

Maximilian Zander und Walter H. Franke

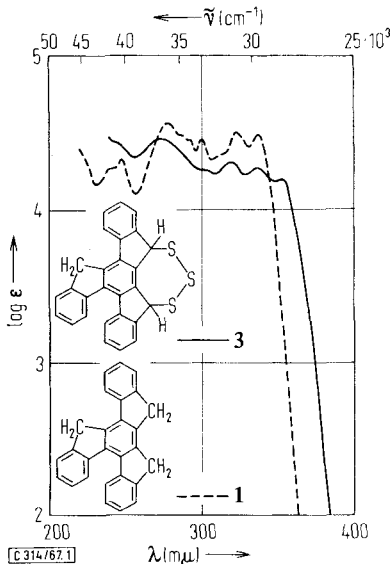
## Zur Kenntnis des Isotruaxens

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Castrop-Rauxel  
(Eingegangen am 13. Juli 1967)

Isotruaxen (**1**) reagiert mit Schwefel zum Isotruaxentrisulfid (**3**). **3** verhält sich wie ein potentielles Dien und gibt mit Maleinsäureanhydrid das Dicarbonsäureanhydrid **4**, aus dem durch Decarboxylierung 4,5-*o*-Phenylen-indeno-[2''':3''':2.3]-fluoranthen (**5**) erhalten wird. Die 4,5-*o*-Phenylen-diindeno-fluoranthene **6** und **7** entstehen in geringerer Menge bei der Druckpolymerisation von Inden bei 350° neben den Hauptprodukten Truxen (**2**) und Isotruaxen.

Das durch Druckpolymerisation von Inden leicht zugängliche Isotruaxen (**1**)<sup>1)</sup> besitzt wegen seiner *o*-ständigen Methylen-Gruppen Interesse als Ausgangsmaterial für Synthesen insbesondere von polycyclischen aromatischen Systemen.

Mit Schwefel in siedendem Trichlorbenzol bildet Isotruaxen eine kristallisierte Verbindung C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>S<sub>3</sub>. Durch das Fehlen einer langwelligen n-π\*-Bande im UV-Spektrum der farblosen Verbindung kann man mit Sicherheit ausschließen, daß ein Teil des Schwefels thioketonartig eingebaut ist. Die Verbindung enthält, wie sich aus

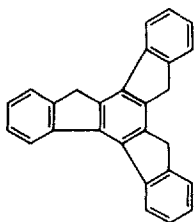


Abbild. 1. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in m $\mu$  mit log  $\epsilon$  in Klammern).

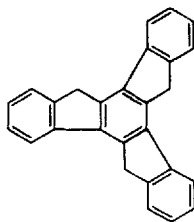
Isotruaxentrisulfid (**3**) in Dioxan (—): 353 (4.21), 336 (4.28), 319 (4.31), 273 (4.47).

Isotruaxen (**1**) in Dioxan (---): 337 (4.48), 322 (4.51), 300 (4.46), 277 (4.57), 247 (4.33), 240 (4.26)

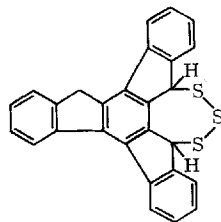
<sup>1)</sup> K. F. Lang, M. Zander und E. A. Theiling, Chem. Ber. 93, 321 (1960).



