

Störung erfahren, wenn die räumlichen und energetischen Verhältnisse der Oberfläche (ungleichmäßige Krümmung, Atomlücken, graphitische Haut — s. die voranstehende Arbeit) ihre an allen Orten gleichmäßige Entwicklung verhindern. Derartige Einflüsse müssen sich um so stärker geltend machen, je mehr man sich dem Endzustand nähert.

Wir sind bei der Arbeit, diesen Ideen folgend, unser Versuchsmaterial zu ergänzen, und werden dabei auch der Frage nach der Art der zuerst und zuletzt befestigten Atome der Moleküle des Adsorbendums unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Läßt sich doch erwarten, daß diesbezügliche Erfahrungen unsere Kenntnis von der Festigkeit der einzelnen Molekülbindungen am Adsorbens und von dem Grad der Reaktionsfähigkeit einzelner Atome am Molekül des Adsorbendums in wertvoller Weise vermehren werden.

78. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Synthese des Terphenyls.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1926.)

Bei der Reduktion von Zimtaldehyd mit dem Zink-Kupfer-Paar erhielt J. Thiele¹⁾ das Hydro-cinnamoin. Die angenommene Konstitution dieses ungesättigten Diols ist von R. Kuhn und O. Rebel²⁾ bestätigt worden durch Abbau der Diacetylverbindung mit Ozon, der in glatter Weise zu *meso*-Weinsäure und Benzoesäure geführt hat. Neben dem Hydro-cinnamoin entsteht ein zäher Sirup, aus dem durch Destillation ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ vom Schmp. 209° hervorgeht. Thiele vermutete in ihm ein 1-Phenyl-2- α -naphthyl-äthylen, das durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Hydro-cinnamoin entstanden sein konnte.

Gegen diese von J. Thiele erwogene Möglichkeit spricht jedoch, daß der Kohlenwasserstoff gegen Brom und gegen Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung beständig ist, und daß er sich bei der Destillation von reinem Hydro-cinnamoin nicht bildet. Es handelt sich um eine rein aromatische Verbindung, und die nähere Untersuchung hat ergeben, daß Terphenyl³⁾ (1,4-Diphenyl-benzol) vorliegt. Da die Verbindung frei von Homologen entsteht, bereitet ihre Reindarstellung keine Schwierigkeit.

Zur Frage des Reaktions-Mechanismus.

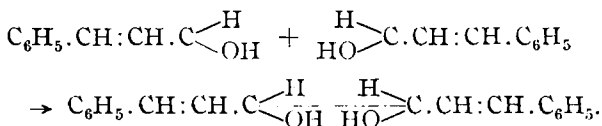
Die vorliegende Synthese des Terphenyls ist dadurch bemerkenswert, daß nur die flankierenden Phenylreste vorgebildet sind, die mittelständige Phenylengruppe aber durch Kondensation von 2 dreigliedrigen offenen Kohlenstoffketten entsteht. Der Reaktions-Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Wir möchten jedoch einige Möglichkeiten erörtern, da unsere Beobachtung zur Synthese noch anderer aromatischer Ringsysteme einläßt.

¹⁾ B. 32, 1296 [1899].

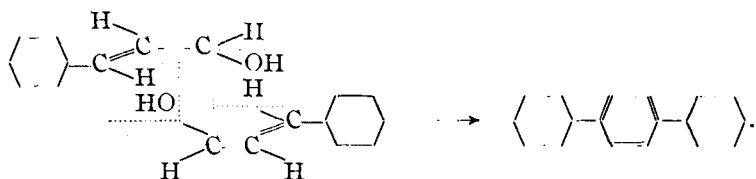
²⁾ B. 60, im Druck [1927].

³⁾ Zur Nomenklatur vergl. R. Pummerer und K. Bittner, B. 57, 84 [1924].

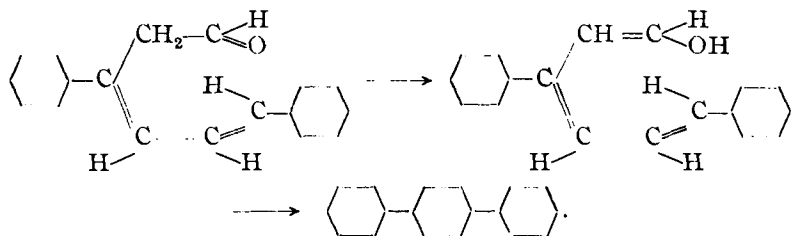
Die Bildung des Hydro-cinnamols kann aufgefaßt werden als Aneinanderlagerung zweier $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ -Reste, die bei der Reduktion des Zimtaldehyds primär entstehen:



Die Bildung des Terphenyls kann aufgefaßt werden als Aneinanderlagerung derselben Reste, aber in anderer Weise unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Übergang des mittelständigen Ringes in die aromatische Form:



