

70. Walter Hückel und Roland Schwen: Reduktionen in flüssigem Ammoniak, VI¹⁾: Fluoren

[Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 27. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Fluoren addiert in flüssigem Ammoniak 2 Atome Natrium ohne eine Spur von Substitution. Die Zersetzung mit Ammoniumchlorid liefert ein sehr instabiles Dihydrofluoren, das leicht in Fluoren und 1.4.10.11-Tetrahydro-fluoren disproportioniert. Nach Zersetzung mit der äquivalenten Menge Ammoniumchlorid können nochmals 2 Atome Natrium addiert werden; die Zersetzung liefert dann 3.4.10.11-Tetrahydro-fluoren. Durch Hydrierung von Tetrahydrofluoren wurde 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-fluoren erhalten. Fluorendinatrium gibt mit überschüssigem Methylbromid 9.9-Dimethyl-dihydrofluoren, das leicht in 9.9-Dimethyl-fluoren übergeht; es reagiert also tautomer.

Das Fluoren auf sein Verhalten gegenüber Natrium in flüssigem Ammoniak zu untersuchen, war deswegen von besonderem Interesse, weil bei ihm zwei Reaktionsmöglichkeiten vorhanden sind. Einmal könnte es sich wie ein substituiertes Diphenyl verhalten und Alkalimetall addieren wie Diphenyl selbst¹⁾, andererseits erscheint auch eine Substitution des als acid bekannten Wasserstoffs durch Alkalimetall wie beim Cyclopentadien möglich. Diese letztere Auffassung wird in der Literatur verschiedentlich vertreten^{2,3)}, trifft aber nicht zu.

Fluoren reagiert nämlich anders als Cyclopentadien und Inden. Es werden wie beim Diphenyl zwei Atome Natrium addiert, und zwar quantitativ; es wird kein Wasserstoff entwickelt. Die Bildung der Additionsverbindung gibt sich ähnlich wie dort durch eine tiefdunkelrote Farbe zu erkennen, die man richtig nur beim Arbeiten unter Stickstoff beobachten kann. Dieses Arbeiten in Stickstoffatmosphäre, das beim Diphenyl nicht unbedingt nötig ist, ermöglicht erst die präparative Darstellung des Dihydrofluorens, das man durch Zersetzen des Fluorendinatriums mit Ammoniumchlorid oder Alkohol erhält. Dieses Dihydrofluoren ist, anders als das Dihydrodiphenyl, außerordentlich instabil, so daß es nicht in völlig reinem Zustand erhalten werden konnte; es verändert sich nicht nur an der Luft, zum Teil unter Dehydrierung zum Fluoren, sondern es disproportioniert auch leicht, schon bei der Destillation im Hochvakuum, zu Fluoren und Tetrahydrofluoren. Letzteres erwies sich als das bereits bekannte 1.4.10.11-Tetrahydro-fluoren, das durch Diensynthese aus Inden und Butadien entsteht⁴⁾ und deshalb die Formel III besitzen muß. Es ist durch sein mit Benzopersäure hergestelltes Oxyd vom Schmp. 100 bis 101° und das daraus mit Chlorwasserstoff leicht erhältliche Chlorhydrin vom Schmp. 133–134° charakterisiert worden.

¹⁾ V. Mitteil.: W. Hückel u. R. Schwen, Chem. Ber. 89, 150 [1956]; I. Mitteil.: W. Hückel u. H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. 540, 157 [1939].

²⁾ P. Lebeau u. M. Picon, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. [Paris] 178, 84 [1921].

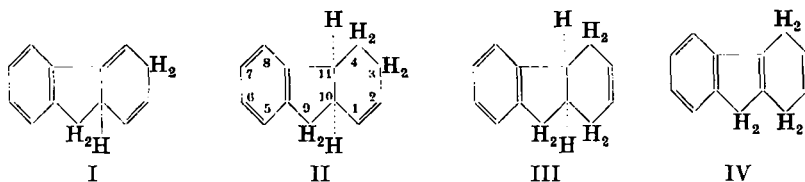
³⁾ F. G. Cottrell, J. phys. Chem. 18, 85 [1913].

⁴⁾ K. Alder u. H. F. Rickert, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 385 [1938].

Unterwirft man das rohe, nicht erhitzte Dihydrofluoren erneut dem Reaktionsgang nach Hückel-Bretschneider in Stickstoffatmosphäre, so entsteht eine dunkelrotbraune metallorganische Verbindung; deren Zersetzung mit Ammoniumchlorid liefert ein Isomeres von III, dessen Epoxyd flüssig ist und mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrin vom Schmp. 146.5° gibt.

