

82. Hans Stobbe und Fritz Zschoch: α -Truxillsäure, Truxon, Truxan, Inden und das vermeintliche Truxen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

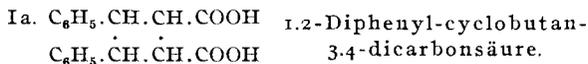
Die durch Sonnen-Bestrahlung der *trans*-Zimtsäure, $C_9H_8O_2$, gebildete α -Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, ist eine 1.3-Diphenyl-cyclobutan-2.4-dicarbonensäure (I), also bimolekular gegenüber ihrer als monomolekular anzusprechenden Stammsubstanz. Ihre bisher noch ausstehende Molekulargewichts-Bestimmung ist erst in allerjüngster Zeit von Hrn. Carlsohn¹⁾ nach der Rastchen Campher-Methode ausgeführt worden. Die hierbei ermittelten Werte haben einen weiteren Beweis für die obige, aus vielen anderen Gründen²⁾ abgeleitete Formel erbracht.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α -Truxillsäure erhielten Liebermann und Bergami³⁾ ein als Truxon bezeichnetes Keton $[C_9H_6O]_n$ ⁴⁾; hieraus durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen „gelblichen“ Kohlenwasserstoff, das Truxen, $[C_9H_6]_n$, schließlich durch Oxydation des letzteren das gelbe Truxenchinon, $[C_9H_4O]_n$. Mit der Ermittlung der Molekulargröße und der Konstitution dieser drei Verbindungen haben sich, außer ihren Entdeckern, zahlreiche andere Forscher beschäftigt, ohne bislang — abgesehen von dem Truxenchinon — zu einem abschließenden Urteil gelangt zu sein.

Das Truxenchinon ist kurz nach seiner Gewinnung identisch gefunden⁵⁾ mit einer von Gabriel und Michael⁶⁾ aus Phthalyl-essigsäure (II) gewonnenen Verbindung, die wegen ihres Abbaues über die Triphenyl-trimesinsäure (III) zum 1.3.5-Triphenyl-benzol, wegen anderweiter, von Michael⁷⁾, Errera⁸⁾, Errera und Vacarino⁹⁾, Dzewonski¹⁰⁾ studierten Reaktionen, schließlich auch wegen der Molekulargewichts-Bestimmungen

1) vergl. die auf S. 473 dieses Heftes folgende Abhandlung.

2) vergl. B. 52, 1023 [1919]. — Die am Schlusse dieser Abhandlung ausgesprochene Vermutung einer Stereoisomerie der α -Truxill- und der β -Truxinsäure hat sich nicht bestätigt (vergl. Stoermer und Foerster, B. 52, 1258, Anm. [1919]). Diese beiden Säuren sind trotz ihrer sehr ähnlichen Licht-Absorption sicher struktur-isomer im Sinne der Formeln I und Ia.



Daß die verschiedene Stellung der Radikale am Vierring keine wesentliche Änderung der Licht-Absorption bedingt, ist inzwischen in einigen anderen, später zu erörternden Fällen beobachtet worden.

3) B. 22, 785 [1889].

4) Später in besserer Ausbeute erhalten von Stoermer und Foerster, B. 52, 1260 [1919], aus α -Truxillsäurechlorid nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren; schließlich auch synthetisch nach Liebermann, B. 31, 2095 [1898], durch Einwirkung eisgekühlter, rauchender Schwefelsäure auf *allo*-Zimtsäure.

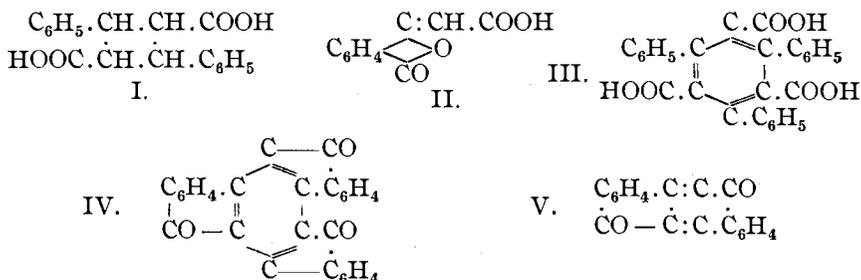
5) Liebermann und Bergami, B. 23, 318 [1890].

6) B. 10, 1557 [1877], 11, 1009 [1878]. 7) B. 39, 1908 [1906].

8) Gazz. chim. Ital. 37, II 618, 624 [1907].

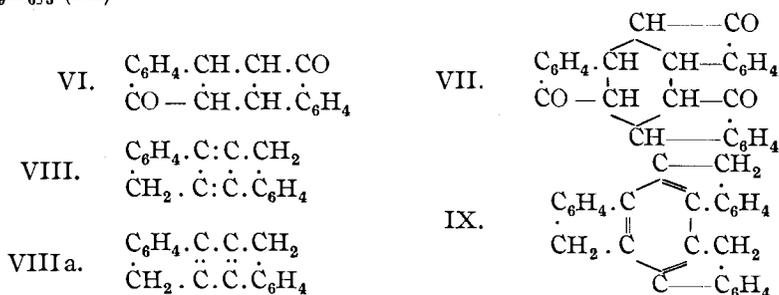
9) Gazz. chim. Ital. 39, I 1 [1909]. 10) B. 46, 2159 [1913].

Kippings¹¹⁾ die Formel IV eines Tribenzoylen-benzols, $C_{27}H_{12}O_3$ bzw. $[C_9H_4O]_3$, erhalten hat. Eine zweite, von anderen Forschern¹²⁾ bevorzugte Formel eines Dibenzoylen-cyclobutadiens, $C_{18}H_8O_2$ bzw. $[C_9H_4O]_2$ (V), durch welche die genetischen Beziehungen des Truxenchinons zur Truxillsäure $C_{16}H_{16}O_4$ und zu einer von der Phenyl-propioisäure abstammenden Säure $C_{18}H_{12}O_4$ veranschaulicht werden sollten, hat sich gegenüber der Fülle



von Beweisen für die Formel IV nur vorübergehend behaupten können. Das Truxenchinon ist also sicher trimolekular in Hinsicht auf die monomolekulare Zimtsäure. Seine Synthese aus Phthalyl-essigsäure $II \rightarrow IV$ erfolgt nach der Gleichung $3 C_9H_5O_2 \cdot COOH = C_{27}H_{12}O_3 + 3 H_2O + 3 CO_2$.

Hiernach darf gefolgert werden, daß in der Reaktionskette: α -Truxillsäure (dimolekular) \rightarrow Truxon \rightarrow Truxen \rightarrow Truxenchinon (trimolekular) an einer der drei Übergangsstellen eine Erhöhung des Polymerisations-Exponenten von 2 auf 3¹³⁾, gleichsam eine Anderthalb-polymerisation¹⁴⁾, stattfinden muß. Wir stehen also vor der Frage: Kommt dem Truxon die Formel eines bimolekularen Dibenzoylen-cyclobutans $[C_9H_6O]_2$ (VI) oder eines trimolekularen Tribenzoylen-cyclohexans $[C_9H_6O]_3$ (VII) zu? Und zum anderen: Ist das Truxen das bimolekulare Dibenzoylen-cyclobutadien $[C_9H_4]_2$ (VIII) oder das trimolekulare Tribenzoylen-cyclohexatrien oder Tribenzoylen-benzol $[C_9H_6]_3$ (IX)?



¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **65**, 269 [1894]. — Ebulioskopische Bestimmungen: 4 in Anilin, 6 in Phenol. Gef. im Mittel 464.5, 474. Ber. für $C_{27}H_{12}O_3$ Mol.-Gew. 384. Trotz der sehr beträchtlichen Abweichung lassen die gefundenen Werte eher auf $C_{27}H_{12}O_3$ als auf $C_{18}H_8O_2$ schließen.

¹²⁾ vergl. Lanser, B. **32**, 2478 [1899]; Manthey, B. **33**, 3083 [1900]; Michael, a. a. O.

