

KARL FRIEDRICH LANG, MAXIMILIAN ZANDER und ERNST AUGUST THEILING

Isotru xen

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 23. September 1959)

Die Struktur des bei der Darstellung des Truxens (I) aus Inden entstehenden isomeren Kohlenwasserstoffs II wird durch das Studium der Oxydation sowie die Ultraviolett-, Infrarot- und Phosphoreszenzspektren sichergestellt.

Bei Arbeiten über die Herstellung von Truxen (I)¹⁾ aus Inden im Jahre 1933 entdeckte einer von uns (LANG), daß neben Truxen ein Kohlenwasserstoff entstand, von dem er annahm, daß es sich um ein Isomeres des Truxens handelt. Der Beweis wird mit dieser Arbeit nachgeholt. — Dieser Kohlenwasserstoff wurde erstmals in Patentschriften der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft²⁾ beschrieben. Der isomere Kohlenwasserstoff wird dort als β -Truxen bezeichnet, Truxen selbst als α -Truxen. Da jedoch der Name „Truxen“ ohne zusätzliches Präfix bereits in die Literatur eingegangen ist, werden wir den isomeren Kohlenwasserstoff künftig als „Isotru xen“ bezeichnen.

In der obigen Patentschrift^{2a)} wird die Isomerie der beiden Kohlenwasserstoffe durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Isotru xens in Campher gestützt. Wir haben jedoch festgestellt, daß das gefundene Molekulargewicht von der Konzentration des Isotru xens im Campher abhängig ist und daß u. U. sogar Molekulargewichte bis zu 480 an Stelle von 342 erhalten werden können. Beim Truxen konnten schon früher ähnliche Beobachtungen gemacht werden, und dies hat dann auch zu Irrtümern und Kontroversen geführt³⁾. Wir haben daher das Molekulargewicht des Isotru xens nochmals unter besonderen Vorsichtsmaßregeln bestimmt. Dabei hat sich das hochschmelzende Perylen als Lösungsmittel bewährt. Durch die Molekulargewichtsbestimmung und CH Analyse konnte jetzt eindeutig sichergestellt werden, daß Isotru xen und Truxen die gleiche Zusammensetzung $C_{27}H_{18}$ haben. Mit dieser Zusammensetzung war die Formel II für Isotru xen sehr naheliegend. Von vornherein konnte eine vierfache Kondensation des Indens nicht ausgeschlossen werden.

Entsprechend der unterschiedlichen Anordnung der Methylen-Gruppen im Isotru xen (II) und Truxen (I) verläuft die Oxydation der beiden Kohlenwasserstoffe mit Chromsäure/Eisessig in verschiedener Weise. Während beim Truxen ausschließlich das sog. „Truxenchinon“ (III)⁴⁾ entsteht, konnten wir beim Isotru xen zwei Verbin-

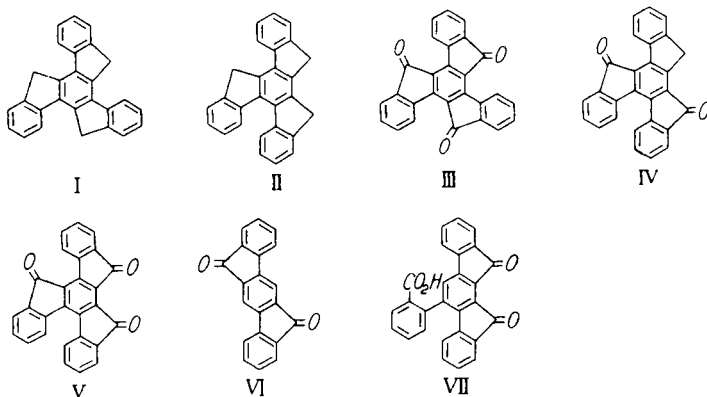
1) KIPPING, J. chem. Soc. [London] **65**, 269 [1894]; H. STOBBE und F. ZSCHOCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 457 [1927].

