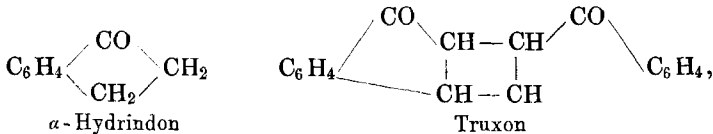


46. C. Liebermann und O. Bergami: Ueber Truxen und einige Truxonderivate.

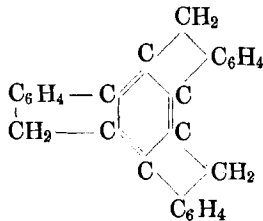
(Eingegangen am 13. Februar.)

Durch Behandlung der α -Truxillsäure mit concentrirter Schwefelsäure waren wir¹⁾ zu einer von uns als Truxon bezeichneten Verbindung $(C_9H_6O)^n$ und von dieser durch Reduction zu einem Kohlenwasserstoff Truxen $(C_9H_6)^n$ gelangt, der namentlich auch wegen seines ausnehmend hohen Schmelzpunktes (über 360^0) interessant ist. Als wir versuchten, durch Oxydation des Truxens zu dessen Chinon zu gelangen hatten wir zwar ein Oxydationsproduct erhalten, das aus Cumol in schönen, über 360^0 schmelzenden, gelben Nadeln krystallisirte, dessen Analyse wir aber, wie überhaupt die Weiterführung der Arbeit, aus Mangel an Substanz verschieben mussten. Seitdem ist Hausmann²⁾ von einem ganz anderen Punkte aus, nämlich von dem α -Hydrindon durch Wasserentziehung mittelst concentrirter Salzsäure, gleichfalls zu einem Kohlenwasserstoff $(C_9H_6)^x$ gelangt, von dem er bereits angiebt, dass er die grösste Aehnlichkeit mit unserem Truxen habe, ohne dass sich indessen Hausmann über die Identität beider Kohlenwasserstoffe sicher entscheidet. Die von Hausmann angegebenen Eigenschaften lassen es indess keinen Augenblick zweifelhaft, dass sein Kohlenwasserstoff Truxen ist. Wenn man ferner die Formel des α -Hydrindons mit derjenigen vergleicht, welche wir als die wahrscheinlichste für unser Truxon (l. c.) aufgestellt haben:



so ersieht man leicht, weshalb aus diesen beiden verschiedenen Ausgangsproducten derselbe polymerisirte Kohlenwasserstoff entstehen kann; das Truxon ist nämlich nichts weiter als ein polymerisirtes Indon.

Als polymerisirt hat auch Hausmann seinen Kohlenwasserstoff C_9H_6 sofort erkannt; aus gewissen theoretischen Gründen hält er ihn aber für trimolecular, und zwar für ein Tribenzylbenzol:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 785.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2023.

Diese Ansicht suchte er durch die Oxydation zu beweisen, wobei der Kohlenwasserstoff dann in das Tribenzoylenbenzol übergehen musste, welches früher Gabriel und Michael¹⁾ beschrieben und als Abkömmling des Triphenylbenzols erkannt hatten. Das von Hausmann erhaltene gelbe Oxydationsproduct erwies sich auch dem Tribenzoylenbenzol sehr ähnlich, wurde aber von ihm in zu geringer Menge erhalten, als dass er es durch die Analyse zu identificiren vermocht hätte.

Wir sind mit unserem Truxen zu entscheidenden Resultaten gelangt. Die Identität unseres Truxens mit Hausmann's Kohlenwasserstoff vorausgesetzt, musste unser gelbes, chinonartiges Oxydationsproduct gleichfalls Tribenzoylenbenzol sein. Wir haben deshalb zunächst grössere Mengen des chinonartigen Körpers aus Truxen dargestellt und ihn mit dem nach der Methode von Gabriel und Michael von uns dargestellten Tribenzoylenbenzol direct verglichen. Die beiden sehr charakteristischen Substanzen erwiesen sich in ihren Eigenschaften als vollkommen identisch. Leider gelang uns dagegen der Beweis durch die Analyse nicht ganz vollkommen, da unser Oxydationsproduct stets um etwa 1 pCt. Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ pCt. Wasserstoff zu hohe Zahlen lieferte:

	Gefunden			Ber. für $(C_9H_4O)_3$
	I.	II.	III.	
C	85.12	85.62	85.43	84.38 pCt.
H	3.98	3.71	3.88	3.12 »

Dies veranlasste uns sogar, das nach Gabriel und Michael dargestellte Tribenzoylenbenzol zu analysiren, für welches wir aber die richtigen Zahlen fanden:

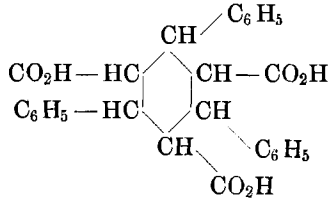
	Gefunden	Ber. für $(C_9H_4O)_3$
C	84.08	84.38 pCt.
H	3.60	3.12 »

Die Abweichungen unserer Analysen von der Rechnung erklären sich aber, worauf wir schon bei der ersten Erwähnung des vermeintlichen Chinons hingewiesen haben, sehr einfach dadurch, dass der Kohlenwasserstoff und sein Oxydationsproduct den gleichen Charakter der äussersten Schwerlöslichkeit tragen und daher eine geringe Verunreinigung des Oxydationsproductes durch beigemengten, unangegriffenen Kohlenwasserstoff kaum zu vermeiden ist.