¹³⁾ Nach Liebermann und Bergami, B. **23**, 317 [1890].

¹⁴⁾ Nach Stobbe, B. **52**, 1023 [1919].

Von dem ersten Mittelglied dieser Kette, dem Truxon, ist bisher, angeblich wegen seiner Schwerlöslichkeit und wegen seines hohen Siedepunktes keine direkte Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt worden. Man war daher zur Ermittlung seiner Konstitution nur auf seine Beziehungen zu den ihm nahe stehenden, hinsichtlich ihrer Molekulargröße sicher erkannten Verbindungen angewiesen. Als solche kamen, außer der bimolekularen α -Truxillsäure, zunächst in Frage das von Manthey¹⁵⁾ durch Reduktion des „Bromtruxons“ mittels Zinks und Eisessigs gewonnene, leicht lösliche sog. „Dihydrotruxon“, dessen ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Aceton auf die Formel $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}]_2$ hinwiesen. Da nun dieses Dihydrotruxon durch Chromsäure oder Salpetersäure leicht zu Truxon oxydiert werden kann, und da ferner Stoermer und Foerster¹⁶⁾ für den Truxondioxim-dimethyläther und für zwei stereoisomere Diphenyl-truxone (Schmp. 253⁰ und 224⁰) durch ebullioskopische Bestimmungen in Benzol die dimolekularen Formeln $\text{C}_{18}\text{H}_{12}(\text{:N.OCH}_3)_2$ und $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ermittelt hatten¹⁷⁾, durfte auch für das Truxon selbst die dimolekulare Formel VI mit großer Wahrscheinlichkeit gefolgert werden.

Einer solchen Auffassung stand jedoch entgegen die leichte Überführung des Truxons in Truxen und dessen nahe Beziehung zum trimolekularen Truxenchinon. Welche Bedeutung man gerade diesen Übergängen von jeher beigelegt hat, zeigen einmal die Ausführungen von Michael¹⁸⁾, der nach Sicherstellung der Molekulargröße des Tribenzoylen-benzols ohne weiteres auch „Truxen und verwandte Verbindungen“ als trimolekular ansprach, ferner die Ausführungen von Liebermann und Bergami¹⁹⁾, die nach dem Identitätsbeweis von Truxenchinon und Tribenzoylen-benzol trotz mancher Bedenken alle dimolekularen Formulierungen der hierher gehörigen Verbindungen verwarfen. Für das Truxon konnte also bislang keine sichere Entscheidung zwischen den Formeln VI und VII getroffen werden²⁰⁾.

Das andere Mittelglied obiger Kette, das Truxen, hat bezüglich seiner Molekulargröße die mannigfachsten Deutungen erfahren müssen. Es erscheint trimolekular (IX) wegen seines Zusammenhanges mit dem Tribenzoylen-benzol (IV), dimolekular nach VIII wegen seiner Beziehungen zu einem möglicherweise dimolekularen Truxon (VI). Obwohl Kipping^{20a)} bei insgesamt 28 ebullioskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen stets Werte für $[\text{C}_9\text{H}_6]_3$ ermittelt hatte, schienen ihm diese doch nicht beweiskräftig genug

¹⁵⁾ B. **33**, 3083 [1900]. — Der Autor hat von der Aufstellung einer Konstitutionsformel abgesehen.

¹⁶⁾ B. **52**, 1264 [1919].

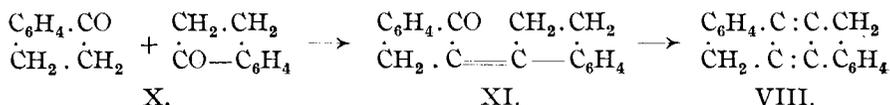
¹⁷⁾ Von de Fazi, Gazz. chim. Ital. **49**, I 261 [1919], ist später für zwei auf anderem Wege gewonnene Diphenyl-truxone (Schmp. 252–253⁰ und 209–211⁰) durch ebullioskopische Bestimmungen in Chloroform die gleiche Molekulargröße gefunden worden.

¹⁸⁾ B. **39**, 1910 [1906]. ¹⁹⁾ B. **23**, 317 [1890].

²⁰⁾ Dies konnte auch nicht geschehen durch die Hypothese Stobbes, nach welcher ein ursächlicher Zusammenhang bestände zwischen der durch die rauchende Schwefelsäure auf Truxillsäure bewirkten Depolymerisation zur Zimtsäure und der über ein etwa intermediär auftretendes Indon hinweg erfolgenden Bildung des Truxons (vergl. B. **52**, 1024 [1919]). Wenn die Hypothese hier auch versagte, so hat uns doch das ihr zu Grunde liegende Prinzip bei der Übertragung auf die weiter unten beschriebenen ähnlichen Fälle gute Dienste geleistet.

^{20a)} Journ. chem. Soc. London **65**, 283 [1894].

für ein trimolekulares Truxen. Er bevorzugte vielmehr den dimolekularen Ausdruck $[\text{C}_9\text{H}_6]_2$ (VIII), weil nur dieser nach dem Reaktionsschema seiner Truxen-Synthese aus Indanon-(I) (α -Hydrindon) (X):



abzuleiten sei, weil ferner das hierbei als Zwischenprodukt auftretende Anhydro-bis-indanon (XI) in Anilin-Lösung bimolekular befunden sei, und weil schließlich die Wasser-Eliminierung aus XI unter Bedingungen verlief, „which seem to exclude the possibility of hydrolysis“. Im Gegensatz zu Kipping glaubt Hausmann^{20b)}, daß die Entstehung des Truxens aus Indanon ein Analogon sei zur Bildung von Mesitylen aus 3 Mol. Aceton, von Tribenzoylen-benzol aus 3 Mol. Phthalyl-essigsäure. Truxen sei deshalb trimolekular. Aus alledem folgt, daß auch hier keine einwandfreien Anhaltspunkte für eine der beiden Truxen-Formeln gefunden worden sind. Wir stehen also vor der Tatsache, daß:

Truxillsäure sicher dimolekular $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2]_2$,
 Truxon wahrscheinlich dimolekular $[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}]_2$,
 Truxen dimolekular oder trimolekular $[\text{C}_9\text{H}_6]_2$,
 Truxenchinon sicher trimolekular $[\text{C}_9\text{H}_4\text{O}]_3$

sind. Wenn wir uns nun zu einer abermaligen Bearbeitung dieses Problems entschlossen, so waren die Richtlinien hierfür etwa so zu umschreiben: Entweder bestehen die Molekulargewichts-Bestimmungen zu Recht, dann müssen die Ansichten über die genetischen Beziehungen einer kritischen Revision unterzogen werden, oder aber die genetischen Beziehungen können wirklich als konstitutions-begründend gelten, dann müssen sich offenbar Ungenauigkeiten oder Anomalien bei den Molekulargewichts-Bestimmungen finden lassen. Eine Klärung war mithin nicht anders zu erlangen als durch eine restlose Wiederholung und Ergänzung aller bisherigen Arbeiten über Truxon und Truxen.

Dabei haben wir folgende Resultate erzielt:

Dibrom-truxon, Truxandiol und Truxon.

Durch Erhitzen des „Brom-truxons“ mit Eisessig und Zinkstaub erhielten wir in voller Übereinstimmung mit Leukart²¹⁾ und mit Manthey²²⁾ das farblose Truxon und das ebenfalls farblose, sog. Dihydro-truxon. Das letztere soll nach früheren Angaben bei 127° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure rosenrot gefärbt werden. Wir haben nach einem besonderen Reinigungs-Verfahren ein bei 132° schmelzendes „Dihydro-truxon“-Präparat gewonnen, das die erwähnte Farbreaktion nicht zeigt. Die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Alkohol ergab aber gleich den Manthey'schen Bestimmungen in Benzol und Aceton den Wert $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}]_2$.

^{20b)} B. **22**, 2023 [1889]. ²¹⁾ B. **15**, 17 [1882].

