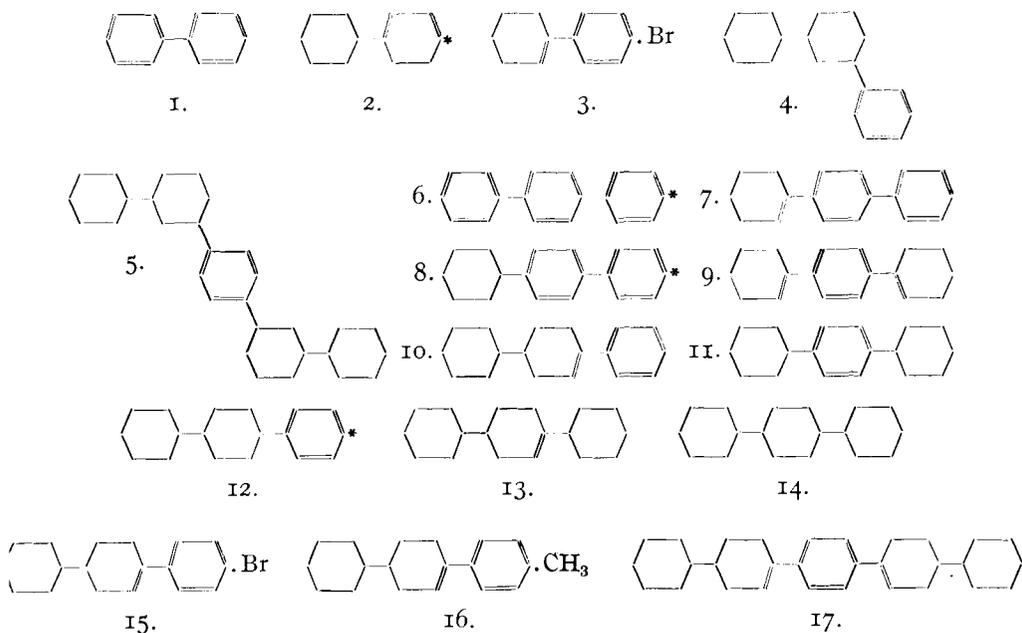


### 306. Julius v. Braun, Gerhard Irmisch und Johannes Nelles: Synthesen in der Di- und Terphenylreihe (II. Mittel.<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 29. August 1933.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche hatten zum Ausgangspunkt eine früher auf dem Gebiete der Haftfestigkeits-Bestimmungen gemachte, sehr bemerkenswerte Feststellung, daß nämlich der [*p*-Phenylbenzyl]-Rest ( $C_6H_5(p).C_6H_4.CH_2- = I$ ) auffallend locker im Vergleich zum Benzylrest an N und S gebunden ist<sup>2)</sup>. Es tauchte die Frage auf, wie sich die Haftfestigkeit gestalten wird, wenn man I um einen weiteren *para*-ständigen Phenylrest verlängern ( $C_6H_5(p).C_6H_4(p).C_6H_4.CH_2- = II$ ), und wenn man in I und II einen bzw. zwei aromatische Kerne durch H-Zufuhr hydro-aromatisieren würde. Es handelte sich also um die Gewinnung der Kohlenwasserstoffe 2, 6, 8 und 12 und ihrer durch  $CH_2.Cl$ - oder  $CH_2.Br$ -Substitution an den angekreuzten Stellen entstehenden, für weitere Synthesen verwendbaren Derivate.



Das *p*-Phenylbenzylchlorid wurde seinerzeit von J. v. Braun und H. Engel über den schon von Gattermann beschriebenen *p*-Phenylbenzaldehyd gewonnen; die Darstellung war ziemlich mühsam und die Ausbeute schlecht. Mit noch schlechterer Ausbeute verläuft die Aldehydsynthese bei 2, und zwar sowohl nach der Methode von Gattermann als auch nach zwei weiteren Methoden, die noch verhältnismäßig wenig Anwendung in der aromatischen Chemie gefunden haben, sich aber, wie wir gelegentlich

<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. 60, 1180 [1927].