Dihydrofluoren und 1.4.10.11-Tetrahydro-fluoren (III) liefern bei der katalytischen Hydrierung mit milden Katalysatoren dasselbe Hexahydrofluoren vom Schmp. $6-7^\circ$. In diesem sind der hydrierte Sechsring und der Fünfring in *cis*-Stellung miteinander verknüpft, wie aus der Bildung von *cis*-Hexahydrophthalsäure beim Ozonabbau hervorgeht.

Die Lage der Doppelbindungen im Dihydrofluoren und die der Doppelbindung in dem neuen Tetrahydrofluoren hat sich wegen der leichten Veränderlichkeit beider Substanzen nicht exakt beweisen lassen. Doch sprechen folgende Umstände für die Richtigkeit der Formel I für das Dihydro- und der Formel II für das neue Tetrahydrofluoren:



Dihydrofluoren geht keine Diensynthese mit Maleinsäure-anhydrid ein, enthält also kein System konjugierter Doppelbindungen. Dagegen reagiert es gleichwohl nochmals mit 2 Atomen Natrium in flüssigem Ammoniak, was beim Ausbleiben der Diels-Alder-Reaktion nur dann verständlich ist, wenn eine der Doppelbindungen in Konjugation zum Benzolkern steht, wie es bei den auf die gleiche Weise hydrierbaren Kohlenwasserstoffen Inden und Δ^1 -Dihydronaphthalin der Fall ist, sowie mit Benzopersäure nur langsam, wobei es im Verlauf mehrerer Stunden zu Fluoren dehydriert wird. Enthielte es eine ditertiäre Doppelbindung entsprechend der Formel IV, so müßte diese nach an anderen Verbindungen dieser Art gemachten Erfahrungen⁵⁾ fast momentan 1 Atom Sauerstoff aus der Persäure addieren.

Die Formel II = 3.4.10.11-Tetrahydro-fluoren ergibt sich unter der Annahme, daß die Hydrierung der zum Benzolkern konjugierten Doppelbindung des Dihydrofluorens I in derselben Weise erfolgt wie beim Inden und Δ^1 -Dihydronaphthalin.

Wenn auch bei den Hydrierungsvorgängen in flüssigem Ammoniak die sonst bekannte Reaktionsfähigkeit des Fluorens in der 9-Stellung nicht in Erscheinung tritt, so vermag sich diese doch bei einer anderen Reaktion des Fluorendinatriums auszuwirken.

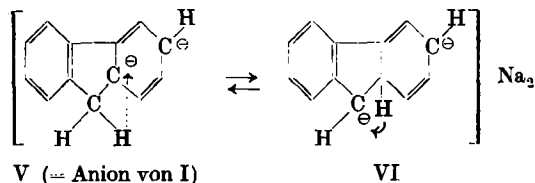
Setzt man nämlich dieses mit überschüssigem Methylbromid um, das mit flüssigem Ammoniak allein langsamer reagiert als mit der metallorganischen

⁵⁾ Vergl. dazu die III. (W. Hückel u. U. Wörfel, Chem. Ber. 88, 338 [1955]) und IV. Mitteil. (W. Hückel u. H. Schlee, ebenda, 346 [1955]).

Verbindung, so erhält man 9.9-Dimethyl-dihydrofluoren, das – ähnlich unbeständig wie das Dihydrofluoren – leicht, schon durch Autoxydation an der Luft, das bekannte 9.9-Dimethyl-fluoren liefert (vergl. l.c.²⁾).

Faßt man das rote Fluoren-dinatrium als homöopolare Verbindung auf, so müßte nach dem Ergebnis der Substitution von Natrium durch Wasserstoff das Natrium an der Stellung 3 und 10 addiert worden sein. Richtiger ist aber sicherlich, es als weitgehend heteropolare Verbindung anzusehen, in der sich die beiden negativen Ladungen des organischen Anions vorzugsweise auf die Kohlenstoffatome 3 und 10 verteilen, an die sich deswegen die Protonen bei der Hydrolyse begeben. Diese beiden Stellen entsprechen nicht der 1.4-Stellung im Diphenyl. Sind es keine Protonen, die in Reaktion treten, so können in den labilen Übergangszuständen während der Substitution sich die reaktionsfähigen Wasserstoffatome aus der 9-Stellung in dem Augenblick als Protonen in diese Stellungen 3 und 10 begeben, wo nach völliger Ablösung des Natriums aus dem Fluorendinatrium als Natriumion (im Natriumbromid) die beiden Methylene als Kationen an das Kohlenstoffatom 9 treten. Sich aber von dieser Protonenverschiebung und Substitution in 9-Stellung ein konkretes Bild machen zu wollen, heißt, die Leistungsfähigkeit der Strukturformeln für die Beschreibung des Reaktionsgeschehens überschätzen.