²²⁾ B. **32**, 2475 [1899], **33**, 3081 [1900].

Die immer noch ausstehende, lang erwartete Molekulargewichts-Bestimmung des Truxons (Schmp. 294⁰) hat sich sowohl in siedendem Cumol²³), als auch in Campher²⁴) ausführen lassen. Man erhält nach beiden Methoden Werte, die auf die Formel $[C_9H_6O]_2$ hinweisen.

Hierdurch ist nun endgültig erwiesen, daß alle drei in diesem Abschnitt genannten Substanzen zur Reihe der dimolekularen C_{18} -Verbindungen gehören. Die bisher „Brom-truxon“ genannte Verbindung ist das Dibrom-truxon $C_{18}H_{10}O_2Br_2$ (XII); das sog. Dihydro-truxon ist das Truxandiol $C_{18}H_{16}O_2$ (XIII), und das Truxon hat sicher die Formel $C_{18}H_{12}O_2$ eines Dibenzoylen-cyclobutans (VI).



„Truxen“.

Die auf drei verschiedenen Wegen (aus Truxon, aus Indanon-(I), aus Hydro-zimtsäure) dargestellten Truxen-Präparate zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Cumol einige Abweichungen hinsichtlich ihrer gelben Farbton, ihrer Löslichkeiten in Chloroform und ihrer zwischen 366—369⁰ schwankenden Schmelzpunkte. Diese Unterschiede beruhen auf wechselnden Anteilen von geringen, sehr festhaftenden, gelben Beimengungen, die erst durch Kochen mit Methylacetat oder Chloroform unter Zusatz von Tierkohle entfernt werden können. Man erhält auf solche Weise, und zwar aus allen drei Präparaten, das reine, farblose Truxen, das unter voraufgehender schwacher Zersetzung bei 369—370⁰ schmilzt und mit konz. Schwefelsäure erst nach längerer Einwirkung eine anfänglich blaue, später violette Färbung zeigt. Rauchende Schwefelsäure ruft diese Reaktion momentan hervor. Sowohl in siedendem Cumol als auch in siedendem Phenol ist dieser Kohlenwasserstoff trimolekular gelöst.

Hierdurch sind die von Kipping bei seinen Molekulargewichts-Bestimmungen in Phenol und Anilin erhaltenen Werte in vollem Umfange bestätigt und des genannten Autors eigene Zweifel an der Gültigkeit seiner Befunde behoben. Das Liebermannsche „Truxen“ ist sicher das Tribenzylbenzol $[C_9H_6]_3$ (IX). Wir stehen also vor der unumstößlichen Tatsache, daß Truxon und Truxen „verschieden molekular“ sind, d. h., daß die Andert-halb-polymerisation“ wirklich bei der so einfach erscheinenden Reduktion Truxon \rightarrow Truxen stattfindet. Die Vermutung lag daher nahe, daß dieser Vorgang etwa aus zwei oder mehreren Teilreaktionen bestände, und daß man etwa durch ein anderes Reduktions-Verfahren Aufschluß hierüber erhalten könnte.

Truxan und Inden.

Schon Stobbe und Faerber²⁵) hatten, in der Absicht zu einem gesättigten Diinden zu gelangen, Truxon nach der Clemmensen'schen Methode²⁶) mit

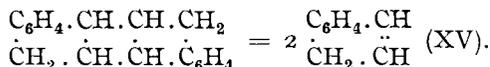
²³) Es muß eigentlich wundernehmen, daß diese grundlegende Bestimmung, mit dem steten Hinweis auf die Schwerlöslichkeit des Truxons in den üblichen Lösungsmitteln, nie ausgeführt worden ist, wo doch Liebermann und Bergami schon in ihrer ersten Veröffentlichung Eisessig, Xylol oder Cumol zur Umkrystallisation des Truxons empfehlen.

²⁴) vergl. die auf S. 473 folgende Abhandlung von Heinrich Carlsohn.

²⁵) B. 57, 1841 [1924]. ²⁶) B. 46, 1837 [1913], 47, 51, 681 [1914].

amalgamiertem Zink und Salzsäure 6 Stdn. im offenen Gefäß erhitzt und dabei ein gelbes Öl bekommen, dessen Analyse nur angenähert, dessen Molekulargewichts-Bestimmung aber befriedigend auf $C_{18}H_{16}$ stimmte. Bei Wiederholung dieses Versuches isolierten wir aus dem zuerst auch ölig erhaltenen Reaktionsprodukt einen kristallinen, farblosen, gegen Brom und Permanganat beständigen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ (Schmp. 116°), der seiner Entstehung und seinem Verhalten nach nichts anderes als das Dibenzyl-cyclobutan, also das dem Truxon entsprechende Truxan (XIV) sein konnte. Wurde das Truxon kürzere Zeit mit demselben Reduktionsmittel behandelt, so reduzierte ebenfalls ein solches „Truxanöl“²⁷⁾, das jedoch nicht wie oben Krystalle des Truxons, sondern solche des Truxandiols (XIII) absetzte. In der Annahme, daß in dem Diol ein Zwischenprodukt der Reaktion vorläge, wurde reinstes, von früheren Darstellungen herstammendes Truxandiol in das Jodid übergeführt und dieses mit Zink und Eisessig behandelt. Da nun hierbei wieder das Truxanöl gewonnen wurde, ist erwiesen, daß das Truxon bei dem Clemmensen'schen Verfahren zuerst in das Truxandiol und dann in das Truxan verwandelt wird²⁸⁾. Es liegt hier also der höchst einfache Fall einer Stufenreaktion (Diketon \rightarrow zweiwertiger Alkohol \rightarrow Kohlenwasserstoff) vor.

Das Truxan läßt sich im Hochvakuum fast unverändert destillieren, wird aber beim Sieden unter Atmosphärendruck zu Inden depolymerisiert:

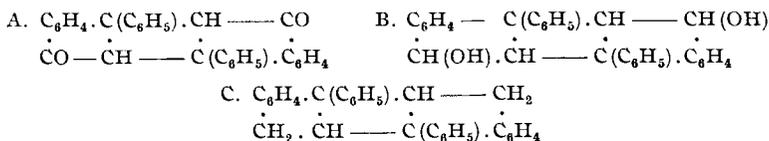


Es verhält sich also ganz ähnlich wie viele andere Cyclobutan-Derivate²⁹⁾. Truxan ist das lang gesuchte gesättigte Bis-inden³⁰⁾.

Da nun der Übergang eines gesättigten Dimeren (Cyclobutan-Derivat) in sein ungesättigtes Monomeres (Äthylen-Derivat) stets mit einer Batho-

²⁷⁾ Bezeichnung für truxan-haltige Öle.

²⁸⁾ Nach Stoermer und Foerster, B. 52, 1271 [1919], geht die Reduktion der beiden stereoisomeren Diphenyl-truxone (A) nur bis zu den Diphenyl-truxandiolen (B). Die Überführung in die Diphenyl-truxane (C) gelingt erst nach der Wolffschen Methode, A. 394, 86 [1912], mittels Hydrazins und Natriums:



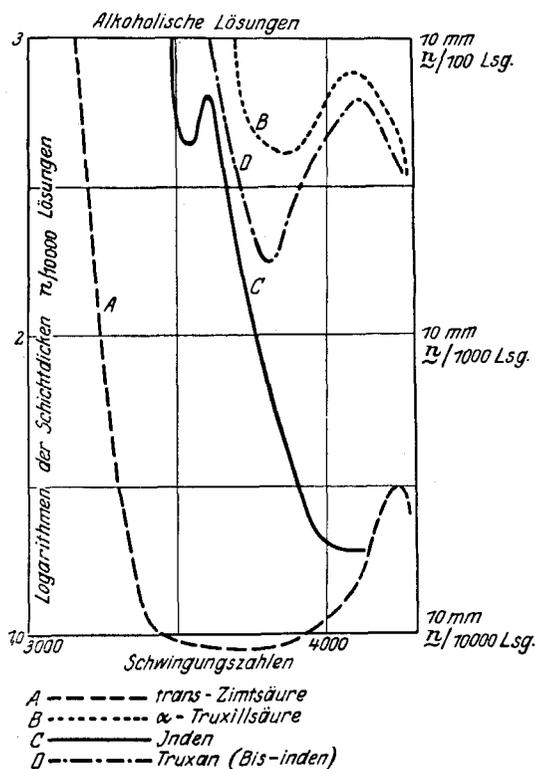
Die nicht substituierten Truxone scheinen demnach leichter reduzierbar zu sein als die aryl-substituierten.