2) a) Dtsch. Reichs-Pat. 648 594 vom 15. 4. 1934; C. **1937** II, 3814. b) Dtsch. Reichs-Pat. 696 724 vom 21. 6. 1935; C. **1940** II, 3267. c) Dtsch. Reichs-Pat. 733 400 vom 20. 12. 1936; C. **1943** II, 75.

3) K. BRASS und G. MOSL, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1266 [1926]; H. STOBBE und F. ZSCHOCH, ebenda **60**, 457 [1927]; H. CARLSOHN, ebenda **60**, 473 [1927].

4) a) S. GABRIEL und A. MICHAEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **10**, 1551 [1877]; b) **11**, 1007 [1878]; c) C. LIEBERMANN und O. BERGAMI, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 782 [1889]; **23**, 317 [1890].

dungen mit zwei und drei Carbonyl-Gruppen im Molekül isolieren. Die drei Carbonyle enthaltende Verbindung V („Isotruxenchinon“) gibt mit alkalischer Dithionit-Lösung eine beständige, violette Küpe, was beim Truxenchinon (III) nicht der Fall ist. Bekannt ist, daß das *trans*-Fluorenacendion (VI)⁵⁾, das wie V *para*-ständige Carbonyle enthält, eine kornblumenblaue Küpe gibt. In der Verküppbarkeit des Isotruxenchinons muß daher ein wichtiger Hinweis für das Vorliegen *para*- oder *ortho*-ständiger Carbonyle und damit für die Richtigkeit der Formel II des Isotruxens gesehen werden.



Das unterschiedliche Küpenverhalten von Truxenchinon (III) und Isotruxenchinon (V) resp. Fluorenacendion (VI) zeigt wiederum die Bedeutung der Kekulé-Strukturen für die Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe⁶⁾. Da eine Küpe sich immer von einem aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet, würde eine Verküppbarkeit des Truxenchinons (III) die Existenz eines *meta*-chinoiden Kohlenwasserstoffs, d. h. eines solchen, von dem es keine Kekulé-Struktur gibt, zur Voraussetzung haben.

Die bei der Oxydation des Isotruxens entstehende Diketo-Verbindung gibt ebenfalls eine violette Küpe, so daß die Konstitution IV am wahrscheinlichsten ist.

Isotruxenchinon (V) verhält sich bei der Kalischmelze ganz verschieden von Truxenchinon (III). Während sich Truxenchinon zu einer Tricarbonsäure^{4b)} aufspalten läßt, ist Isotruxenchinon recht widerstandsfähig. Man erhält nur eine Monocarbonsäure, wahrscheinlich VII, die eine bordeauxrote Küpe gibt.

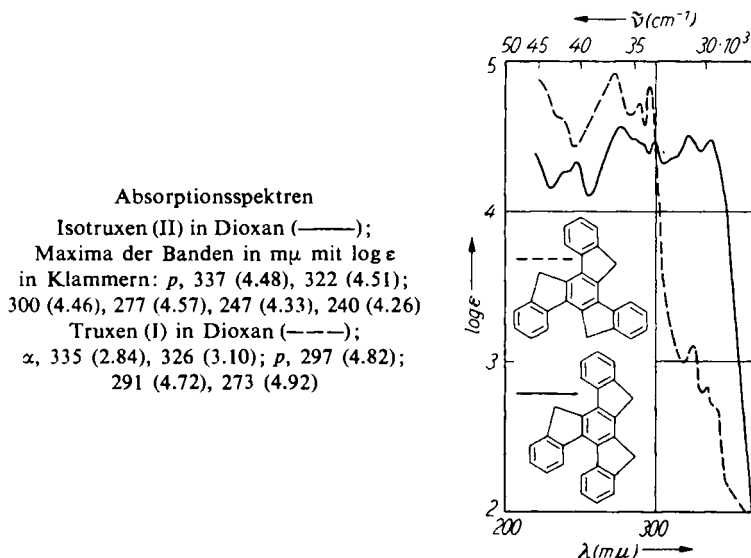
Die Konstitution II des Isotruxens wird auch durch den Befund des Infrarotspektrums gestützt. Es lassen sich die für Methylen-Gruppen charakteristischen Banden nachweisen. Ferner ist, wie sich aus der Lage der γ -CH-Schwingungen ergibt, der Substitutionstyp der gleiche wie im Truxen (1.2-Disubstitution).