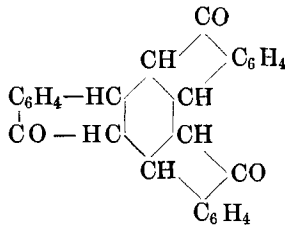
Unserer Formel des Truxons, die wir als dimolecular $(C_9H_6O)^2$ oder ein Multiplum davon annahmen, weil das Truxon sich von der dimolecularen α -Truxillsäure $(C_9H_8O_2)^2$ ableitet, scheint nun allerdings ein der trimolecularen Formel $(C_9H_6)^3$ angehöriger Kohlenwasserstoff,

¹⁾ Diese Berichte XI, 1007.

wie er sich vom Triphenylbenzol ableitet, nicht ganz zu entsprechen. Diese Schwierigkeit wäre gehoben, sobald man die α -Truxillsäure als trimolecular ($C_9H_6O_2$)³:



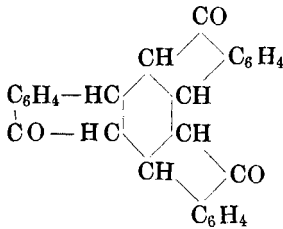
betrachten dürfte; dies geht aber wegen der nach der Gefriermethode ermittelten Moleculargrösse dieser Säure nicht wohl an. Dagegen ist es gar nicht undenkbar, dass eine Aenderung des Polymerisations-exponenten von 2:3 bei einer der Operationen stattgefunden hat, vielleicht sogar schon bei der Behandlung der α -Truxillsäure mit concentrirter Schwefelsäure, welche zur Bildung des Truxons führt. Möglicherweise könnte daher bereits dem Truxon statt der di- die trimoleculare Formel (C_9H_6O)³:



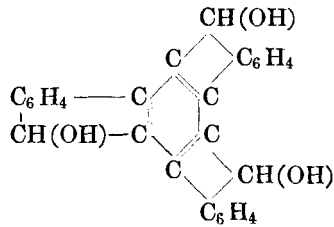
zukommen, wonach es ein Tribenzoylenhexahydrobenzol wäre und sein Zusammenhang mit dem Tribenzoylenbenzol und dem Truxen leicht (siehe deren obige Constitutionsformeln) ersichtlich würde. Dieser trimolecularen Formel des Truxons sind wir in der That geneigt, jetzt den Vorzug zu geben.

Demnach erwarteten wir, dass das Truxon als Hexahydroverbindung des Tribenzoylenbenzols durch Oxydation leicht in letzteres übergehen möchte. Diese Oxydation ist uns aber in keiner Weise gelungen. Nur bei der Kalischmelze des Truxons, über welche weiter unten berichtet ist, konnten wir die Entstehung einer kleinen Menge Tribenzoylenbenzol als Nebenproduct constatiren. Bedenken könnte die vom hexahydrirten Benzol abgeleitete Formel des Truxons auch gegenüber der Formel des durch Reduction aus ihm entstehenden Truxens hervorrufen, wenn dieses als Tribenzoylenbenzol, d. h. als ein Abkömmling des nicht hydrirten Benzols, aufgefasst wird. Denn dann würden bei der Reduction die hydrirten Wasserstoffe des Benzolkernes abgespalten werden. Dieser Vorgang lässt sich hier nun aber wohl so denken, dass das Ketoprodukt sich mittelst der addirten Benzolwasser-

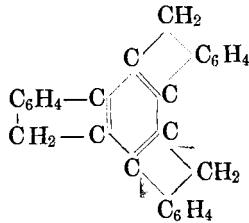
stoffe zunächst in die alkoholische Form umlagert und diese alsdann erst weiter zum Kohlenwasserstoff reducirt wird.



Truxon



alkohol. Form des Truxons



Truxen.

An der genaueren Verfolgung dieser Verhältnisse sind wir durch die augenblickliche Erschöpfung unseres Materials verhindert.

Die Unterbrechung unserer Arbeit veranlasst uns auch, hier noch kurz die ferneren Resultate anzureihen, welche wir bei der Weiterverfolgung des Truxons bisher erhalten haben.

Truxonoximanhydrid und Acetyltruxonoxim.