²⁹⁾ Dimere der Kohlenwasserstoffe vom Styrol-Typus (Ztschr. angew. Chem. 39, 673 [1926]), Truxill- und Truxinsäuren nebst ihren Derivaten (B. 58, 2415 [1925] und die dortigen Zitate), Bis-cyclo-pentadien (A. 391, 154 [1912]), Truxin-ketone (B. 59, 2254 [1926]). Ein allgemeiner Vergleich der Polymerisationen und Depolymerisationen der hierher gehörigen Verbindungen bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

³⁰⁾ Das durch Einwirkung von verd. Säuren auf Inden hergestellte Diinden (Schmp. 57—58°, früher 51°) hat nicht die ihm von Weißgerber, B. 44, 1438 [1911], zugeleitete Formel XIV eines gesättigten Kohlenwasserstoffes. Es ist vielmehr nach Stobbe und Faerber, B. 57, 1839 [1924], ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

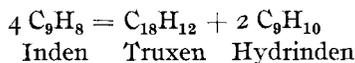
chromie verknüpft ist³¹⁾, haben wir die Licht-absorptions-Kurven des Truxans und des Indens nach der Hartley-Balyschen Methode bestimmt und sie wegen eines Vergleichs mit den längst bekannten Kurven der α -Truxill- und der *trans*-Zimtsäure in die nebenstehende Figur eingezeichnet.

Man erkennt hieraus, daß die *trans*-Zimtsäure (A) schon bei sehr geringer Konzentration (in $n/_{10000}$ -alkoholischer Lösung) stark absorbiert, während ihr gesättigtes Dimeres, die α -Truxillsäure (B), in diesen Gebieten vollkommen lichtdurchlässig ist und erst in einer 40 mm dicken Schicht einer $n/_{1000}$ -Lösung zu absorbieren beginnt. Bei 10 mm ihrer $n/_{100}$ -Lösungen ist die End-Absorption der dimeren gegenüber der monomeren Säure um etwa 600 Schwingungszahlen nach dem kürzerwelligen Ultraviolett verschoben. Ganz ähnlich, wenn auch nicht so kraß, liegen die Verhältnisse für Bis-inden (D) und Inden (C). Auch hier ist das Dimere weit lichtdurchlässiger als das Monomere; die Differenz ihrer End-Absorptionen bei 10 mm ihrer $n/_{100}$ -Lösungen beträgt etwa 150 Schwingungszahlen.



Nachdem nun auf chemischem und optischem Wege die Beziehungen zwischen Truxan und Inden genau erkannt sind, erhebt sich die letzte und wichtige Frage: Kann Inden die Vorstufe für Truxen sein?

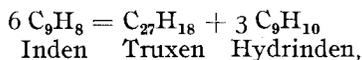
Weger und Billmann³²⁾ hatten bereits 1903 in dem Destillations-Rückstände eines inden-haltigen Schwerbenzols Truxen nachgewiesen und dessen Bildung durch die Gleichung:



veranschaulicht. Wir fanden, daß reinstes Inden durch tagelanges Kochen ebenfalls, und zwar zu einem erheblichen Teil (ca. 20%), in Truxen verwandelt wird. Damit ist gezeigt, daß Inden wirklich die Muttersubstanz des Truxens ist, und daß also die Weger-Billmannsche Auffassung vollanf zu Recht besteht. Nur müssen wir nach der sicher erkannten Konstitution des Truxens (trimolekular) diesen Vorgang anders formulieren:

³¹⁾ B. **44**, 962 [1911], **52**, 1027, 1442 [1919], **55**, 2225 [1922], **58**, 85, 1550, 2415, 2860 [1925]; Chem.-Ztg. **1922**, 915; Ztschr. angew. Chem. **39**, 673 [1926].

³²⁾ B. **36**, 644 [1903].



also Trimerisation des Indens (genauer gesagt Kondensation unter Wasserstoff-Verlust: $3 \text{ C}_9\text{H}_8 = \text{C}_{27}\text{H}_{18} + 3 \text{ H}_2$) mit gleichzeitiger „Autoreduktion“³³⁾ zu Hydrinden.

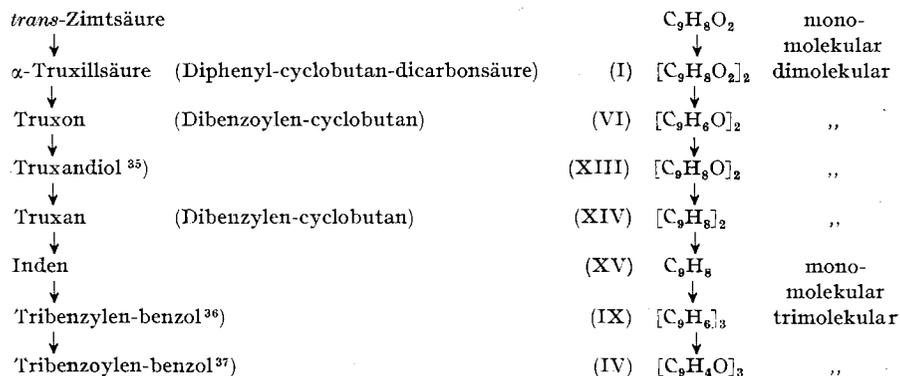
Schließlich haben wir noch das „Truxanöl“ unter die Bedingungen des Liebermannschen Truxon-Reduktionsverfahrens (Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 180°) gebracht und auch hierbei wieder Truxen gewonnen.

Somit entrollt sich jetzt ein klares Bild von der Reaktion Truxon \rightarrow Truxen: Bei Behandlung von dimolekularem Truxon (VI) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr bei 180° tritt ganz normale und vollständige Reduktion zu dimolekularem Truxan (XIV) ein: $3 \text{ C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2 + 12 \text{ H}_2 = 3 \text{ C}_{18}\text{H}_{16} + 6 \text{ H}_2\text{O}$. Letzteres depolymerisiert sich bei der Versuchs-Temperatur zu Inden (XV), das nun aber neben Hydrinden das trimolekulare Truxen (IX) bildet:



Da nun also Truxen nicht unmittelbar aus Truxon entsteht, darf man folglich die nur indirekten genetischen Beziehungen dieser beiden Stoffe nicht zu deren gegenseitiger Konstitutions-Begründung verwerten. Truxen hat somit seinen Namen nur irrtümlicherweise — und zwar zum großen Nachteil für die Aufklärung dieses Gebietes — erhalten. Dementsprechend sei der Vorschlag gemacht, diese Verbindung von jetzt ab nur mit dem ihr wirklich zukommenden Namen Tribenzylbenzol zu belegen und die Bezeichnung „Truxen“ dem zum Truxon und Truxan gehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, dem bislang noch unbekanntem Dibenzylcyclobutadien (VIII), vorzubehalten³⁴⁾. Der Ausdruck „Truxenchinon“ wird damit logischerweise gleichfalls hinfällig; er ist durch Tribenzoylbenzol (IV) zu ersetzen.

Unter Benutzung dieser Nomenklatur-Vorschläge nimmt das Schema für die jetzt ermittelte Reaktionsfolge nachstehende Gestalt an:



³³⁾ Über den Mechanismus solcher Reaktionen siehe Krämer, B. **36**, 645 [1903].