Auch das Ultraviolettpektrum (siehe Abbild.) steht mit der angenommenen Konstitution in guter Übereinstimmung. Truxen (I) resp. Isotruxen (II) enthalten den aromatischen Komplex 1.3.5- resp. 1.2.4-Triphenyl-benzol. Da jedoch die Konjugation bei den *m*-Polyphenylen nicht über Biphenyl hinausgeht, im Gegensatz zu den

⁵⁾ F. EBEL und W. DEUSCHEL, Chem. Ber. **89**, 2794 [1956].

⁶⁾ E. CLAR, W. KEMP und D. G. STEWART, Tetrahedron **1958**, 325.

bei den *p*-Polyphenylen vorliegenden Verhältnissen, kann man Truxen auf einen Abkömmling des Biphenyls, Isotru xen auf einen Abkömmling des *p*-Terphenyls zurückführen. Tatsächlich ist die *para*-Bande von Isotru xen gegenüber der von Truxen



um etwa den gleichen Betrag wie die *para*-Bande von *p*-Terphenyl gegenüber der von Biphenyl verschoben. Durch die beim Isotru xen nach Rot verschobenen *para*-Banden sind die α -Banden, die im Truxen und Isotru xen gleich sein sollten, verdeckt. Zahlreiche ähnliche Fälle sind bekannt⁷⁾.

Schließlich ergibt sich ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Konstitution II des Isotru xens aus dem Tieftemperatur-Phosphoreszenzspektrum⁸⁾. Wie aus Tab. I ersichtlich, ist auch das Phosphoreszenzspektrum des Isotru xens gegenüber dem von Truxen nach längeren Wellen verschoben, und zwar etwa um den gleichen Betrag, um den das Spektrum von *p*-Terphenyl längerwellig liegt als das von Biphenyl. Die Phosphoreszenzen von Isotru xen und *p*-Terphenyl sind bedeutend schwächer als die von Truxen und Biphenyl.

Tab. 1. Phosphoreszenzspektren

Truxen (I):	21 970 (sst)	21 640 (st)	21 280 (m)	21 030 (Max)	20 410 (schw)
Biphenyl:	22 850 (Max)	21 730 (sst)	21 360 (sst)		
Isotru xen (II):	19 720 (st)	18 340 (Max)	16 950 (m)		
<i>p</i> -Terphenyl:	20 570 (Max)	18 340 (sst)			

Der mittlere Fehler der angegebenen Wellenzahlen beträgt ca. $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$. Die Abkürzungen in Klammern bezeichnen die relativen Intensitäten, es bedeuten: Max = stärkste Bande, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach.

Herrn W. FRANKE danken wir für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

⁷⁾ Siehe z. B. E. CLAR, Spectrochim. Acta [London] 4, 116 [1950].