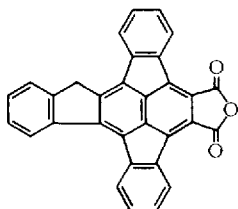
1



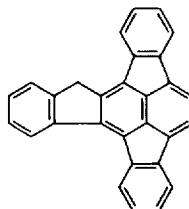
2



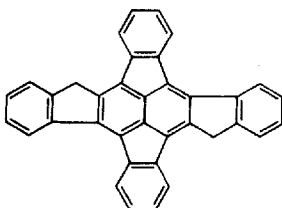
3



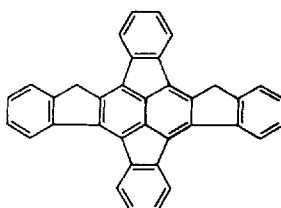
4



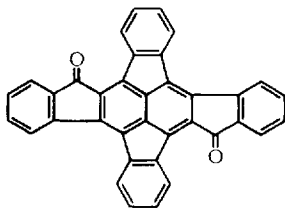
5



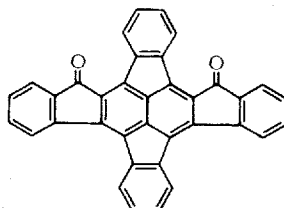
6



7



8



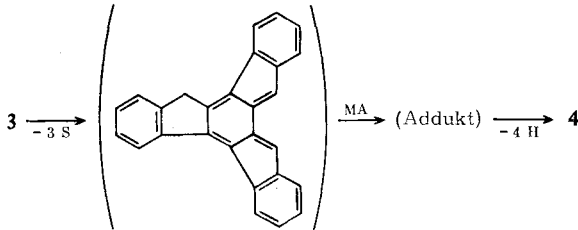
9

der Konstitution ihrer Folgeprodukte ergibt, noch eine intakte  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Daß die besondere Reaktionsweise des Isotruxens mit Schwefel im Zusammenhang mit seinen *o*-ständigen Methylen-Gruppen steht, folgt daraus, daß Truxen (2)<sup>2)</sup> eine analoge

<sup>2)</sup> *Kipping*, J. chem. Soc. [London] 65, 269 (1894); *H. Stobbe* und *F. Zschoch*, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 457 (1927).

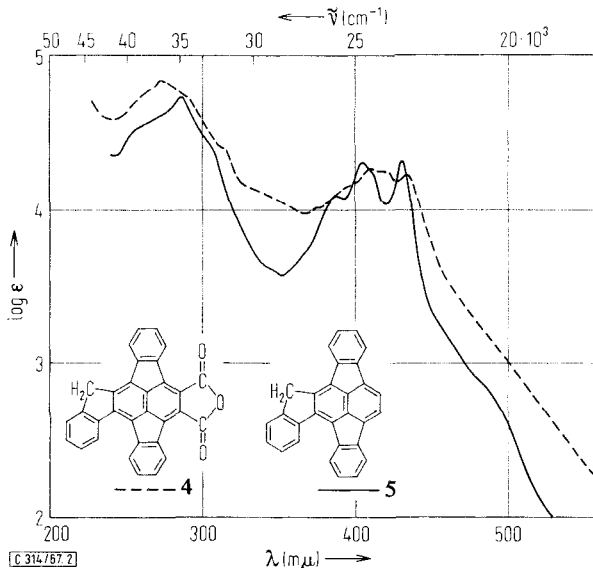
Reaktion nicht eingeht. Aufgrund dieser Ergebnisse ordnen wir der Schwefelverbindung die Formel 3 zu. Das UV-Spektrum von Isotruxentrisulfid (3) steht in naher Beziehung zu dem des Isotruxens (1) (Abbild. 1).

Isotruxentrisulfid zersetzt sich beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln unter Bildung gefärbter Produkte. Bei Anwesenheit von Maleinsäureanhydrid (MA) wird mit ca. 10proz. Ausbeute eine Verbindung  $C_{31}H_{14}O_3$  erhalten, der aufgrund von Bildungsweise und Folgereaktionen die Konstitution 4 zukommt.



Die Bildung von 4 dürfte über folgende Stufen verlaufen: Schwefel-Eliminierung aus 3, Dien-Synthese des intermediär entstehenden Diens mit MA, Dehydrierung des Diels-Alder-Addukts zu 4. Als Dehydrierungsmittel kommen unter Reaktionsbedingungen mehrere Komponenten in Frage (Schwefel, MA, Dien aus 3).