³⁴⁾ Um etwaigen späteren Mißverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich wiederholt, daß die von uns jetzt als Truxen bezeichnete dimolekulare Substanz bis jetzt noch nicht dargestellt ist. Die von Kipping gewonnene, für dimolekular gehaltene Verbindung $[\text{C}_9\text{H}_6]_2$ ist immer das „Liebermannsche Truxen“, also das farblose (gew. gelbe), bei 369—370° schmelzende Tribenzylbenzol, $[\text{C}_9\text{H}_6]_3$.

³⁵⁾ Früher Dihydro-truxon. ³⁶⁾ Früher Truxen. ³⁷⁾ Früher Truxenchinon.

Von diesen 8 Verbindungen sind die drei letzten durch eine sehr kräftige Fluorescenz im U-V-Licht der Heräusschen Analysenlampe ausgezeichnet. Das unter Stickstoff aufbewahrte Inden leuchtet dunkelblau, das farblose Tribenzylbenzol hellgrün, das gelbe Tribenzoylbenzol gelbgrün. Zimtsäure, α -Truxillsäure, Truxon, Truxandiol und Truxan fluorescieren nicht.

Hieraus ergibt sich, ebenso wie in rein chemischer so auch in optischer Beziehung, eine scharfe Grenze zwischen den „trimolekularen“ Verbindungen IX und IV und den „dimolekularen“ Cyclobutan-Derivaten I, VI, XIII und XIV. Die Fluorescenz des Indens bleibt trotz der Anellierung in dem Tribenzylbenzol und dem Tribenzoylbenzol bestehen, weil in ihnen noch ungesättigte Indenyl- oder Indonyl-Radikale enthalten sind; sie geht erst verloren, wenn, wie in dem Truxan und seinen Derivaten, eine vollkommene Absättigung der oben genannten Radikale erfolgt ist.

Man darf gespannt sein, zu erfahren, ob das bisher unbekanntes Dibenzylen-cyclobutadien (das wahre Truxen, VIII) fluorescieren wird. Kann man ihm doch, in Anlehnung an die Kekulé'sche Theorie der fließenden Doppelbindungen im Benzolring, die gleichberechtigte Formel VIII a mit zwei Inden-Radikalen geben.

Tribenzyl- und Tribenzoylbenzol aus Indandion-(1,3), Indanon-(1) und 2,3-Dichlorinden.

Nachdem nunmehr das Inden als Mittelglied bei der Umwandlung des Truxons in Tribenzyl- und Tribenzoylbenzol erkannt worden ist, gewinnen andere Synthesen dieser beiden hochmolekularen Verbindungen aus Derivaten des Indens ein erhöhtes Interesse. Wir wollen daher diese Vorgänge in ihren einzelnen Phasen von unserer neugeschaffenen Grundlage aus erörtern.

1. Indandion-(1,3) verwandelt sich nach W. Wislicenus und Reitzenstein³⁸⁾ durch Kochen mit Wasser oder durch trocknes Erhitzen auf 120–125° in Anhydro-bis-indandion (XVI), das bei längerem Erwärmen oder durch wasser-entziehende Mittel (Essigsäure-anhydrid bei 150–160°, Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur) in Truxenchinon übergeführt wird. Da nun die bimolekulare Natur des

XVI. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} - \dot{\text{C}} = \dot{\text{C}} - \dot{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ Anhydro-bis-indandions³⁹⁾ durch eine ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol bewiesen war, wurde dem Truxenchinon, trotz der damals schon erfolgten Identifizierung mit Tribenzoylbenzol doch eine bimolekulare Formel beigelegt und somit die Reaktion als eine einfache Anhydrierung zum Dibenzoyle-cyclobutadien (V), $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{H}_2\text{O} + [\text{C}_9\text{H}_4\text{O}]_2$, hingestellt. Eine solche Interpretation ist heute nicht mehr haltbar, zum ersten nicht wegen der zahlreichen, oben angeführten Beweise für die trimolekulare Formel des Tribenzoylbenzols (IV), zum zweiten nicht wegen der jüngst von Radulescu und Georgescu⁴⁰⁾ gemachten Beobachtung, nach welcher aus 1 Mol. Indandion und 1 Mol.

³⁸⁾ A. 277, 372 [1893]; vergl. auch Ephraim, B. 31, 2089 [1898]; Landau, B. 33, 2441 [1900].

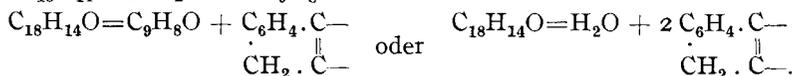
³⁹⁾ Die für diese Verbindung vorgeschlagenen Bezeichnungen „Bindon, Bi-indon, Bis-indon“ sind irreführend, da man hierunter immer nur Dimere des Indons $[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}]_2$, also z. B. das Truxon (VI), vermuten wird.

⁴⁰⁾ C. 1926, I 650.

Anhydro-bis-indandion in Pyridin-Lösung bei Zimmer-Temperatur spontan Tribenzoylen-benzol (IV) entsteht: $C_9H_6O_2 + C_{18}H_{10}O_3 = 2 H_2O + [C_9H_4O]_3$. Hierdurch wird nun auch die obenerwähnte Bildung des Tribenzoylen-benzols aus reinem Anhydro-bis-indandion verständlich. Diese Reaktion kann nur erfolgen durch eine voraufgehende Spaltung⁴¹⁾ des dimolekularen Gebildes XVI in 2 Mol. Indandion und durch eine anschließende Kondensation, bei der sich entweder drei der monomolekularen Spaltstücke, oder nur ein Spaltstück mit noch ungespaltenem Anhydro-bis-indandion zu je 1 Mol. Tribenzoylen-benzol vereinigen; entweder nach: $3 C_9H_6O_2 = 3 H_2O + [C_9H_4O]_3$ oder nach der Gleichung der Radulescuschen Reaktion.

Wie leicht das Anhydro-bis-indandion an der Stelle der Doppelbindung gespalten wird, erhellt z. B. daraus, daß Wislicenus und Reitzenstein bei der Einwirkung von 4 Mol. Phenyl-hydrazin auf die warme, essigsäure oder alkoholische Lösung der dimolekularen Verbindung das Doppelhydrazon des monomolekularen Indandions $C_9H_6(:N.NH.C_6H_5)_2$, bei Verwendung von nur 1 Mol. der Base das Monohydrazon $C_9H_6O(:N.NH.C_6H_5)$ des Diketons erhalten haben⁴²⁾.

2. Die Schemata der Tribenzoylen-benzol-Synthese aus Indandion-(1.3) gestatten nun die ganz analoge Bildung des Tribenzoylen-benzols aus Indanon-(1), C_9H_8O , zu deuten. Auch hierbei entsteht als Mittelglied ein Anhydro-bis-indanon, $C_{18}H_{14}O$ (XI), das durch 1-stdg. Kochen mit 60-proz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Phosphorsäure-anhydrid auf 150° in einigen Minuten in Tribenzoylen-benzol verwandelt wird. Wenn Kipping⁴³⁾ hierbei trotz eifrigen Suchens kein Indanon gefaßt hat, so spricht dies nicht gegen eine primär einsetzende hydrolytische oder andersgeartete Spaltung des Anhydro-bis-indanons im Sinne der folgenden Gleichungen: $C_{18}H_{14}O + H_2O = 2 C_9H_8O$ oder



Diese Spaltstücke (Indanon-Moleküle oder Indenylen-Radikale) können nun sofort nach ihrer Entstehung Anlaß zu mindestens drei verschiedenen Tribenzoylen-benzol-Synthesen geben: 1. Kondensation von 1 Mol. Indanon mit 1 Mol. ungespaltenen Anhydro-bis-indanons (analog der Radulescuschen Synthese⁴⁴⁾): $C_9H_8O + C_{18}H_{14}O = 2 H_2O + (C_9H_8)_3$; 2. Kondensation von 3 Mol. Indanon unter 3-maligem Wasser-Austritt: $3 C_9H_8O = 3 H_2O + [C_9H_6]_3$; 3. Trimerisation von je drei Indenylen-Radikalen:



Hierdurch wird also die Bildung des Tribenzoylen-benzols aus mono- oder dimolekularen Bausteinen auf der Basis seiner sicher ermittelten Molekulargröße erklärt und die schon 1889 von Hausmann ausgesprochene Vermutung über den Verlauf der „Truxon“-Synthese bestätigt.