Es gibt auch noch eine andere Deutungsmöglichkeit. Man kann auch annehmen, daß ein Natriumatom oder besser – bei polarer Auffassung des Reaktionsgeschehens – eine negative Ladung, beispielsweise diejenige, die zum Kohlenstoffatom 10 gehört, sich tautomer (nicht mesomer!) unter Protonenwanderung nach 9 begibt, so daß dem Fluorendinatrium folgende tautomere Formeln V und VI zukämen:



Nach der Neutralisation der negativen Ladung bei 9 durch ein Proton oder – beim Zersetzen mit Methylbromid – durch ein Methylkation könnte eine nochmalige Protonenwanderung, diesmal nach 3, unter Verschiebung der negativen Ladung nach 9 eintreten, so daß bei der weiterlaufenden Neutralisation beide CH_3^+ -Kationen an das Kohlenstoffatom 9 zu stehen kommen.

Offen steht auch noch die Möglichkeit, daß beim Fluoren-dinatrium gleichzeitig beide negativen Ladungen sich am Kohlenstoff 9 befinden, eine Annahme freilich, die nach allen bisherigen Erfahrungen in der organischen Chemie unwahrscheinlich ist.

Daß die Reaktion des Methylbromids mit Fluorendinatrium in flüssigem Ammoniak so glatt zu Dimethyl-dihydrofluoren führt, muß auf den stark polaren Charakter des Lösungsmittels Ammoniak zurückgeführt werden, in dem Reaktionen, die sonst leicht radikalisch verlaufen, zu ionischer Reaktionsweise gezwungen werden. Denn es wird häufig beobachtet, daß metallorganische Verbindungen, die nur in Äther suspendiert sind, mit Methylbromid das

Ausgangsprodukt zurückbilden, indem das Methylbromid das vorher addierte Alkalimetall herausnimmt und neben Alkalibromid Äthan entsteht in radikalisch verlaufender Reaktion.

Da sich die Tautomerie des Fluorendinatriums nicht beweisen ließ, wurden Versuche mit 9,9-Dimethyl-fluoren mit Natrium in flüssigem Ammoniak angestellt, denn hier ist der acide Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Aber unter denselben Bedingungen, bei denen glatt und leicht Fluorendinatrium gebildet wird, reagiert 9,9-Dimethyl-fluoren überhaupt nicht. Auch während zweistündigen Rührens bleibt die blaue Farbe der Lösung von Natrium in Ammoniak bestehen; nach dem Zersetzen erhält man das Ausgangsmaterial zurück.

Dieses Ausbleiben der Metalladdition legt schließlich noch folgenden Gedanken nahe: Vielleicht erfolgt also doch beim Fluoren in erster Stufe eine Substitution des Wasserstoffs in 9, die beim Dimethylfluoren nicht möglich ist; der verdrängte Wasserstoff wird aber nicht frei, sondern begibt sich an C¹⁰, worauf durch Addition eines zweiten Natriumatoms bzw. Aufnahme eines zweiten Elektrons in 3 sich ein nach den Formeln VI und V tautomer reagierendes Anion ausbildet. Dadurch würde auch verständlich werden, warum bei der Bildung des Dihydrofluorens die beiden Wasserstoffatome nicht in denjenigen Stellungen aufgenommen werden, welche der Addition beim Diphenyl entsprechen. Weshalb freilich beim 9,9-Dimethyl-fluoren die Anlagerung in 2,5, die dieser Addition entsprechen würde, nicht eintritt, bleibt dabei unerklärt.

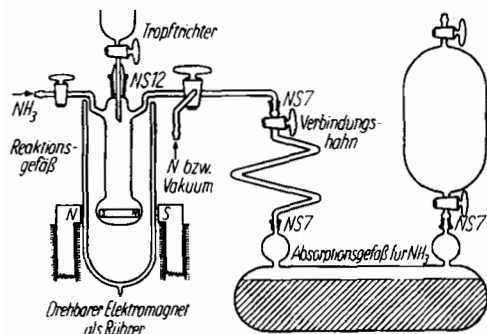
Beschreibung der Versuche

Da Vorversuche ergeben hatten, daß die Reaktion zwischen Fluoren und Natrium so sauerstoffempfindlich ist, daß der weitgehende Ausschluß von Luftsaurestoff durch eine Ammoniakatmosphäre bei dem Verfahren von Hückel und Bretschneider¹⁾ nicht genügend ist, wurde stets in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff gearbeitet, da andernfalls hoffnungslose Schmierer als Reaktionsprodukte erhalten werden.