Die relativ schlechte Ausbeute an 4 deutet auf weitere Reaktionen bei der Schwefel-Eliminierung aus 3 hin. Es sei erwähnt, daß es nicht gelungen ist, Isotruxen bei An-

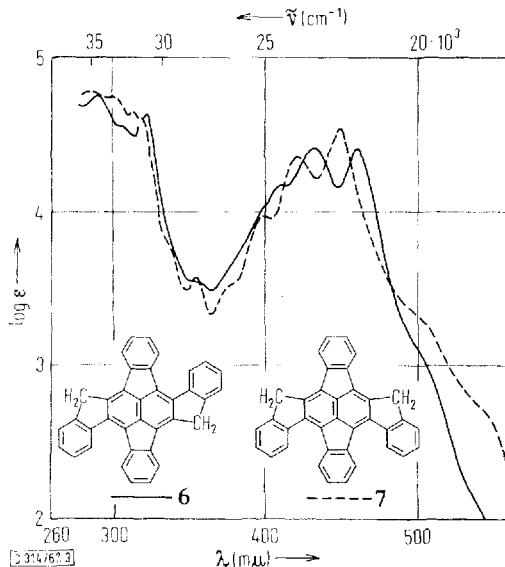


Abbild. 2. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern).  
 4.5-*o*-Phenylen-indeno-[2'''.3'':2.3]-fluoranthen (5) in Dioxan (—): 431 (4.31), 404 (4.31), 388 (4.09), 286 (4.73).  
 4.5-*o*-Phenylen-indeno-[2'''.3'':2.3]-fluoranthen-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (4) (als Kaliumsalz der Dicarbonsäure in 50proz. Äthanol) (---): 434 (4.23), 418 (4.25), 410 (4.26), 273 (4.83)

wesenheit eines Dehydrierungsmittels (Chloranil) direkt mit MA zu **4** umzusetzen. Eine verwandte Reaktion ist aber beim Biacenaphthyliden bekannt<sup>3)</sup>.

Die Decarboxylierung von **4** mit Natronkalk oder Kalilauge (Autoklav) führt zum 4.5-*o*-Phenylen-indeno-[2'''.3''':2.3]-fluoranthen (**5**). Sein IR-Spektrum weist das Vorliegen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe aus. Auch die Lage der  $\gamma$ -CH-Schwingungen ist im Einklang mit Konstitution **5** (IR-Daten von **5** s. Versuchsteil). Das UV-Spektrum von **5** und **4** gibt Abbild. 2.

Bei der Druckpolymerisation des Indens bei 350° entstehen neben den Hauptprodukten Truxen und Isotruxen in geringer Menge zwei höhermolekulare, rote Kohlenwasserstoffe, bei denen es sich aufgrund der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften um die Diindeno-Derivate **6** und **7** des 4.5-*o*-Phenylen-fluoranthens<sup>4)</sup> handelt. — Die IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **6** und **7** (s. Versuchsteil) sind untereinander und dem Spektrum des verwandten **5** sehr ähnlich. Charakteristisch und für die Konstitutionszuordnung besonders wichtig ist die Ähnlichkeit im Bereich der  $\gamma$ -CH-Schwingungen<sup>5)</sup>. Eine zusätzliche Bande bei 12  $\mu$  im Falle von **5** dürfte von den zwei benachbarten CH-Gruppen am Naphthalinkern herrühren. — Auch die



Abbild. 3. Absorptionsspektren (Maxima der Banden in  $m\mu$  mit  $\log \epsilon$  in Klammern)  
 4.5-*o*-Phenylen-diindeno-[2'''.3''':2.3;2'''.3''':6.7]-fluoranthen (**6**) in Trichlorbenzol (—):  
 460 (4.42), 430 (4.42), 410 (4.18), 355 (3.55), 320 (4.64), 406 (4.56), 291 (4.76) (ab 330  $m\mu$  in Benzol).  
 4.5-*o*-Phenylen-diindeno-[2'''.3''':2.3;3'''.2''':6.7]-fluoranthen (**7**) in Trichlorbenzol (---):  
 449 (4.54), 421 (4.37), 400 (3.98), 378 (3.53), 355 (3.58), 315 (4.63), 300 (4.75), 285 (4.78) (ab 330  $m\mu$  in Benzol)

<sup>3)</sup> M. Zander, Chem. Ber. **92**, 2740 (1959).

<sup>4)</sup> H. W. D. Stubbs und S. H. Tucker, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2936.

<sup>5)</sup> M. P. Groenewege, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956), S. 579, Pergamon Press Ltd., London 1956; M. Zander, Chem. Ber. **92**, 2744 (1959); Erdöl und Kohle—Erdgas—Petrochemie **15**, 362 (1962).