⁴¹⁾ vergl. hierzu die Vermutungen von W. Wislicenus, B. **31**, 2935 Anm. 4 [1898].

⁴²⁾ Erst später stellte Hoyer, B. **34**, 3269 [1901], unter gemäßigeren Bedingungen das Monophenyl-hydrazon des Anhydro-bis-indandions her.

⁴³⁾ a. a. O.

⁴⁴⁾ Das aus der *allo*-Zimtsäure mit rauchender Schwefelsäure gebildete, bisher nicht isolierte Indon (Indanon) verhält sich ganz anders als Indanon. Es wird nicht etwa zu einem Tribenzoylen-cyclohexan (VII) trimerisiert, sondern zu einem Dibenzoylen-cyclobutan, dem Truxon (VI), dimerisiert.

Gew. Ber. 359; gef. 389, 352) und auf die Formel $C_{18}H_{12} = (C_9H_6)_2$ (XXI) (Mol.-Gew. Ber. 228; gef. 239, 235).

Uns erwuchs also die Pflicht, nicht nur die Molekulargewichte unserer Truxen- (nunmehr Tribenzylbenzol-) Präparate in Campher zu bestimmen, sondern zuvörderst auch unsere Präparate mit einem „Di-indenylen“ zu vergleichen, das uns von Hrn. Brass in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden war. Es bestand aus haarfeinen gelben Nadelchen, die in Mischung mit unseren farblosen oder fast farblosen Tribenzylbenzol-Präparaten eine nur geringe Schmelzpunkts-Depression erkennen ließen und auch in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure ganz den unsrigen glichen (keine Färbung mit kalter konz. Säure während der ersten Stunden, dagegen momentane Blau- später Blauviolett-färbung mit kalter rauchender Schwefelsäure). Ein quantitativer Vergleich der Löslichkeiten ließ sich wegen der kleinen Menge der uns übersandten Probe nicht ausführen. Wir können daher nur auf die offensichtlichen Abweichungen hinweisen, die zwischen Brass und den sonstigen in der Literatur vorhandenen Angaben bestehen⁴⁸⁾. Nach Brass ist „der Kohlenwasserstoff schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol, Xylol, Toluol, Eisessig, Pyridin und Perchloräthylen“. Nach Liebermann und Bergami „lösen ihn von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur Chloroform, Cumol und Anilin beim Sieden in etwas größerer Menge auf“. Nach Kipping ist Truxen „characterised by unusual resistance to solvents of moderately low boiling point as, for example, ether, alcohol, ethylic acetate, glacial acetic acid etc., in all of which it is insoluble, or nearly so; it is however, slightly soluble in chloroform, rather more readily in boiling xylene, and moderately easily in boiling nitro-benzene, aniline and phenol“.

Unsere nach der Rastschen Methode angestellten Molekulargewichts-Bestimmungen stießen anfänglich auf Schwierigkeiten, die durch die Schwerlöslichkeit unserer Tribenzylbenzol-Präparate in Campher und die damit zusammenhängende Nicht-erfüllbarkeit der von Rast geforderten Bedingungen (möglichst hohe Konzentration, möglichst große Depressionswerte, klare homogene Schmelze, keine Entmischung der Schmelze) verursacht waren. Erst Hrn. Dr. Carlsohn ist es gelungen, durch eine Abänderung der Rastschen Methode (vergl. die auf S. 473 folgende Abhandlung) die Molekulargewichte unserer schwerlöslichen Tribenzylbenzol-Präparate zu bestimmen. Er fand für ein gelbes Präparat (aus Inden) und für ein fast farbloses (aus Hydrozimtsäure) die Werte 344 und 356, die aufs beste übereinstimmen mit den 34 anderen Werten, die Kipping und wir für die Phenol-, Anilin- und Cumol-Lösungen dieses Kohlenwasserstoffes (Mol.-Gew. ber. 342) ermittelt haben. Das Tribenzylbenzol („sog. Di-indenylen“) entspricht also auch in Campher der trimolekularen Formel $[C_9H_6]_3$ (IX) und das Tribenzoylbenzol („sog. Di-indonylen“) behält seine durch die vorliegende Untersuchung scharf bewiesene Formel $[C_9H_4O]_3$ (IV). Die Entschwefelung des von Brass und Mosl, in hochkonzentrierter Campher-Lösung als dimolekular erkannten Diindonylen-dithiis (XIX) und die Entchlorierung des Dichlorindons (XVII) verlaufen zwar, wie oben geschildert, unter Freiwerden von Indonylen-Radikalen. Diese treten aber nicht, wie Brass meint, zu je zweien zu einem Diindonylen (XX), sondern zu je dreien zu einem Triindonylen oder Tri-

⁴⁸⁾ vergl. unsere Beobachtungen im Versuchsteil.

benzoylen-benzol (IV) zusammen. Der hieraus durch Reduktion gebildete Kohlenwasserstoff ist selbstverständlich nicht ein Diindenylen (XXI), sondern ein Tri-indenylen oder Tribenzoylen-benzol (IX).

Die Brasssche Synthese ordnet sich also dem allgemeinen, aus diesem Abschnitte erkennbaren Prinzip aller anderen Synthesen unter; zuerst Dimerisation einer C_9 -Verbindung zu einer C_{18} -Verbindung; dann Spaltung (Depolymerisation) der C_{18} -Verbindung zu einem neuen C_9 -Gebilde (Molekül oder Radikal); schließlich Trimerisation des C_9 -Gebildes zur C_{27} -Verbindung.

Ausgangsprodukt C_9 -Verb.	Zwischenprodukte		Endprodukt C_{27} -Verbindung
	C_{18} -Verbindungen	C_9 -Gebilde	
<i>trans</i> -Zimtsäure oder <i>cis</i> -Zimtsäure, $C_9H_8O_2$	α -Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$ Truxan, $C_{18}H_{12}O_2$ Truxan, $C_{18}H_{16}$	Inden, C_9H_8	Tribenzoylen- benzol, $C_{27}H_{18}$
Indanon-(1), C_9H_8O	Anhydro-bis- indanon, $C_{18}H_{14}O$	Indenylen- Radikal, C_9H_8 :	„
Indandion-(1.3), $C_9H_8O_2$	Anhydro-bis- indandion, $C_{18}H_{10}O_3$	Indonylen- Radikal, C_9H_4O :	Tribenzoylen- benzol, $C_{27}H_{12}O_3$
Dichlor-indon, $C_9H_4OCl_2$	Diindonylen- dithiin, $C_{18}H_6O_2S_2$	Indonylen- Radikal, C_9H_4O :	„

Somit dürfte durch die vorliegende Untersuchung die fast 4 Jahrzehnte währende Diskussion über die genetischen Beziehungen und die Molekulargrößen des Truxons, des vermeintlichen Truxens und des sog. Truxenchinons ihr Ende erreicht haben.

Beschreibung der Versuche.

Dibrom-truxon (XII).

Darstellung aus α -Brom-*allo*-zimtsäure⁴⁹⁾. Für die Gewinnung und Isolierung dieser Säure hat sich besonders das Verfahren von Sudborough und Thompson⁵⁰⁾ bewährt; man muß dabei nur die von Barisch⁵¹⁾ zur Vermeidung der α -Brom-styrol-Bildung gegebene Vorschrift beachten.

