicht und bei 22° zu 1.486 gefunden, das spezifische Gewicht bei 22° zu 0.9203. Danach ist

M.-R. für C₁₃H₂₀ = 55.036, für C₁₃H₂₂ = 55.66.

Die theoretische Berechnung ergibt für C₁₃H₂₀ mit einer Doppelbindung 55.24, für C₁₃H₂₂ 55.635.

Schmidt und Mezger haben für ihr angebliches Dekahydrofluoren gleichfalls den Brechungsexponenten und das spezifische Gewicht bei 20° bestimmt. Sie fanden $n_D^{20} = 1.5060$ und $d_4^{20} = 1.012$. Daß ein so hohes spezifisches Gewicht für einen derartigen Kohlenwasserstoff unmöglich ist, scheint diesen Forschern garnicht zum Bewußtsein gekommen zu sein. Die Molekularrefraktion haben sie aus ihren Daten nicht berechnet. Oder sollten sie nur von der Veröffentlichung des errechneten Wertes Abstand genommen haben, weil dieser (51.73 für C₁₃H₂₀) gar zu sehr von dem theoretischen (s. oben) abweicht?

Nach alledem ist es mir wahrscheinlich, daß Schmidt und seine Schüler unreines Fluorenperhydrid in Händen gehabt haben. Jedenfalls aber halte ich mich zu der Behauptung berechtigt, daß dieses Hydrid nach dem von Liebermann und mir angegebenen Verfahren erhalten werden kann, womit die Angelegenheit für mich endgültig erledigt ist.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Die Analysen wurden durch Hrn. Präparator Wetzel freundlichst ausgeführt.