UV-Spektren von **6** und **7** sind im Typus dem Spektrum von **5** sehr ähnlich (UV-Spektren von **6** und **7** s. Abbild. 3). Die Spektren von **6** und **7** sind gegenüber dem von **5** erwartungsgemäß nach längeren Wellen verschoben.

Für die Formeln **6** und **7** spricht auch das Verhalten der Verbindungen bei der Oxydation mit Selendioxyd. Sie führt in beiden Fällen zu Dicarbonylverbindungen  $C_{36}H_{16}O_2$  (Formeln **8** und **9**). Die Annahme ist naheliegend, daß es sich bei dem höher schmelzenden Kohlenwasserstoff um das symmetrische **6**, bei dem niedriger schmelzenden um das unsymmetrische **7** handelt.

### Beschreibung der Versuche\*)

*Isotroxentrisulfid (3)*: 50 g *Isotroxen (1)* und 50 g *Schwefelblüte* werden in 500 ccm Trichlorbenzol 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das beim Abkühlenlassen auskristallisierende Produkt wird abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff von freiem Schwefel befreit, Ausb.: 21.5 g (34%). Nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (standardisiert für Chromatographie, Riedel-de Haen) in Xylol farblose Nadeln (aus Xylol) vom Schmp. 267–268° (Zers.).

$C_{27}H_{16}S_3$  (436.6) Ber. C 74.28 H 3.69 S 22.03

Gef. C 74.33 H 3.78 S 22.08 Mol.-Gew. 436 (massenspektrometr. \*\*)

*4.5-o-Phenylen-indeno-[2''.3'':2.3]-fluoranthendicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (4)*: In eine siedende Mischung von 10 g *Maleinsäureanhydrid* und 80 g Biphenyl werden innerhalb 20 Min. 3.0 g **3** eingetragen. Man läßt 10 Min. nachreagieren, verdünnt bei ca. 80° mit Benzol, läßt abkühlen und saugt das auskristallisierte Rohprodukt ab. Es wird in ca. 2proz. Kalilauge aufgenommen, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, aufgeköcht und das *Dicarbonsäureanhydrid 4* abgesaugt, Ausb. 0.4 g (13%). Man sublimiert bei 500°/10<sup>-3</sup> Torr und kristallisiert das Sublimat aus Nitrobenzol; rote Nadeln mit Schmp. >400°.

$C_{31}H_{14}O_3$  (434.4) Ber. C 85.70 H 3.25 Gef. C 85.96 H 3.34

*4.5-o-Phenylen-indeno-[2''.3'':2.3]-fluoranthen (5)*: 0.4 g *Dicarbonsäureanhydrid 4* werden mit etwa der dreifachen Menge *Natronkalk* im Stickstoffstrom 10 Min. auf 380° erhitzt. Anschließend wird der Kohlenwasserstoff i. Vak. absublimiert, Ausb. 34 mg (10%).

Bei größeren Ansätzen ist es zweckmäßiger, die Decarboxylierung im Autoklav mit 25proz. *Kalilauge* bei 350° (Reaktionsdauer 8 Stdn.) vorzunehmen. Gereinigt wird der Kohlenwasserstoff durch Vakuumsublimation und Chromatographieren des Sublimats an  $Al_2O_3$ , wobei anfangs mit Benzin/Benzol (2:1), zuletzt mit reinem Benzol, eluiert wird.

**5** kristallisiert (aus Benzol) in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 253–254°, die in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur unlöslich sind.

IR:  $CH_2$ -Gruppe 2924/cm (3.42  $\mu$ ) (Valenzschwingung, in  $CS_2$ ), 1462/cm (6.84  $\mu$ ) (Deformationsschwingung, in  $CS_2$ ).  $\gamma$ -CH-Banden 831, 756, 747/cm (12.04, 13.22, 13.38  $\mu$ ) (in KBr). -- Weitere intensive Banden 714, 688/cm (14.00, 14.53  $\mu$ ) (in KBr).