Das aus der α -Brom-*allo*-zimtsäure nach Leukart⁵²⁾ und nach Manthey⁵³⁾ dargestellte Dibrom-truxon ist, wie bereits ersterer erwähnt, schwer von einer Beimengung zu befreien, die sich anscheinend immer von neuem bildet, wenn hochsiedende Flüssigkeiten zum Umkrystallisieren verwendet werden. So waren z. B. unsere aus Nitro-benzol oder Cumol ausfallenden Präparate stets rötlicher als zuvor. Eine gute Reinigung und eine gegen früher wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes (275^0) erzielten wir durch aufeinanderfolgende Extraktion mit Alkohol, Chloroform und Eisessig. Dibrom-truxon ist ein farbloses, nicht fluoreszierendes Pulver, das, in ein

⁴⁹⁾ Fittig und Binder, A. **195**, 140 [1879]; Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 292 [1895]; Sudborough und Thompson, Journ. chem. Soc. London **83**, 669 [1903].

⁵⁰⁾ a. a. O. ⁵¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **20**, 179 [1879].

⁵²⁾ B. **15**, 17 [1882]. ⁵³⁾ B. **32**, 2475 [1899].

auf 305° vorgewärmtes Paraffinbad gebracht, bei 309° unter vorangehender Zersetzung schmilzt.

Truxandiol (XIII).

Dieses nach Manthey⁵⁴) dargestellte, aus 50-proz. Essigsäure krystallisierte Diol (früher Dihydro-truxon genannt) schmolz in der Regel (nach vorherigem Sintern von 116° an) bei 127°, einmal jedoch, nach öfterer Wiederholung dieses Reinigungs-Verfahrens, bei 132°. Sicherer gelangt man zu diesem höheren Schmelzpunkt, wenn das Diol mehrfach aus seiner ätherischen Lösung mit Petroläther gefällt wird. Es zeigt keine Fluoreszenz, wohl aber Phosphoreszenz (Nachleuchten nach U-V-Bestrahlung).

Molekulargewichts-Bestimmung: Ebullioskopisch in Alkohol ($E = 1.15$).
0.1520 g Sbst. in 9.05 g Alkohol: $\Delta = 0.080^\circ$.

$[C_9H_8O]_2$. Ber. Mol.-Gew. 264. Gef. Mol.-Gew. 241.

Über die Reduktion des Truxandiols siehe später bei Truxan.

Truxon (VI).

Das nach Liebermann und Bergami⁵⁵) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α -Truxillsäure dargestellte Truxon fällt beim Umkrystallisieren aus Benzol als ein farbloses, nicht fluoreszierendes Pulver aus, das bei 292° leicht sintert, bei 294° vollkommen schmilzt und beim Erkalten sofort wieder erstarrt. Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos auf.

Molekulargewichts-Bestimmungen: Ebullioskopisch in Cumol ($E = 5.0$)⁵⁶).
0.0841, 0.1824, 0.2840 g Sbst. in 14.41 g Cumol: $\Delta = 0.140, 0.295, 0.455^\circ$. — 0.1154, 0.2645, 0.3532 g Sbst. in 15.87 g Cumol: $\Delta = 0.160, 0.340, 0.475^\circ$.

$[C_9H_8O]_2$. Ber. Mol.-Gew. 260. Gef. Mol.-Gew. 208, 215, 217, 227, 245, 234.

Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher siehe die auf S. 473 folgende Abhandlung von Carlsohn

Gewöhnliche konz. Schwefelsäure führt α -Truxillsäure nur spurenweise in Truxon über. 0.5 g α -Truxillsäure, in 25 g kalter konz. Schwefelsäure, ergaben nach 24 Stdn. 34.08% unveränderte Säure, 51.04% Sulfonsäuren und eine kleine Menge eines alkal unlöslichen Produktes (wahrscheinlich Truxon). — 0.5 g α -Truxillsäure, mit 25 g gew. konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf 60—80° erwärmt, lieferten fast nur Sulfonsäuren neben einer sehr geringen Menge Truxon.

Truxan oder Bis-inden (XIV).

1. Truxan aus Truxon: E. Faerber⁵⁷) erhielt nach 6-stdg. Erhitzen des Truxons mit amalgamiertem Zink und roher unverdünnter Salzsäure (Verfahren Clemmensen⁵⁸) ein Reaktionsprodukt, das mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Hierbei blieben große Anteile des nicht flüchtigen, unveränderten Truxons zurück, während eine geringe Menge eines gelblichen, dickflüssigen Öles vom Sdp.₂₀ 205° überging.

0.0946 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.202 g Sbst. in 22 g Benzol: Schmp.-Erniedrig.: 0.190°.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 232. Gef. C 90.42, H 7.42, Mol.-Gew. 241.

⁵⁴) B. 33, 3081 [1900]. ⁵⁵) B. 22, 784 [1889].

⁵⁶) Da uns die molekulare Siedepunkts-Erhöhung des Cumols nicht bekannt war, haben wir sie unter Verwendung von Benzil (Mol.-Gew. 210.15) bestimmt. Berechnung von E nach der Arrhenius-Beckmannschen Formel.

0.1582, 0.4660, 0.5764 g Benzil in 15.26 g Cumol: $\Delta = 0.245, 0.715, 0.915^\circ$.
 $E = 4.965, 4.920, 5.089$; Mittelwert 4.991.

⁵⁷) Inaug.-Dissertat., Leipzig 1916, S. 62. ⁵⁸) B. 47, 681 [1914].

Dieses, als „Truxanöl“ bezeichnete Präparat enthielt nach unserer Berechnung⁵⁹⁾ 80.68% Truxan und 19.32% Truxandiol (XIII).

Bei einer Wiederholung dieses Verfahrens resultierte ein Öl (Sdp.₁₃ 207°), das nach dem Überdecken mit wenig Äther gut ausgebildete, tafelförmige Kryställchen des Truxandiols (Schmp. 128–129°) absetzte. Da auch hier wieder der Hauptteil des Truxons unangegriffen geblieben war, wurden für die späteren Reduktionen immer nur geringe Mengen Ausgangsmaterial verwandt und die jeweils unveränderte Masse von neuem derselben Operation unterworfen. Man erhält so ein aus der Reaktionsflüssigkeit durch Äther abtrennbares, fast farbloses, blau fluoreszierendes Öl, das nach tagelangem Stehen über Eis erstarrt. Wird der gebildete Krystallbrei mit nur wenig Petroläther verrührt und das Ganze über einer Glaskugel abgesaugt, so hinterbleibt auf dem Filter das Truxan. Schmp. 116° (aus Petroläther).

0.1134 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1860 g Sbst. in 13.58 g Äther (E = 2.11): Sdp.-Erhöh.: 0.125°.

C₁₈H₁₈. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 232. Gef. C 92.72, H 7.25, Mol.-Gew. 232.

Truxan ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigsäuremethylester, ebenso auch in warmem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in konz. Schwefelsäure, mit der es auch keine Rotfärbung gibt. Zeigt in fester Form im U.-V.-Licht keine Fluorescenz. Addiert kein Brom, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig gegen Permanganat und Salpetersäure (spez. Gew. 1.4).

Die petrolätherischen Mutterlaugen des Truxans scheiden beim Abkühlen im Äther-Kohlensäure-Gemisch weitere Mengen des festen Kohlenwasserstoffes ab, hinterlassen aber beim vollständigen Eindampfen das bei tiefer Temperatur amorph erstarrende „Truxanöl“.

0.1101 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.47, H 8.00.

Das Truxanöl siedet unter 1 mm Druck bei 140–145°, unter 2 mm Druck bei 150–155°, unter 4 mm Druck bei 175–185°, unter 13 mm Druck bei 207°, unter Atmosphärendruck bei 330–340°.

Bei allen Destillationen tritt immer eine Depolymerisation zu Inden ein, die sich durch eine Rötlich- oder Rotfärbung⁶⁰⁾ des Erhitzungsproduktes mit konz. Schwefelsäure zu erkennen gibt. Sie steigert sich mit der Zunahme des Druckes und der Steigerung des Siedepunktes. Wird beispielsweise Truxan längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, so resultiert eine indenreiche, bei 180–185° siedende Flüssigkeit.