Dihydrofluoren: In 500 ccm flüssigem Ammoniak wurden 4,6 g Natrium (0,2 Gramm-atom) gelöst und bei -70° 16,6 g Fluoren (0,1 Mol), gelöst in 180 g absol. Äther, langsam unter Rühren zugegeben. Die Farbe ging von Blau über Blaugrün, Dunkelgrün, Gelbgrün, Schmutzig-schwarzbraun nach Dunkelrot (sehr intensiv; man sieht die Farbe nur an ablaufenden Tropfen) über. Nach 15 Min. wurde mit 11 g Ammoniumchlorid zersetzt. Nachdem die Lösung farblos geworden war, wurde unter Stickstoff mit Wasser und Zusatz von Äther aufgearbeitet, der Äther mit Calciumchlorid getrocknet und i. Vak., zum Schluß i. Hochvak., bei Zimmertemperatur abgesaugt. Es hinterblieben 16,4 g (98% d. Th.) einer festen, nicht mehr ganz farblosen Substanz; Schmp. unscharf zwischen 75° und 87°. In diesem Produkt kann kein Fluoren nachgewiesen werden, was aber ohne weiteres gelingt, wenn das Produkt sich nach wenigen Tagen zitronengelb gefärbt hat. Hydrierzahl mit PtO₂-Eisessig: 0,0633 g Dihydrofluoren, 47,7 ccm H₂ (19°/739 Torr Luftdruck) = 5,06 F.

Nachweis des Ausbleibens einer Wasserstoffentwicklung bei der Reaktion zwischen Natrium und Fluoren in flüssigem Ammoniak

Apparatur (siehe Abbild.): Das in einem durchsichtigen Dewargefaß befindliche und auf -70° gekühlte Reaktionsgefäß trägt einen Tropftrichter, ein Zuleitungsrohr mit Hahn zum Einleiten des zu kondensierenden Ammoniaks und ein Ableitungsrohr mit einem Dreiweghahn, an dem evakuiert werden oder mit Stickstoff durchgespült werden kann; dieses Rohr ist ferner mit einem Absorptionsgefäß für Ammoniak, gefüllt mit einer Mischung von 300 g konz. Schwefelsäure und 600 g Wasser, verbunden, an den sich weiter ein Gasbehälter anschließt, in dem bei der Reaktion etwa entstandene Gase hineingespült werden können. Vor der Reaktion wird dieser nebst dem Absorptionsgefäß für Ammoniak mit Stickstoff gefüllt und dann evakuiert.



Testversuch: Unter geringem Stickstoffüberdruck wurden 0.46 g Natrium in kondensiertem Ammoniak unter elektromagnetischem Rühren gelöst, der Verbindungshahn zum evakuierten Absorptionsgefäß währenddessen vorsichtig geöffnet und dann mit 2 bis 3 ccm Methanol die blaue Lösung zersetzt. Durch Erwärmen verdampfte der größte Teil des Ammoniaks, der mit dem entwickelten Wasserstoff in die Absorptionsanlage übergeführt wurde; nach Schließen des Verbindungshahnes ließ man solange Wasser einströmen, bis kein Unterdruck mehr vorhanden war. Dadurch wurden Stickstoff und Wasserstoff quantitativ in den Gasbehälter übergeführt. Das darin befindliche Gas wurde nunmehr in der üblichen Weise nach Mischen mit Sauerstoff über einem glühenden Platindraht in einer Dennis-Pipette verbrannt; es wurde eine Volumverminderung von 214 und 217 ccm (umgerechnet auf Normalbedingungen) festgestellt. Da bei der Wasserstoffverbrennung eine Volumverminderung von $\frac{2}{3}$ eintritt, entsprachen diese Werte 96 bzw. 97% der Theorie. In ganz der gleichen Weise wurde das Gas im Reaktionsgefäß analysiert, nachdem darin zunächst auf 1.86 g Fluoren 50 ccm Ammoniak kondensiert, 30 ccm Äther zugegeben und 0.46 g Natrium während 15 Min. durch lebhaftes Rühren zur Reaktion gebracht worden waren und sodann die tiefrote Lösung durch 3 ccm Methanol entfärbt worden war. Die Volumverminderung bei der Verbrennung in der Dennis-Pipette betrug hier nur 2.5 ccm ($22^\circ/728$ Torr), entspr. 1.63 ccm H_2 , das sind 0.66% der auf Natrium bezogenen Menge. Innerhalb der Fehlergrenzen der Methode ist also praktisch alles Natrium an das Fluoren addiert und bei der Umsetzung der Natriumverbindung mit Methanol der gesamte Wasserstoff zur Bildung von Dihydrofluoren verbraucht worden.