Um die schon früher durch Herstellung des Phenylhydrazids wahrscheinlich gemachte Ketonnatur des Truxons noch weiter nachzuweisen, wurde die Darstellung seines Oxims versucht. Truxon wurde zu dem Zweck 4—6 Stunden mit überschüssigem, freiem Hydroxylamin (aus salzsaurem Hydroxylamin mit äquivalenter Menge Kali in alkoholischer Lösung nach Volhard ¹⁾ dargestellt) in Eisessiglösung gekocht. Das Truxon geht dabei nur theilweise in Lösung, verwandelt sich aber allmählich vollständig in ein ganz unlösliches, weisses, stickstoffhaltiges Pulver, welches auch in Alkalien nur bei längerem Kochen zum geringen Theile löslich ist und daher das gesuchte Oxim nicht sein kann. Da wir es nicht umkrystallisiren konnten, haben wir es nicht analysirt.

Offenbar ist diese Verbindung ein Anhydrid des gesuchten Oxims. Erwärmt man dies Anhydrid mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100°, so geht es in Lösung, und die aus der letzteren mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 225,

Wasser ausgefällten weissen Flocken stellen nun das eigentliche Oxim dar. Dasselbe ist aber insofern sehr unbeständig, als es theilweise bereits beim Auswaschen, fast vollständig beim Trocknen in das Oximanhydrid zurückgeht. Doch gelang es uns, durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid das Acetyltruxonoxim, $(C_9H_6 \cdot NO \cdot C_2H_3O)^3$, darzustellen. Aus der entstandenen klaren Lösung scheidet sich das letztere in kleinen Nadeln ab, die bei 261° schmelzen und in Eisessig verhältnissmässig leicht löslich sind. Durch Kochen mit alkoholischem Kali, besser durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° , wird es in das obige Oxim zurückgeführt. Die Acetylverbindung ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6 : NOC_2H_3O)_3$
C	69.97	70.59 pCt.
H	4.89	4.81 »
N	7.18	7.48 »

Kalischmelze des Truxons: Dihydrodiphenylen-
oxyanthrachinon, $C_{26}H_{16}O_3$.

Truxon verwandelt sich bei vorsichtigem Verschmelzen mit der 12—15 fachen Menge Aetzkali in eine feinpulvrige, tief dunkelblaue Masse. Beim Ablöschen der Schmelze mit wenig Wasser geht zuerst etwas eines purpurinrothen Farbstoffes in Lösung, dessen geringe Menge eine genauere Untersuchung nicht zuliess. Beim weiteren Auskochen des Schmelzrückstandes mit viel Wasser erhält man darauf eine schön tief alizarinblaue Lösung, aus der sich der Farbstoff mit verdünnter Säure in Form hellgelblicher Flocken ausfällen lässt. Dieses Product entsteht um so reichlicher — bis zu 70 pCt. vom angewendeten Truxon —, je länger und bei je niedrigerer Temperatur die Kalischmelze verläuft. Aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid krystallisirt die Verbindung in feinen, graugelben Nadeln, die bei 266° schmelzen. In Alkohol, Benzol und Aether sind sie nur wenig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit grünelber Farbe, auf Wasserzusatz fällt die Substanz unverändert wieder aus. In verdünntem Alkali löst sich die letztere langsam mit violettblauer Farbe. Beizen färbt die Substanz nicht. Bei der Analyse ergab die Verbindung:

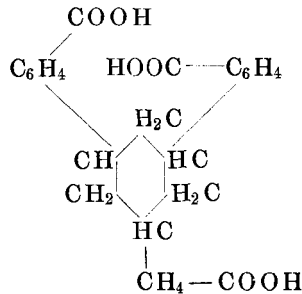
	Gefunden		Ber. für $C_{26}H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	83.22	83.20	82.98 pCt.
H	4.78	4.84	4.26 »

Das Acetylproduct dieser Verbindung, $C_{26}H_{15}(C_2H_3O)O_3$, erhält man durch längeres Kochen derselben mit viel Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron, wobei die Farbe der Lösung schön rothgelb wird. Die Verbindung ist in Eisessig, Alkohol und Benzol ziemlich

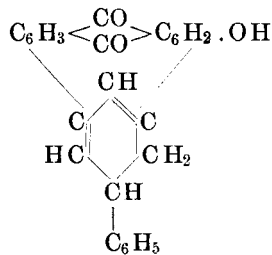
leicht löslich. Aus Benzol erhält man sie in schön seideglänzenden Nadeln, die bei 180° schmelzen. Kali führt die Verbindung in die vorige zurück.

	Gefunden	Ber. für C ₂₈ H ₁₈ O ₄
C	79.88	80.38 pCt.
H	5.02	4.31 »

Der in der Kalischmelze erhaltene Farbstoff hat den Charakter der Anthrachinonfarbstoffe. Als einen Abkömmling dieser Gruppe fasst ihn auch der oben gewählte Name auf. Die Entstehung einer derartigen Verbindung lässt sich so denken, dass aus dem Truxon durch Wasseranlagerung in der Kalischmelze zuerst eine Hexahydrotriphenylbenzoësäure entsteht:



Durch Wiederabspaltung zweier Wassermoleküle kommt alsdann der Anthrachinonkern zu Stande, während die Kalischmelze gleichzeitig noch andere Wirkungen in Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure, zweier Moleküle Wasserstoff und Einführung eines Hydroxylsauerstoffes ausübt, wodurch die Verbindung:



Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon

entsteht.

Organ. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Berlin.