Diese Auffassung hat den Vorteil, die Entstehung beider Reaktionsprodukte auf ein gemeinsames Reaktions-Zwischenprodukt von radikal-artiger Natur zurückzuführen. Wenn wir gleichwohl dazu neigen, anderen Auffassungen den Vorzug zu geben, so geschieht dies auf Grund der Beobachtung, daß das Terphenyl im rohen Sirup noch nicht enthalten ist, sondern allem Anscheine nach erst bei der Destillation, und zwar unter Wasser-Abspaltung, entsteht. Wir halten es für möglich, daß zunächst 1 Mol. Zimtaldehyd zu Hydro-zimtaldehyd reduziert wird, und dieser mit noch unverändertem Zimtaldehyd reagiert. Diese Verbindung würde unter Enolisierung der Aldehydgruppe und Austritt eines zweiten Mol. Wasser bei der Destillation in 1.4-Diphenyl-benzol übergehen:



Oder es bildet sich primär unter sofortigem Ringschluß ein Dioxy-tetrahydro- bzw. Monooxy-dihydro-terphenyl.

Beschreibung der Versuche.

1. Reduktion des Zimtaldehyds.

In 5 l Wasser werden 400 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst und bei 80° ziemlich rasch und unter gutem Rühren 500 g Zinkstaub und 30 ccm Eisessig zugegeben. Nach 1 Min. ist alles Kupfer niedergeschlagen und die Lösung entfärbt. In raschem Strahl läßt man 500 g Zimtaldehyd, der auf 80° vor-

gewärmt ist, unter sehr kräftigem Rühren zulaufen. Der Geruch des Zimtaldehyds ist nach 3–5 Min. verschwunden. Man läßt erkalten und saugt den Zinkniederschlag ab, der die gesamten Reaktionsprodukte enthält. Durch 3–4-maliges Auskochen mit je 1500 ccm Alkohol bringt man alles in Lösung. Beim Erkalten fällt das Hydro-cinnamoin in großen Blättchen aus, die noch 2-mal aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 156° (unkorr.), Ausbeute 70 g (14 % d. Th.).

Die vereinigten alkohol. Mutterlaugen dampft man zu einem hellbräunlich gefärbten, zähen Sirup ab, der bei längerem Stehen noch etwas Hydro-cinnamoin ausscheidet. Zur Isolierung wird mit Äther verrührt.

2. Terphenyl.

Der Rückstand der Äther-Auszüge (420 g) wird unter Atmosphärendruck aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem weitem Rohr destilliert. Zunächst findet reichlich Abspaltung von Wasser statt, dann geht die Hauptmenge bei 250–300° als braunes, dickflüssiges Öl über, das bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Im Kolben bleibt nur wenig kohligter Rückstand. Beim Übergießen des Destillats mit Äther-Petroläther gehen die dunkel gefärbten Harze in Lösung. Der Kohlenwasserstoff bleibt schwach gelbstichig gefärbt zurück und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 2 Tln. Benzol und 1 Tl. Alkohol in quadratzentimeter-großen, perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. Ausbeute 20 g, Schmp. 209–210°. O. Gerngroß und M. Dunkel⁴⁾ geben 209,5° an⁵⁾. In Übereinstimmung mit diesen Autoren und entgegen älteren Angaben der Literatur zeigt reines Terphenyl in Benzol-Lösung keine Fluorescenz, und mit konz. Schwefelsäure tritt keine Farbreaktion ein.

3. Abbau zu Diphenyl.

2 g Terphenyl wurden in 300 ccm siedendem Eisessig gelöst und bei 100° im Verlaufe von 15 Min. 6 g Chrom(VI)-oxyd in kleinen Anteilen zugegeben⁶⁾. Wir ließen erkalten und verdünnten mit 500 ccm Wasser. Der Niederschlag wurde in 200 ccm Äther aufgenommen und mit wenig 2-n. Soda-Lösung durchgeschüttelt. Dabei krystallisierte das Natriumsalz der *p*-Phenyl-benzoesäure in glitzernden Blättchen aus. Durch Destillation mit Natronkalk erhielten wir in sehr guter Ausbeute Diphenyl. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol lagen Schmp. und Misch-Schmp. bei 70°.

In einem weiteren Versuch wurde die verd. Soda-Lösung angesäuert und die freie *p*-Phenyl-benzoesäure aus Äther in büschelförmig angeordneten, seidenglänzenden Nadeln vom richtigen Schmp. 218° erhalten. Ausbeute 0.6 g aus 2 g Terphenyl.

⁴⁾ B. 57, 739 [1924].

⁵⁾ Hr. Prof. O. Gerngroß hatte die Liebenswürdigkeit, durch Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes unser Präparat mit dem seinen zu identifizieren.

⁶⁾ Die Oxydation von 1,4-Diphenyl-benzol mit CrO₃ hat bereits G. Schultz, A. 174, 230 [1874], durchgeführt.