1.4.10.11-Tetrahydro-fluoren (III)

Bei der Destillation des Dihydrofluorens i. Vak. (Sdp.₁₁ 136°) geht zuerst ein blaß-gelbes Öl über; der Siedepunkt steigt langsam an, zuletzt kristallisiert schon im Kühler Fluoren aus. Die Trennung von Fluoren und Tetrahydrofluoren, die zu gleichen Teilen entstehen, gelingt am besten bei sehr langsamer Destillation i. Hochvak. (Ölbadtemperatur 80°). Durch Ausfrieren wird das Öl fast vollständig vom Fluoren befreit. d_4^{20} 1.0441, n_D^{20} 1.5874, M_{RD} 54.67, ber. 53.77.

Hydrierzahlen des Öls. 1. Mit PtO_2 in Eisessig: 0.0754 g, 46.2 ccm H_2 ($21^\circ/740$ Torr Luftdruck) = 4.04 f. 2. Mit $Pd-BaSO_4$ in Eisessig: 0.0754 g, 10.9 ccm ($20^\circ/740$ Torr Luftdruck) = 0.96 f.

Bei mehrmaliger Destillation i. Vak. disproportioniert das ölige Tetrahydrofluoren etwas in Fluoren und Hexahydrofluoren, wie sich aus den regelmäßigen abnehmenden Hydrierzahlen ergibt.

III bildet kein Pikrat, keine Additionsverbindung mit Quecksilberacetat, reagiert nicht mit Maleinsäure-anhydrid. An der Luft wird es allmählich gelb und dickflüssig.

Epoxyd von III: 0.9247 g III, mit 70 ccm 0.203 n Benzopersäure in Chloroform (Überschuß) versetzt, verbrauchten in 3 Std. die 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge, worauf sich der Titer der Lösung nicht mehr änderte. Bei der Aufarbeitung wurden die letzten Reste Chloroform durch zweimaliges Versetzen mit niedrigsiedendem

Petroläther und nachfolgendem Absaugen i. Vak. und Hochvak. entfernt. Aus dem hinterbleibenden braunen Öl kamen weiße Kristalle, die nach dem Abpressen auf Ton bei 100–101° schmelzen. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung destillieren und verpuffen beim Erhitzen in der Flamme.

Chlorhydrin von III: In eine Lösung von 1.15 g rohem Oxyd in 3 ccm trockenem Äther wurde bei –70° Chlorwasserstoff eingeleitet. Es schieden sich 0.71 g Kristalle aus, die abgesaugt und mehrmals aus wenig Äthanol und Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. 133–134°.

Aus dem aus Inden und Butadien durch Diensynthese dargestellten Tetrahydrofluoren wurden die gleichen Verbindungen erhalten (Misch-Schmp.).

3.4.10.11-Tetrahydro-fluoren (II)

Das im oben beschriebenen Ansatz von Fluoren mit Natrium in flüssigem Ammoniak gebildete Fluorendinatrium wurde mit der stöchiometrischen Menge (10.7 g) Ammoniumchlorid zersetzt. Nach Entfärbung der Lösung wurden nochmals 4.6 g Natrium (0.2 Grammátome) hinzugegeben, worauf innerhalb von 5 Min. über eine grüne Mischfarbe hinweg eine tiefbraunrote bis schwarze Farbe auftrat, die sich während 1/2 Stde. nicht veränderte. Danach wurde nochmals mit Ammoniumchlorid zersetzt, wobei, rascher als das erste Mal, über Rot die Entfärbung eintrat. Die weitere Aufarbeitung ergab 16.8 g eines gelblichen, luftempfindlichen Öles, das sich gegenüber Permanganat und Brom als ungesättigt erwies. Die Darstellung eines krist. Dibromids mit der äquivalenten Menge Brom gelang auch bei –70° nicht. – Bei der Destillation i. Vak. disproportioniert das Öl teilweise, wie sich aus den Hydrierzahlen und der Aufarbeitung des Destillationsproduktes, bei der Fluoren isoliert wurde, ergibt. Die Hydrierzahl des Rohproduktes mit PtO₂ in Eisessig ergibt aber genau 4 Doppelbindungen (einschl. des aromat. Ringes):

0.09814 g Subst., 61.0 ccm H₂ (21°/728 Torr Luftdruck, 4 Stdn.) = 4.05 F.

d_4^{20} 1.0402, n_D^{20} 1.5742. M_{R_D} 54.02 (ber. für C₁₃H₁₄ 4 F 53.77).

