

## 217. Julius v. Braun: Bequeme Synthese von Terphenyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Das seit langem bekannte 1.4-Diphenyl-benzol (Terphenyl),  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ , für welches ganz kürzlich R. Kuhn und A. Winterstein<sup>1)</sup> eine zwar nur mit 4 % Ausbeute verlaufende, aber in der Ausführung, wie es scheint, bequeme Darstellungsvorschrift aus Zimtaldehyd angegeben haben, lässt sich besonders einfach mit Cyclohexanol und Benzol als Ausgangsmaterialien bereiten.

Wie schon 1901 Kursanow<sup>2)</sup> festgestellt hat, bildet sich aus Cyclohexylchlorid und Benzol bei Gegenwart von  $AlCl_3$  neben Phenyl-cyclohexan,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_5$ , ein im Vakuum von  $200^\circ$  bis weit über  $300^\circ$  siedendes Gemisch dickölicher, höhermolekularer Verbindungen, dessen Menge mit der Menge des angewandten Aluminiumchlorids stark ansteigt, das aber Kursanow nicht näher untersucht hat.

Gelegentlich einer zu anderen Zwecken vorgenommenen Darstellung größerer Mengen des Phenyl-cyclohexans wurde im hiesigen Institut festgestellt, daß, wenn man das Cyclohexylchlorid durch das Bromid ersetzt und bei Gegenwart von sehr wenig  $AlCl_3$  arbeitet, man neben dem Phenyl-cyclohexan so gut wie ausschließlich ein im Vakuum um  $200^\circ$  siedendes Produkt bekommt, das zum größten Teil aus dem krystallisierten 1.4-Dicyclohexyl-benzol,  $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$ , besteht. Der neue Kohlenwasserstoff lässt sich leicht in einer etwa 12 % des Cyclohexylbromids entsprechenden Menge rein herausarbeiten (während die Isolierung des ihm beigemengten, vermutlich die zwei Cyclohexyl-Reste *ortho*-ständig tragenden Isomeren uns noch nicht in reiner Form gelungen ist) und durch Dehydrierung können weiterhin die beiden Seitenkerne bequem aromatisiert werden. Da sich die Reaktionen auch mit größeren Substanzmengen durchführen lassen, dürfte der neue Weg vor den bisherigen manche Vorteile besitzen.

### Beschreibung der Versuche<sup>3)</sup>.

Am günstigsten für die Gewinnung des 1.4-Di-cyclohexyl-benzols erwies sich folgende Arbeitsweise: Zu 1900 g Benzol und 1000 g  $CS_2$  gibt man 10 g  $AlCl_3$  und lässt bei Zimmer-Temperatur 1000 g Cyclohexylbromid zutropfen, wobei die HBr-Entwicklung fast sofort einsetzt; sobald sie nachlässt, gibt man, ohne das Zutropfen zu unterbrechen, in kleinen Portionen weitere 10 g  $AlCl_3$  zu, stellt den Kolben, nachdem alles Bromid zugetropft ist, in Wasser von  $50^\circ$  und lässt so lange darin stehen, bis die Halogenwasserstoff-Entwicklung zu Ende ist. Man gießt in Wasser, schüttelt mit Alkali durch, trocknet und fraktioniert, wobei man nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Benzols zunächst unter 14 mm bei 110 bis  $115^\circ$  514 g (52 %) reines Cyclohexyl-benzol bekommt. Es folgt bis  $200^\circ$  ein kleiner Zwischenlauf, und bei  $205-220^\circ$  gehen 200 g eines fast farblosen, ziemlich dicken Öls (A) über. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist unbedeutend.

<sup>1)</sup> B. 60, 432 [1927].

<sup>2)</sup> A. 318, 309 [1901].

<sup>3)</sup> Ausgeführt von Hrn. Dr. M. Kühn und Hrn. stud. W. Schlapp.

Geht man mit der Menge des Aluminiumchlorids in die Höhe, so sinkt die Ausbeute von Cyclohexyl-benzol, und die Menge der höhersiedenden Reaktionsprodukte nimmt zu; ihr Siede-Intervall wird aber größer, der nicht destillierbare Kolbenrückstand bedeutender und die Herausarbeitung des reinen 1.4-Di-cyclohexyl-benzols schwieriger.

Unter den vorhin präzisierten Bedingungen lässt es sich leicht fassen, denn A erstarrt nach dem Abkühlen sehr schnell und liefert es nach dem Abpressen und einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Methanol sofort rein mit ca. 60% Ausbeute als farblose Krystallmasse vom Schmp. 100°.

0.1404 g Sbst.: 0.4604 g CO<sub>2</sub>, 0.1391 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 89.18, H 10.82. Gef. C 89.43, H 11.08.

Das 1.4-Di-cyclohexyl-benzol ist in der Kälte in organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich und liefert beim Abbau mit verd. Salpetersäure im Rohr reine Terephthalsäure.

Das nach dem Abpressen des Di-cyclohexyl-benzols abfallende Öl zeigt fast denselben Siedepunkt, besitzt dieselbe Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>26</sub> (Gef. C 89.38, H 10.78) und dürfte im wesentlichen die *para*-Verbindung darstellen, deren Schmelzpunkt durch kleine Mengen der isomeren *ortho*-Verbindung stark herabgedrückt ist. Es war uns bisher weder mit Hilfe lang dauernden Ausfrierens noch unter Zuhilfenahme von Substitutionsreaktionen, die hier — ebenso wie bei der reinen *para*-Verbindung — zu wenig gut krystallisierenden Derivaten führen, möglich, die reine, vermutlich auch feste *ortho*-Verbindung zu fassen.

Die Umwandlung des 1.4-Di-cyclohexyl-benzols in Terphenyl gelingt weder durch Überleiten über Bleioxyd bei Rotglut, noch durch Kochen mit Schwefel: im ersten Fall bleibt die Verbindung fast unverändert, im letzteren wird sie dehydriert, aber zugleich in geringem Maße mit Schwefel beladen und liefert ein nur äußerst schwer zu reinigendes Produkt. Sehr glatt kommt man aber zum Ziele, wenn man bei höherer Temperatur Brom einwirken lässt: man tropft in den auf 160° erwärmten Kohlenwasserstoff 12 Atome Brom, wobei massenhafte Bromwasserstoff-Entwicklung erfolgt, erwärmt noch kurze Zeit und destilliert im Vakuum, wobei fast alles bei 220—230° (12 mm) als farbloses, sofort erstarrendes, ganz schwach bromhaltiges Öl übergeht. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol steigt der zunächst bei 180—190° liegende Schmp. auf 197°, und der Bromgehalt wird äußerst gering. Man kann ihn ganz zum Verschwinden bringen und analysenreines Terphenyl vom Schmp. 209° fassen, wenn man noch einmal über einem Stückchen Natrium destilliert.

0.1018 g Sbst.: 0.3492 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 93.58, H 6.55.

Die Methode wird sich vermutlich anwenden lassen, um unter Benutzung alkylierter Cyclohexanole auch zu Alkylderivaten des Terphenyls zu gelangen.