<sup>2)</sup> J. v. Braun u. H. Engel, A. 436, 299 [1924].

feststellten, in verschiedenen Fällen empfehlenswert erweisen: der Dinesmannschen Chloral-Methode<sup>3)</sup>, die über die Chlorverbindung Ar.CH(OH).CCl<sub>3</sub> führt, und der Glyoxylsäure-Methode, die die Keto-säure Ar.CO.CO<sub>2</sub>H als Zwischenprodukt benutzt. In allen drei Fällen ist die Ausbeute an *p*-Cyclohexyl-benzaldehyd, der sich interessanterweise durch einen an Citral erinnernden Geruch auszeichnet, gering. Viel glatter kommt man zum Ziel, wenn man die Methode von Blanc<sup>4)</sup> (Umsetzung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Salzsäure und Formaldehyd bzw. Trioxymethylen) benutzt, die in letzter Zeit auch auf eine Reihe polycyclischer Kohlenwasserstoffe angewandt worden ist<sup>5)</sup>. Sie läßt sich ausgezeichnet auf 2, mit schlechterer Ausbeute auf 1 anwenden, wo neben der Monochlorverbindung in kleiner Menge das  $\omega, \omega'$ -Dichlor-*p*-ditolyl, Cl.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.Cl, entsteht, das vor 10 Jahren Stephen, Short und Gladding<sup>6)</sup> vergebens versucht haben aus Diphenyl und *symm.* Dichlor-methyläther zu gewinnen.

Die beiden hydrierten Derivate des Terphenyls 8 und 12, auf die es nunmehr nahe lag, ebenso wie auf Terphenyl (6) selber die Blancsche Chlormethylierungsmethode zu übertragen, waren noch unbekannt. Wir überzeugten uns zunächst, daß der naheliegende Weg, der zu 12 hätte führen sollen, die Einwirkung von *p*-Cyclohexyl-cyclohexylbromid auf Benzol in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub>, nicht beschränkt werden kann: während Cyclohexylbromid und Benzol miteinander glatt, unter nur minimaler Nebenbildung von [Methyl-cyclopentyl]-benzol<sup>7)</sup> reagieren, findet hier eine umfangreiche Umlagerung statt, die die zu 12 isomere Verbindung 4 liefert. Glatt konnten wir aber 12 fassen, als wir *p*-Cyclohexyl-cyclohexanon mit Magnesiumbrombenzol zu 10 umsetzten, und die isolierte Doppelbindung durch Hydrierung entfernten. Eine energiereichere Hydrierung reduziert 10 zu 14, das ebenso wie 12 in zwei raum-isomeren Formen gefaßt werden konnte. Wie die Hydrierung, so läßt sich auch die Dehydrierung von 10 verschieden weit treiben: man kann entweder unter Wegnahme von 10 Atomen H zum Terphenyl (6) oder von 4 H zum Hexahydro-terphenyl 8 kommen<sup>8)</sup>, und dieser letztere Weg erwies sich sogar bei richtiger Ausführung bequemer, als ein zweiter, der auf der Umsetzung von Cyclohexanon mit der Magnesiumverbindung des *p*-Brom-diphenyls beruht und primär zum leicht 2 H aufnehmenden Tetrahydro-terphenyl 7 führt.

Wie sich nun 2 reaktionsfähiger gegen CH<sub>2</sub>O + HCl als 1 erweist, so zeigt sich, daß die an angekreuzten Stellen in 6, 8 und 12 befindlichen H-Atome sich sowohl bei der Blancschen Reaktion, als auch, wie wir bei späterer Gelegenheit berichten werden, bei anderen Umsetzungen sehr ver-

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 201 [1905].

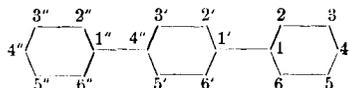
<sup>4)</sup> C. **1923**, I 1571.

<sup>5)</sup> vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 509109, Französ. Pat. 695095, Dtsch. Reichs-Pat. 533850 (C. **1931**, I 360, 2396, **1932**, II 3159) der I.-G. Farbenindustrie A.-G.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **117**, 510 [1923].

<sup>7)</sup> Neunhöfner, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 95 [1923].

<sup>8)</sup> Die C-Atome des Terphenyls möchten wir vorschlagen in der folgenden Weise zu bezeichnen, die eine singemäße Erweiterung auf das Quaterphenyl usw. zulassen wird.



Für 8 ergibt sich dann die volle Bezeichnung: 1'', 2'', 3'', 4'', 5'', 6''-Hexahydro-terphenyl, für 15:1-Brom-2', 3', 4', 5', 1'', 2'', 3'', 4'', 5'', 6''-Dekahydro-terphenyl usw.