Auch dieses Tetrahydrofluoren bildet kein Pikrat und keine Quecksilberacetat-Additionsverbindung. Mit Natrium in flüssigem Ammoniak reagiert es nicht. Auch wenn man, ohne weiter aufzuarbeiten, in die mit Ammoniumchlorid entfärbte Lösung nochmals Natrium einträgt, tritt nur die blaue Farbe von dessen Lösung in Ammoniak auf.

Das auf dieselbe Weise wie beim isomeren Tetrahydrofluoren III mit Benzopersäure dargestellte Oxyd kristallisiert nicht. Aus ihm kann wie dort ein Chlorhydrin erhalten werden, nur darf man hier nicht zu lange Chlorwasserstoff einleiten, weil sonst eine schwarze, schmierige Masse entsteht. 15.7 g rohes II wurden mit 890 ccm 0.229 *n* Benzopersäure versetzt, von der nach 18 Stdn. die 1 Atom Sauerstoff entspr. Menge verbraucht war. Das bräunliche Oxyd, das nach dem Absaugen des Chloroforms unter Zusatz von niedrig siedendem Petroläther zurückblieb, wurde in wenig Äther gelöst und durch einige Minuten langes Einleiten von Chlorwasserstoff bei –70° in das kristallin ausfallende Chlorhydrin übergeführt. Ausb. 5.8 g, Schmp. 146–146.5° aus feuchtem Methanol oder wenig Äthanol. Misch-Schmp. mit isomerem Chlorhydrin 117–131°.

C₁₃H₁₅OCl (222.7) Ber. C 70.10 H 6.79 Cl 15.92 Gef. C 70.20 H 6.94 Cl 15.63

Die Hydratation des Oxyds mit Säuren führte nicht zu einem kristallisierten Produkt.

Hexahydrofluoren

1. Aus Dihydrofluoren (neben Fluoren): 18 g rohes Dihydrofluoren wurden in 100 ccm Äthanol mit Raney-Nickel hydriert, wozu mehrmaliges Aktivieren des Katalysators durch Schütteln mit Luft erforderlich war. Aufnahme 3.0 l H₂ (ber. für 4 F 5.4 l). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol i. Vak. abgesaugt, worauf 2.4 g Fluoren auskristallisierten. Der flüssig bleibende Rest wurde destilliert, Sdp.₁₁ 118–122°; das Destillat, zumal der Nachlauf, schied wieder Fluoren aus; flüssig blieben 6.3 g. Eine Wiederholung des Versuches und eine Hydrierung in Äther hatten im wesentlichen dasselbe Ergebnis. Schmp. des Hexahydrofluorens 6–7°.

2. Aus 1.4.10.11-Tetrahydro-fluoren: 10 g, in 30 ccm Alkohol gelöst, wurden mit Raney-Nickel hydriert. Aufnahme 1.4 l H₂ = 95% d. Th.; Sdp.₁₄ 118°, Ausb. 7 g,

Schmp. 6–7° (Mischprobe). Hydrierzahl mit PtO_2 -Eisessig: 0.1387 g Sbst., 62.4 ccm H_2 (21°/735 Torr Luftdruck, 4 Stdn.) = 3.04 *F*. Beständig gegen Permanganat, nicht luftempfindlich. d_4^{22} 1.0024, n_D^{20} 1.5498. MR_D 54.74 (ber. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ 3 *F* 54.24).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.78 H 9.34

Hexahydrofluoren bildet kein Pikrat.