$C_{29}H_{16}$  (364.4) Ber. C 95.57 H 4.43 Gef. C 95.42 H 4.64

*4.5-o-Phenylen-diindeno-[2''.3'':2.3;2'''.3''':6.7]-fluoranthen (6) und 4.5-o-Phenylen-diindeno-[2'''.3''':2.3;3'''.2''':6.7]-fluoranthen (7)*: 500 g *Inden* werden in einem 1-l-Autoklaven

\*) Die Analysen wurden von A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, ausgeführt. Alle Schmp. sind unkorrigiert und in evakuierten Kapillaren genommen.

\*\*) Die Messung wurde freundlicherweise von der Firma Krupp-MAT mit einem SM1B-H-Massenspektrometer vorgenommen.

unter Stickstoff 5 Stdn. auf 350° erhitzt. Das scharf abgesaugte und mit Benzol gewaschene Rohprodukt (271 g) kristallisiert man aus 2570 ccm *o*-Dichlorbenzol. Das anfallende Kristallisat (54 g) stellt ein Gemisch aus viel Truxen (2) und wenig 6 dar. Zur Gewinnung von 6 wird das Produkt fraktioniert i. Vak. sublimiert, wobei bis 310°/10<sup>-3</sup> Torr überwiegend Truxen, dann bis 360°/10<sup>-3</sup> g sublimiert. Das Sublimat liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Trichlorbenzol 0.9 g 6.

Aus der obigen *o*-Dichlorbenzol-Mutterlauge kristallisiert nach mehreren Tagen rohes 7, das mehrmals aus Trichlorbenzol umkristallisiert wird. Die Ausbeute ist schwankend.

6 bildet orangefarbene Nadeln (aus Trichlorbenzol) vom Schmp. 427–428°, die sich bei Raumtemperatur nicht in konz. Schwefelsäure lösen.

IR (KBr):  $\gamma$ -CH-Bande 749/cm (13.34  $\mu$ ). Weitere intensive Banden bei 715, 690/cm (13.98, 14.49  $\mu$ ).

C<sub>36</sub>H<sub>20</sub> (452.5) Ber. C 95.55 H 4.45 Gef. C 95.24 H 4.48

7 bildet rote Nadeln (aus Trichlorbenzol) vom Schmp. 386–387.5°, die sich bei Raumtemperatur nicht in konz. Schwefelsäure lösen.

IR (KBr):  $\gamma$ -CH-Bande 746/cm (13.40  $\mu$ ). Weitere intensive Banden bei 711, 685/cm (14.06, 14.59  $\mu$ ).

C<sub>36</sub>H<sub>20</sub> (452.5) Ber. C 95.55 H 4.45 Gef. C 95.44 H 4.53

4.5-*o*-Phenylen-diindeno-[2'.3':2.3;2'''.3''':6.7]-fluoranthendion-(1'.1''') (8): 0.2 g 6 werden in 50 ccm Nitrobenzol mit 0.15 g Selendioxid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach Abkühlenlassen auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, mit Nitrobenzol, Benzol und Äther gewaschen und anschließend i. Vak. sublimiert, Ausb. 0.19 g (90%); rote Nadeln (aus Nitrobenzol) mit Schmp. >450°, die sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe lösen.

C<sub>36</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (480.5) Ber. C 89.99 H 3.35 O 6.66 Gef. C 89.94 H 3.48 O 6.49

4.5-*o*-Phenylen-diindeno-[2'.3':2.3;3'''.2''':6.7]-fluoranthendion-(1'.1''') (9): 0.3 g 7 werden in 20 ccm Nitrobenzol mit 0.17 g Selendioxid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das nach Abkühlenlassen auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit Nitrobenzol, Benzol und Äther gewaschen. Zur Entfernung von Selen wird zunächst längere Zeit auf ca. 190° i. Vak. erhitzt, anschließend sublimiert man 9 bis 430°/10<sup>-3</sup> Torr, Ausb. 0.21 g (65%); rote Nadeln (aus Nitrobenzol) mit Schmp. >450°, die sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe lösen.

C<sub>36</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (480.5) Ber. C 89.99 H 3.35 O 6.66 Gef. C 89.97 H 3.50 O 6.55

Bei Anwendung der doppelten Menge Selendioxid wird das gleiche Produkt erhalten.