schieden verhalten: die *cis*- und *trans*-Form von 12 gestattet lediglich gut die Einführung von  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 8 nur in Spuren, 6 überhaupt nicht. Auch das an gleicher Stelle in 6 befindliche Brom ist ungemein reaktionsträge: 4-Bromterphenyl, das wir im Gegensatz zu früheren Versuchen<sup>9)</sup>, bei denen Terphenyl bromiert wurde, leicht in reiner Form aus *p*-Cyclohexyl-cyclohexanon und der Monomagnesiumverbindung des 1,4-Dibrombenzols über 15 durch Dehydrierung erhalten konnten, ließ sich nicht mit Mg (zum Zwecke der weiteren Umsetzung mit  $\text{CH}_2\text{O}$ ) in Reaktion bringen, und so blieb uns auch dieser Weg verschlossen. Schließlich führte uns ein dritter Weg, der auf 8 zunächst leider keine Anwendung finden kann, zum Ziele: das aus Cyclohexyl-cyclohexanon und Magnesium-*p*-bromtoluol entstehende Methylderivat 16 des Dekahydro-terphenyls ließ sich verhältnismäßig leicht zum 4-Methyl-terphenyl dehydrieren, und dieses gestattete eine ergiebige und leichte Monobromierung in der Methylgruppe, also den Übergang zu dem gewünschten, in 4 durch  $\text{CH}_2\text{Br}$  substituierten Terphenyl.

Unter den hydrierten Terphenyl-Abkömmlingen ist 14 von besonderem Interesse: In der *cis*-Form nehmen die C-Atome 4 und 4'' eine solche räumliche Stellung zueinander ein, daß wir ihre Verknüpfung für möglich halten. Unsere weiteren Bemühungen werden sich daher auch auf die Beschaffung eines zum 4,4''-Ringschluß in der Perhydro-terphenyl-Reihe geeigneten Materials richten.

### Beschreibung der Versuche.

*p*-Cyclohexyl-benzaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$ .

Im Jahre 1922 hat G. Blanc<sup>10)</sup> kurz über die Darstellung des Cyclohexyl-benzaldehyds durch Oxydation des Cyclohexyl-benzylchlorids berichtet, ohne dieses Chlorid und auch den daraus resultierenden Aldehyd irgendwie zu beschreiben. Aus dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Chlorid haben wir uns bemüht zum Aldehyd zu gelangen, jedoch ohne Erfolg. Seine Darstellung gelang uns aber, wenn auch nur in bescheidenem Umfange, auf den drei in der Einleitung erwähnten Wegen.

Durch 15-stdg. Einleiten von  $\text{CO} + \text{HCl}$  in ein Gemisch von 65 g Cyclohexyl-benzol<sup>11)</sup>, 30 g Benzol, 70 g  $\text{AlCl}_3$  und 10 g  $\text{CuCl}$  erhält man ein ziemlich dickes, braunes Öl, das man in Eiswasser gießt, ausäthert und am besten zunächst fraktioniert. Der unter 12 mm bei 150–210° siedende Teil wird mit Bisulfit geschüttelt, die sich nach einiger Zeit bildende Bisulfit-Verbindung gut abgepreßt, zerlegt und das abgeschiedene Öl fraktioniert, wobei es der Hauptsache nach farblos bei 160° (12 mm) übergeht.

0.1352 g Sbst.: 0.4104 g  $\text{CO}_2$ , 0.1048 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 82.93, H 8.57. Gef. C 82.79, H 8.95.

Die Ausbeute beträgt 14–16%. Das Semicarbazon bildet sich ziemlich leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 220°; gut krystallisiert ist auch das Oxim (Schmp. 88° nach dem Umlösen aus Petroläther. Ber. N 6.89. Gef. N 6.83), ferner das sich leicht aus den Kom-

<sup>9)</sup> Olgiati, B. 27, 3385 [1894].

<sup>10)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 347583 (C. 1922, II 1138).

<sup>11)</sup> Wir verwandten hier und auch im folgenden Abschnitt ein fast einheitliches (vergl. Einleitung), aus Cyclohexylbromid und Benzol dargestelltes Präparat.

ponenten bildende Anilin-Kondensationsprodukt (Schmp. 122<sup>0</sup>) und das aus Aceton in Gegenwart von Alkali entstehende [Cyclohexyl-benzyliden]-aceton (Schmp. 77<sup>0</sup>), das schwach gelb gefärbt ist. Bei der Cannizzaroschen Alkali-Behandlung resultiert auf der einen Seite die *p*-Cyclohexyl-benzoesäure, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und bei 198<sup>0</sup> schmilzt:

0.1249 g Sbst.: 0.3483 g CO<sub>2</sub>, 0.0898 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.43, H 7.90. Gef. C 76.06, H 8.04,

auf der anderen der *p*-Cyclohexyl-benzylalkohol, der unter 12 mm bei 162<sup>0</sup> destilliert, in der Vorlage zu einer farblosen, bei 41<sup>0</sup> schmelzenden Krystallmasse erstarrt:

0.1108 g Sbst.: 0.3325 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 82.05, H 9.53. Gef. C 81.85, H 9.59,

und auch leicht aus dem *p*-Cyclohexyl-benzylchlorid (vergl. folgenden Abschnitt) erhalten werden kann, wenn man dieses mit Eisessig und K-Acetat in C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub> verwandelt (farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 184<sup>0</sup>, das zu einer bei 47<sup>0</sup> schmelzenden Krystallmasse erstarrt) und dann mit Alkali verseift. Aus der Identität folgt die *p*-Stellung der Aldehydgruppe.