Durch 2-stdg. Kochen des Truxanöles mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 180° entsteht eine schwarze Masse, die nach dem Auskochen mit Natronlauge, in siedendem Cumol aufgenommen wurde. Auf Zusatz von Alkohol oder Eisessig läßt die Cumol-Lösung einen gelben Niederschlag fallen, der sich durch sein Verhalten gegen konz. und rauchende Schwefelsäure (Blauviolett-färbung) als Tribenzylbenzol (IX) zu erkennen gibt⁶¹⁾.

⁵⁹⁾ siehe Fritz Zschoch, Inaug.-Dissertat., Leipzig 1921, S. 25.

⁶⁰⁾ Diese Farbreaktion des Indens beruht auf der Bildung eines roten Harzes, Stobbe und Faerber, B. 57, 1848 ff. [1924].

⁶¹⁾ vergl. B. 57, 1846 [1924].

2. Truxan aus Truxandiol. Durch Sättigen einer gekühlten Eisessig-Lösung des Truxandiols mit gasförmigem Jodwasserstoff entsteht eine rotbraune Flüssigkeit, die zur Vervollständigung der bereits begonnenen Reduktion mit Zinkstaub und einem Tropfen Platinchlorid versetzt wurde. Zuerst Selbsterwärmung und Aufhellung. Später Erhitzen auf dem Wasserbad. Extraktion der Reaktionsmasse mit Äther, der beim Eindampfen ein Truxanöl, Sdp.₂ 150—155°, hinterläßt.

0.0676 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 89.11, H 7.39.

Es bestand nach unserer Berechnung aus 71.10% Truxan und 28.90% Truxandiol.

Tribenzylbenzol (vermeintliches Truxen) (IX).

Die nach den 3 bisher bekannten Methoden⁶²⁾ aus Truxon⁶³⁾, aus Indanon-(I)⁶⁴⁾ und aus Hydrozimtsäure⁶⁵⁾ dargestellten Tribenzylbenzol-Präparate (A, B und C) bildeten nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Cumol haarfeine, verfilzte Nadeln, die hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte, ihrer Farbe und Fluorescenz, sowie ihrer Löslichkeiten geringe Unterschiede erkennen ließen.

	Schmp. ⁶⁶⁾ (°)	Farbe	Fluo- rescenz ⁶⁷⁾	100 g CHCl ₃ lösen bei		
				46.5°	48°	49.5°
A	367—369	dunkelgelb	gelbgrün	0.1652 g	0.1694 g	0.2406 g
B	369°	mattgelb	gelbl.-grün	0.1390 g	0.1461 g	0.1770 g
C	366—368	gelb	hellgrün	0.1692 g	0.1534 g	0.2691 g

Hiernach ist B am schwersten, C am leichtesten löslich. A hat eine mittlere Löslichkeit. Das Ansteigen der Löslichkeit und die Vertiefung der Farbnuance sind Anzeichen für einen geringeren Reinheitsgrad.

Werden aber diese Präparate des weiteren noch mehrmals aus Chloroform unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert, so erhält man farblose, grünlich fluoreszierende Produkte, die bei 369—370° (ebenfalls unter Bräunung und leichter Sublimation) schmelzen. Dieses Reinigungs-Verfahren ist aber mit großen Verlusten verbunden, da die Blutkohle einen sehr großen Prozentsatz des Tribenzylbenzols adsorbiert.

Tribenzylbenzol aus Inden: 12 g farbloses Inden wurden auf einem Babo-Trichter, der zum Schutze der Reaktionsmasse gegen grelles Licht mit Asbest abgedeckt war, 65 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Hierbei bildete sich bei zwischen 200—300° schwankenden Temperaturen unter

⁶²⁾ Über kleine Abänderungen der Methoden, über die Löslichkeits- und Molekulargewichts-Bestimmung vergl. Fritz Zschoch, Dissertat. Leipzig 1921, S. 47—51.

⁶³⁾ Liebermann und Bergami, B. **22**, 786 [1889]; Kipping, Journ. chem. Soc. London **65**, 269 [1894].

⁶⁴⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. London **65**, 278 [1894]; Hausmann, B. **22**, 2022 [1889].

⁶⁵⁾ Kipping, a. a. O.

⁶⁶⁾ Dem Schmelzen gehn eine Bräunung und eine Sublimation voraus.

⁶⁷⁾ Bezieht sich auf das Verhalten der festen Präparate im U.-V.-Licht der Analysen-Lampe von Heräus. — Die Chloroform-Lösung fluoresciert prächtig hellblau.

allmählicher Gelb- bis Braunfärbung und unter heftigem, mit Knattern verbundenem Aufschäumen eine zähflüssige, mit Kryställchen durchsetzte Masse. Beim Verrühren mit Benzol hinterblieb 1.2 g Tribenzylbenzol.

Wird Inden im Einschlußrohr 100 Stdn. auf 180–200° erhitzt, so resultiert eine gelbe, anfangs zähflüssige, schließlich glasartige, benzol-lösliche Masse, die erst bei weiterem, kurzem Erhitzen über freier Flamme in benzol-unlösliches Tribenzylbenzol übergeht. Dieser neue Weg liefert, gegenüber den drei zuerst genannten, die besten Ausbeuten an Tribenzylbenzol.

Ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.2066, 0.3258, 0.4672 g Sbst. in 15.94 g Phenol ($E = 3.04$): $\Delta = 0.115, 0.170, 250^0$. — 0.0964, 0.1674, 0.2655 g Sbst. in 16.97 g Cumol ($E = 5.00$): $\Delta = 0.085, 0.150, 0.230^0$.

$[C_9H_6]_3$. Ber. Mol.-Gew. 342. Gef. Mol.-Gew. 343, 365, 356, 334, 329, 340.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher siehe in der folgenden Abhandlung von Carlsohn.

83. Heinrich Carlsohn: Molekulargewichts-Bestimmungen von schwerlöslichen Stoffen in Campher.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

Die Methode von Rast¹⁾ gibt in ihrer bisherigen Form für in Campher schwer lösliche, oberhalb von 180° schmelzende Stoffe nicht immer reproduzierbare Werte. So wurde z. B. bei einer Masse aus einem Gew.-Tl. Tribenzylbenzol (Truxen)²⁾ und der von Rast vorgeschriebenen Menge Campher (10–20 Gew.-Tle.) ein viel zu hohes Mol.-Gew. gefunden, weil der letzte, beim Schmelzen verschwindende Krystall ungelöste Substanz und nicht Campher war.

Um diesen Fehler zu vermeiden, habe ich im Anschluß an eine Unterredung mit Hrn. Prof. Dr. Stobbe die Rastsche Methode dahin abgeändert, daß zunächst kryoskopisch die ungefähre Löslichkeit und dann an Stelle des Schmelzpunktes der Erstarrungspunkt bestimmt wird.

a) Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Die Campher-Schmelzen zeigen, soweit bis jetzt nachgeprüft, keine Neigung, unterkühlt zu werden. Rast selbst gibt an, daß die Schmelzen regelmäßig, und zwar 2° unter dem gefundenen Schmelzpunkt wieder erstarren. Im Gegensatz zur üblichen Rastschen Methode wird der Erstarrungspunkt und nicht der Schmelzpunkt deshalb bestimmt, weil die einzelnen Messungen mit der ganzen abgewogenen Mischung im Wägeröhrchen selbst ausgeführt werden müssen, da man nicht weiß, ob die angewandte Substanzmenge vollständig gelöst ist, und daher die Entnahme kleiner Mengen des evtl. inhomogenen Schmelzgutes für die Bestimmungen in gewöhnlichen Schmelzpunktsröhrchen zu falschen Resultaten führen könnte. Es handelt sich demnach im Gegensatz zu den kleinen Mengen, die sonst bei den üblichen Schmelzpunkts-Bestimmungen in den kleinen Schmelzpunktsröhrchen verwandt werden, um bedeutend größere Mengen. Von diesen läßt sich jedoch der Schmelzpunkt nicht in einwandfreier Weise im Schmelzpunktsapparat

¹⁾ B. 55, 1051 [1922]; Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. III, S. 755; ferner Houben, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 27 [1922].

²⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung von H. Stobbe und Zschock.