⁸⁾ G. N. LEWIS und M. KASHA, J. Amer. chem. Soc. 66, 2100 [1944]; M. KASHA, Chem. Reviews 41, 401 [1947]; E. CLAR und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 749 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Isotru xen (II): In einem 2-l-Autoklaven werden 500 g *Inden* 2 Stdn. lang in Stickstoff-Atmosphäre (20 at) auf 350° erhitzt. Das nach dem Erkalten feste Reaktionsprodukt wird bei Raumtemperatur mit Benzol ausgezogen, wobei in der Reaktion gebildetes Hydrinden und harzige Anteile in Lösung gehen. Das zurückbleibende Gemisch der beiden isomeren Truxene (200 g = 40% d. Th.) wird mit 3 l Xylol heiß extrahiert. Isotru xen geht in Lösung, während Truxen weitgehend ungelöst bleibt. Isotru xen kristallisiert in feinen, orangegelben Nadeln. Zur weiteren Reinigung wird in Chloroform gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei Isotru xen sehr schnell durch die Säule wandert, während Truxen relativ fest adsorbiert bleibt. — *Isotru xen (II)* kristallisiert aus Xylol in farblosen, verfilzten Nadeln, die bei 223.5 bis 224.5° (korr.) schmelzen und sich bei Raumtemperatur nicht in konz. Schwefelsäure lösen. Das Infrarotspektrum (KBr-Technik) weist charakteristische Banden auf: $\bar{\nu}$ CH₂ aliph. 2872, 1453 cm⁻¹; $\bar{\nu}$ C=C arom. 1603, 1472 cm⁻¹; $\bar{\nu}$ CH arom. 766, 757 cm⁻¹ (1.2-Di-substitution).

C₂₇H₁₈ (342.4) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.75 H 5.41 Mol.-Gew. 338 ± 20

Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Isotru xen (II): Es wurde zunächst versucht, das Molekulargewicht nach RAST in Campher zu ermitteln. Bei einem Verhältnis Substanz: Campher = 1:15 ergab sich ein Molekulargewicht von ca. 330, während man in verdünnterer Mischung (1:30) ein niedrigeres Molekulargewicht (ca. 240), in konzentrierterer Mischung (1:10) ein höheres Molekulargewicht (ca. 480) erhielt. Schon früher sind ähnliche Diskrepanzen bei der RAST-Bestimmung von Truxen (I) beobachtet worden³⁾.

Wir haben für die weiteren Messungen Perylen als Lösungsmittel⁹⁾ verwendet. Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde in der kürzlich beschriebenen Weise¹⁰⁾ durchgeführt. Im Schmelzpunktsapparat wurden nebeneinander die Schmelzpunkte des verwendeten reinen Perylen, einer Truxen/Perylen-Mischung und einer annähernd gleich konzentrierten Isotru xen/Perylen-Mischung bestimmt. Sämtliche Schmelzpunkte wurden im evakuierten Röhrchen genommen und waren bei mehrmaligem Wiederaufschmelzen gut reproduzierbar. Ist das Verhältnis Substanz:Perylen der Truxen-Mischung m_T , das der Isotru xen-Mischung m_I , die zugehörigen Schmelzpunktsdepressionen Δ_T und Δ_I , so errechnet sich das Molekulargewicht von Isotru xen (II) (aus den in einer Messung erhaltenen Werten) nach:

$$\text{Mol.-Gew. Isotru xen} = m_I/m_T \cdot \Delta_T/\Delta_I \cdot 342$$

Ein Ausschnitt aus unseren Messungen ist in der Tabelle wiedergegeben. In der fünften Spalte sind die nach obiger Gleichung berechneten Molekulargewichte für Isotru xen angegeben. In der sechsten Spalte ist die kryoskopische Konstante von Perylen, wie sie sich aus den Messungen am Truxen ergibt, aufgeführt. Man erkennt, daß die Konstante vom Mischungsverhältnis abhängt, was darauf hinweist, daß keine ideal verdünnten Lösungen vorliegen. Dies dürfte auch die Erklärung für die bei den Campher-Messungen gefundenen Verhältnisse sein. Aus der Konstanz des für Isotru xen erhaltenen Molekulargewichts kann man schließen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der kryoskopischen Konstante bei Anwendung obiger Methode eliminiert wurde, das Ergebnis somit korrekt ist.

*) Die Analysen wurden von ALFRED BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind in evak. Kapp. genommen und, soweit nicht anders angegeben, unkorrigiert.