Ozonabbau: Eine Lösung von 4.4 g Hexahydrofluoren in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° solange ozonisiert, bis sie sich hellblau färbte und weißes, kristallines Ozonid ausschied. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs i. Vak. wurde das Ozonid durch alkalisches Wasserstoffperoxyd hydrolysiert und weiter oxydiert, was unter Selbsterwärmung in wenigen Minuten vor sich ging. Die alkalische Lösung wurde kurz ausgeäthert, dann salzsauer gemacht und zweimal mit Äther ausgezogen. Die dabei erhaltenen Säuren bildeten eine gelbliche, honigartige Masse, aus der sich nach einigen Tagen Kristalle abschieden, die nach dem Anreiben mit Essigester abgesogen wurden. Schmp. 186–190.5°, mit einem Vergleichspräparat von *cis*-Hexahydrophthalsäure (184–186°), nach gemeinsamem Lösen in Wasser (187°). Um noch weitere, durch Abbau entstandene Säuren zu fassen, die wegen ihrer Wasserlöslichkeit in der salzsäuren Lösung verblieben waren, wurde diese im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Dabei wurden Oxalsäure und Ameisensäure, letztere durch ihr Anilid vom Schmp. 64° charakterisiert, gefunden.

9.9-Dimethyl-dihydrofluoren

Zu in der üblichen Weise bereitetem Fluorendinatrium (400 ccm flüssiges Ammoniak, 16.6 g Fluoren, 200 ccm Äther, 4.6 g Natrium, Stickstoffatmosphäre) wurden 35 g Methylbromid, auf etwa –20° vorgekühlt, aus einem gekühlten Tropftrichter zutropfen gelassen. Die tiefrote Farbe des Fluorendinatriums verschwand bei einer zwischen –50° und –45° liegenden Reaktionstemperatur. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel und des überschüssigen Methylbromids in Stickstoffatmosphäre hinterblieben 19.0 g hellbraunes Öl, Sdp.₁₆ (unter Stickstoff) 140–148°, erst farblos, dann hellgelb (16 g). Daraus i. Hochvak. bei 63–65° schwach gelbgrünes, zähflüssiges Öl, das unter Stickstoff aufbewahrt wurde. Es ist, wie die Baeyersche Probe zeigt, stark ungesättigt.

Hydrierzahl mit PtO_2 -Eisessig: 0.03744 g Sbst., 24.3 ccm H_2 (22°/734 Torr Luftdruck, 4½ Stdn.) = 4.99 *F*. Mit Raney-Nickel in Alkohol tritt teilweise Disproportionierung ein: 0.06156 g Sbst., 14.4 ccm H_2 (20°/733 Torr Luftdruck, 7 Stdn.) = 1.48 *F* (ber. 2 *F*).

Präparative Hydrierung zum 9.9-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydrofluoren: 14.1 g wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit Raney-Nickel hydriert. Aufnahme 3.7 l H_2 in 5 Tagen nach mehrmaligem Aktivieren des Katalysators durch Schütteln mit Luft (ber. 3.5 l). Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt zeigte den Sdp.₁₃ 136–146° und war schwach gelblich, 11.5 g; i. Hochvak. Sdp. 66–67°. Aus dem Destillat kristallisierte 9.9-Dimethylfluoren aus. Nach dem Abfiltrieren nochmalige Destillation, Sdp.₁₃ 133 bis 134°; etwa 5 g, wasserhell, kristallisiert auch bei –45° nicht; nicht luftempfindlich. Nach Chromatographieren d_4^{22} 0.9941, n_D^{20} 1.5450. MR_D 63.71, ber. 63.48.

Hydrierzahl mit PtO_2 -Eisessig: 0.1185 g Sbst., 44.8 ccm H_2 (20°/732 Torr Luftdruck, 9 Stdn.) = 2.99 *F*.

Ungeachtet der stimmenden Hydrierzahl, die in einem zweiten Versuch bestätigt wurde, ist das nur destillierte Produkt nicht ganz rein, wie die zunächst nicht stimmende Molrefraktion (64.48) erkennen ließ. Als Verunreinigung wurde 9-Methylhexahydrofluoren vermutet. Da dieses aber unbekannt ist, wurde versucht, das bekannte 9-Methylfluoren aus dem als Ausgangsmaterial benutzten, leicht dehydrierbaren 9.9-Dimethyl-dihydrofluoren herauszuarbeiten. Dies gelang auf folgende Weise: Das Rohprodukt wurde zweimal i. Vak. über Natrium destilliert, wobei etwa nicht umgesetztes Fluoren als rotes Fluorenylnatrium zurückblieb, und gleichzeitig teilweise Disproportionierung stattfand. Nun wurde mehrmals über Aluminiumoxyd Hochst, Aktivitätsstufe 1, mit Petroläther, Sdp. 40–70°, als Lösungs- und Elutionsmittel chromatographiert. Nachdem die Hauptmenge durch die Säule hindurchgegangen war, kam ein einzelner größerer Tropfen, der nach einiger Zeit nach dem Verdunsten des Petroläthers kristallisierte, Schmp. 39–42°.

