

206. Kurt Brass:

Über die Molekulargröße von Truxen und seinen Verwandten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie, Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 26. April 1926.)

C. Liebermann und O. Bergami¹⁾ haben bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf α -Truxillsäure das Truxon aufgefunden, dieses zu dem Kohlenwasserstoff Truxen reduziert und letzteren zum Truxenchinon oxydiert. Die drei Verbindungen werden ursprünglich als dimolekular beschrieben. Später²⁾ sind die Entdecker trotz mancher Bedenken geneigt, sie als trimolekular anzusehen, weil inzwischen J. Hausmann³⁾ den Kohlenwasserstoff Truxen auf anderem Wege erhalten und ihn aus bestimmten Gründen als Tribenzylbenzol, sein Oxydationsprodukt aber — das Truxenchinon — als das längst bekannte Tribenzoylbenzol⁴⁾ aufgefaßt hatte.

Die nachher geführte Polemik über die Molekulargröße des Tribenzoylbenzols und seiner Verwandten ist aus der umfangreichen Literatur⁵⁾ zu entnehmen. Sie brachte keine Entscheidung der Frage. Die beiden Gegensätze blieben bestehen und kommen schließlich zum Ausdruck einerseits in der Untersuchung von W. Manthey, der auf Grund der Molekulargröße von Dihydro-truxon für die dimolekularen Formeln von Truxon, Truxen und Tribenzoylbenzol (Truxenchinon) eintritt und andererseits in der Untersuchung von A. Michael, der die Schlußfolgerung zieht, Tribenzoylbenzol, Truxen und verwandte Verbindungen seien nicht Teten-, sondern Benzol-Derivate, d. h. also trimolekular. Diese Unklarheit spiegelt sich auch in Beilsteins Handbuch wider, in dessen 3. Auflage⁶⁾ man das Truxen dimolekular findet, während es die 4. Auflage⁷⁾ als trimolekular verzeichnet.

Nach längerer Pause wurde die Frage vor kurzem wieder berührt von R. Stoermer und G. Foerster⁸⁾, denen es gelungen ist, einen direkten Beweis für die doppelte Molekulargröße von Truxon durch die Bestimmung des Molekulargewichtes des Dimethyläthers des Truxon-oxims zu erbringen. Für alkyl- und arylsubstituierte Truxone nimmt R. de Fazi⁹⁾ ohne weiteres die dimolekulare Konstitution an. Dagegen bleiben D. Radulescu und V. Georgescu¹⁰⁾ bei der trimolekularen Form von Truxenchinon.

Es ist nun, wie die voranstehende Abhandlung schon erwähnt, festgestellt worden, daß das dort beschriebene Diindonylen (VIII) mit Truxenchinon identisch ist. Beide Verbindungen schmelzen über 360°, beide sind grüngelb („kanariengelb“), Lösungsmitteln und konz. Schwefelsäure gegenüber zeigen beide das gleiche Verhalten. Ferner erwies sich der Kohlen-

¹⁾ B. **22**, 786 [1889]. ²⁾ B. **23**, 317 [1890]. ³⁾ B. **22**, 2023 [1889].

⁴⁾ S. Gabriel und A. Michael, B. **10**, 1557 [1877], **11**, 1007 [1878].

⁵⁾ W. Wislicenus und F. Reitzenstein, A. **277**, 362 [1894]; F. St. Kipping, Soc. **65**, 269 [1894]; St. v. Kostanecki und L. Laczkowski, B. **30**, 2143 [1897]; F. Ephraim, B. **31**, 2089 [1898]; W. Wislicenus, B. **31**, 2935 [1898]; W. Manthey, B. **33**, 3081 [1900]; A. Michael, B. **39**, 1908 [1906].

⁶⁾ II, 293. ⁷⁾ V, 752. ⁸⁾ B. **52**, 1255 [1919].

⁹⁾ G. **54**, 1000 [1924]; C. **1925**, I 1300.