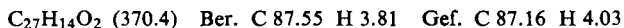
⁹⁾ A. ZINKE, R. SPRINGER und A. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2391 [1925]; G. WITTIG und G. LEHMANN, Chem. Ber. 90, 891 [1957].

¹⁰⁾ M. ZANDER, Chem. Ber. 92, 2744 [1959].

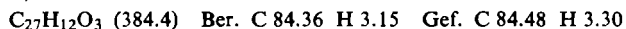
	m_T	Δ_T	m_I	Δ_I	Mol.-Gew. Isotru xen Gef.	kryoskop. Konstante aus m_T, Δ_T
1.	0.1000	5.60	0.1070	6.15	332	19
2.	0.0705	4.60	0.0616	3.90	352	22
3.	0.0345	2.65	0.0355	2.84	328	26

Oxydation des Isotru xens (II): In eine siedende Suspension von 34.2 g (0.1 Mol) feingepulvertem Isotru xen (II) in 1500 ccm Eisessig ließ man unter Rühren und Rückfluß innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 50 g (0.5 Mol) Chromtrioxyd in 60 ccm Wasser zutropfen und kochte das Ganze anschließend noch 1 Stde. unter Rückfluß. Das nach dem Erkalten auskristallisierte tiefrote Oxydationsprodukt (32 g) wurde getrocknet, in Chloroform gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Auf einen gelben Vorlauf folgten im Chromatogramm zwei rote Zonen mit einer ebenfalls gelben Zwischenfraktion, während im oberen Teil der Säule eine braunrote Zone haften blieb.

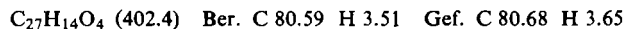
Die untere der beiden roten Zonen des Chromatogramms lieferte nach Abdestillieren des Lösungsmittels 14 g eines hellroten Produkts, das nach weiterem zweimaligen Chromatographieren und Hochvakuumsublimation kleine, rote Prismen bildete (Diketo-Verbindung IV?). Trotz dieser Reinigungsoperationen und weiterer Kristallisationen konnten wir keinen scharfen Schmelzpunkt erhalten. Dies kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß Isomere vorliegen. Die *Diketo-Verbindung* (IV?) löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe und gibt mit alkalischer Dithionit-Lösung eine unbeständige violette Küpe. $\tilde{\nu}$ C=O 1712 cm^{-1} (KBr).



Aus der oberen roten Zone des Chromatogramms wurden nach Entwicklung mit Chloroform 8 g der Triketo-Verbindung V (Isotru xenchinon) erhalten. Nach nochmaligem Chromatographieren und Umkristallisieren aus Pyridin/Methanol (2:1) bildete V feine, dunkelrote Nadeln, die bei 317–318.5° schmelzen, sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe lösen und mit alkalischer Dithionit-Lösung eine beständige tiefviolette Küpe geben. $\tilde{\nu}$ C=O 1730 cm^{-1} (KBr).



Alkalischemelze des Isotru xenchinons (V): 3 g V wurden 8 Stdn. unter öfterem Umrühren mit 50 g Ätzkali auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in ca. 2 l Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Ansäuern mit konz. Salzsäure schied sich ein gelber amorpher Niederschlag ab, der abfiltriert, getrocknet und in wenig Aceton gelöst wurde. Nach kurzer Zeit fielen gelborangefarbene Kristalle der *Säure* (VII?) aus, die abgesaugt und aus Eisessig/Xylol (1:1) umkristallisiert wurden, Schmp. 327–328° (Zers.). Die Säure gibt eine bordeauxrote Küpe und löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun.



Die Infrarotspektren wurden mit dem PERKIN-ELMER-Spektrometer Mo 21 gemessen, die Phosphoreszenzspektren in der l.c.⁸⁾ beschriebenen Weise.