Misch-Schmp. mit reinem 9-Methyl-fluoren (Schmp. 43–44°) 40–43°. Das Vergleichspräparat war aus Fluorenyllithium und Methyljodid⁶⁾ hergestellt worden. Bei nochmaligem Chromatographieren der Hauptmenge kam zum Schluß etwas 9,9-Dimethyl-fluoren, Schmp. 89–93°, Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat⁷⁾ (Schmp. 95–96°) 93–95°.

9,9-Dimethyl-fluoren wird recht rein, Schmp. 94–95° durch mehrmaliges Umkristallisieren aus feuchtem Methanol, aus dem Reaktionsprodukt von Fluorendinatrium und Methylbromid erhalten, wenn man dieses nicht unter Stickstoff, sondern an der Luft aufarbeitet, wodurch soviel dehydriert wird, daß sich nach der Destillation erhebliche Mengen 9,9-Dimethyl-fluoren, Rohschmp. 70–82°, aus dem Destillat ausscheiden.

Hydrierung des Fluorens nach Birch: Zu einer Lösung von 9,2 g Natrium in 400 ccm flüssigem Ammoniak wurde eine Lösung von 8,3 g Fluoren in 16 g Methanol und 100 ccm Äther bei –60° unter Stickstoff während 45 Min. hinzuge tropft. Die Farbe einer metallorganischen Verbindung war nicht zu beobachten. Nach 3stdg. Rühren wurde die noch blaue Lösung mit 10 ccm Methanol und dann, als noch keine Entfärbung eingetreten war, nach weiteren 3 Stdn. mit 20 ccm Methanol versetzt, die dann rasche Entfärbung hervorriefen.

Bei der Aufarbeitung wurden 8,3 g eines gegen Permanganat unbestandigen Öles erhalten, von dem i. Hochvak. die Hauptmenge (7,4 g) bei 50–52° als hellgelbe Flüssigkeit übergingen. Hydrierzahl mit PtO_2 in Eisessig ergab 3,38 Doppelbindungen. 7,1 g dieses Öles mit Raney-Nickel nahmen 480 ccm Wasserstoff auf, ber. für 0,38 über einen aromatischen Kern, der durch Raney-Nickel nicht angegriffen wird, überschüssige Doppelbindungen 390 ccm. Nach der Reduktion wurde i. Hochvak. (Sdp. 48–51°) rektifiziert, Ausb. 5,8 g farbloses Öl, das alkalische Permanganatlösung nur sehr langsam entfärbt. Hydrierzahl mit PtO_2 in Eisessig 2,82 f. Da Hexahydrofluoren eine 3 Doppelbindungen entsprechende Wasserstoffzahl verlangt, enthält das Produkt mehr Wasserstoff als dieses, also muß vor der Hydrierung mit Raney-Nickel auch der zweite Benzolkern zum Teil angegriffen gewesen sein. Das Hydrierungsprodukt mit Raney-Nickel ist demzufolge unreines Hexahydrofluoren; es erstarrt bei –40° langsam, aber völlig, taut gegen –20° auf; der Schmelzpunkt steigt nach Zugabe von Hexahydrofluoren auf –10° bis +5° (sehr unscharf).

Wird das nach der Methode von Birch erhaltene Produkt mit Benzopersäure behandelt, so verbraucht es mehr aktiven Sauerstoff, als sich bei der Annahme eines Gemisches aus Tetra- und 1.2.3.4.10.11-Hexahydrofluoren berechnet, ebenfalls ein Beweis für den partiellen Angriff auf den zweiten Benzolkern. Das erhaltene Gemisch von Oxidverbindungen gab mit Chlorwasserstoff in Äther das Chlorhydrin vom Schmp. 146–146,5°, zunächst freilich in recht unreinem Zustande, enthält also dasselbe 3.4.10.11-Tetrahydrofluoren, das auch nach der Methode von Bretschneider entsteht (Misch-Schmp.). 3.4.10.11-Tetrahydrofluoren, nach der Methode von Birch behandelt, gibt im wesentlichen schmierige Polymerisationsprodukte.

⁶⁾ A. Rückert, Dissertat. Tübingen 1949.

⁷⁾ Darstellung nach M. Anchel u. A. H. Blatt, J. Amer. chem. Soc. 63, 1948 [1941].