¹⁰⁾ Bl. [4] **37**, 1187 [1925]; C. **1926**, I 650.

wasserstoff Diindenylen (XII)¹¹⁾ als identisch mit Truxen. Indifferenz gegen konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Farbe (gelblich) und Schmelzpunkt (über 360°) stimmen überein. Für Diindenylen haben wir die Molekulargröße $C_{18}H_{12}$ ermittelt. Es muß daher auch Truxen dimolekular sein. Auch das Molekulargewicht von Dichlor-diindonylsulfid (I) haben wir bestimmt. Es entspricht der Formel $C_{18}H_9O_2Cl_2S$. Aus diesem Sulfid aber gelangte man zu Diindonylen-dithiin (II). Daher rechtfertigt die Bildung von Diindonylen aus diesem letzteren (übrigens auch die Bildung von Diindonylen aus Dichlor-indon mittels Kupfers) die dimolekulare Konstitution von Diindonylen (Truxenchinon) und somit gleichfalls von Diindenylen (Truxen). Anhaltspunkte dafür, daß bei einer dieser Operationen eine Änderung des Polymerisationsgrades stattgefunden hätte, gibt es nicht.

Ich glaube daher, daß wir direkte Beweise für die dimolekulare Konstitutionen von Truxenchinon und von Truxen erbracht und damit endgültig entschieden haben, daß „Tribenzoylen-benzol“ oder Truxenchinon (Diindonylen) als Dibenzoylen-tetren und Truxen (Diindenylen) als Dibenzoylen-tetren aufzufassen sind. Rückschließend muß auch gelten, daß Truxon dimolekular ist; damit befinden wir uns in Übereinstimmung mit dem angezogenen Beweis von R. Stoermer und G. Foerster und mit der ersten Annahme von C. Liebermann und O. Bergami, daß nämlich die dimolekulare α -Truxillsäure $[C_9H_8O_2]_2$ beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in Truxon $[C_9H_6O]_2$ übergeht und man aus letzterem durch Reduktion zu Truxen $[C_9H_6]_2$ gelangt. Dadurch wird auch die ohnedies gezwungene Vorstellung von der (im Laufe genannter Umwandlungen eingetretenen) Änderung des Polymerisations-Exponenten von 2:3 hinfällig.

207. Erich Schmidt, Walter v. Knilling und Alfons Ascherl: Zur Kenntnis des Brom-trinitro-methans (IV.) und Bromyl-acetamids (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 21. April 1926.)

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über Brom-trinitro-methan¹⁾ haben wir beobachtet, daß Bromyl-acetamid, $Br.NH.CO.CH_3$, in gleicher Weise wie Brom-trinitro-methan reagiert. So gelingt es mittels Bromyl-acetamids bei Gegenwart von Wasser die unterbromige Säure, in alkoholischer Lösung ihre Ester, in Anwesenheit von Essigsäure das gemischte Säureanhydrid $Br.O.CO.CH_3$, an olefinische Doppelbindungen anzulagern.

Beachtenswert ist die dem Brom-trinitro-methan überlegene Reaktionsfähigkeit des Bromyl-acetamids. Im Zusammenhang damit ermöglichen Chloryl-acylamine, das gemischte Säure-anhydrid von unterchloriger Säure und Ameisensäure, $Cl.O.CHO$, sowie Alkylhypochlorit an olefinische Doppelbindungen zu addieren, Reaktionen,

¹¹⁾ Vermutlich handelt es sich sowohl bei Truxen als auch bei Truxenchinon um *trans*-Formen. Siehe hierzu Fußnote 8.

¹⁾ E. Schmidt, W. Bartholomé und A. Lübke, B. 55, 2099 [1922]; E. Schmidt, R. Schumacher und R. Asmus, B. 56, 1239 [1923]; E. Schmidt und W. Bartholomé, B. 57, 2039 [1924].