Wird Phenyl-cyclohexan in der üblichen Weise mit Äthyl-oxalylchlorid umgesetzt, so erhält man mit nicht ganz 30% Ausbeute unter 12 mm bei 215–225<sup>0</sup> eine Fraktion als dickes, gelbes Öl, die im wesentlichen aus dem Ester C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> besteht und bei der alkalischen Verseifung die zugehörige, feste, mit Petroläther leicht zu reinigende Säure liefert. Schmp. 111<sup>0</sup>. Ausbeute 48%.

0.1473 g Sbst.: 0.3893 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.38, H 6.94. Gef. C 72.08, H 6.99.

Bei mehrstündigem Kochen mit Anilin verwandelt sie sich in die oben beschriebene [Cyclohexyl-benzyliden]-anilin-Verbindung, die mit 50% Ausbeute gefaßt werden kann und bei der Hydrolyse den Aldehyd mit etwa 6% (bezogen auf das Phenyl-cyclohexan) liefert.

Mit ein wenig besserer Ausbeute entsteht der Aldehyd, wenn man Phenyl-cyclohexan (3 Mol.) mit wasser-freiem Chloral (1 Mol.) vermischt, AlCl<sub>3</sub> (0.25 Mol.) zugibt, 12 Stdn. stehen läßt, in Wasser gießt, ausäthert und fraktioniert. Nachdem als Vorlauf unverbrauchtes Phenyl-cyclohexan übergegangen ist, destilliert unter 16 mm bei 215<sup>0</sup> als dickes, gelbes Öl in einer Ausbeute von 23% (auf Chloral bezogen) die chlor-haltige Anlagerungs-Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CCl<sub>3</sub>:

0.2333 g Sbst.: 0.3286 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>OCl<sub>3</sub>. Ber. Cl 34.59. Gef. Cl 34.81,

die bei mehrstündigem Kochen mit gesättigter Pottasche-Lösung sich recht glatt unter Bildung des Aldehyds spaltet.

Die hervorragendste Eigenschaft des *p*-Cyclohexyl-benzaldehyds ist sein außerordentlich angenehmer, an Citral stark erinnernder Geruch. Er kommt noch in schwachem Maße dem Aceton-Kondensationsprodukt und dem Cyclohexyl-benzylalkohol zu, verliert aber die charakteristische Nuance bei der Acetalisierung. Das Acetal stellten wir in der bekannten Weise mit Hilfe von Orthoameisensäure-äthylester (und einer Spur Salmiak) dar und erhielten es als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 181<sup>0</sup>.

0.2674 g Sbst.: 0.7598 g CO<sub>2</sub>, 0.2396 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.80, H 9.99. Gef. C 77.50, H 10.04.

## Chloromethylderivate des Diphenyls und Hexahydro-diphenyls.

Zur Chloromethylierung des Diphenyls wird der Kohlenwasserstoff (1 Mol.) am besten mit etwas Petroläther übergossen, mit gut getrocknetem Trioxymethylen (2.2 Mol.) und gepulvertem  $\text{ZnCl}_2$  (1 Mol.) versetzt und unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit und gutem Rühren  $\text{HCl}$ -Gas in der Kälte eingeleitet, wobei die Temperatur etwas steigt, das Diphenyl, sowie der größere Teil des Trioxymethylens verschwinden und ein bräunlicher, voluminöser Niederschlag auftritt. Man stellt nach 1 Stde. für 2 Stdn. auf ein gelinde siedendes Wasserbad, gießt in Eiswasser, äthert aus, wäscht mit Ammoniak, Salzsäure und Wasser, trocknet und fraktioniert, wobei nach einem bedeutenden Vorlauf von Diphenyl und unter Hinterlassung einer kleinen Menge eines dunklen Lackes unter 0.3 mm alles von  $120-190^\circ$  als ein in der Vorlage erstarrendes, farbloses Destillat übergeht. Durch mehrmaliges Fraktionieren zerlegt man das Gemisch in die um  $130^\circ$  siedende Mono- und die etwa  $50^\circ$  höher siedende Di-chloromethyl-Verbindung. Die erstere (Ausbeute etwa 20%) erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther identisch mit dem früher (l. c.) beschriebenen Chlorid (Schmp.  $68^\circ$ . Ber. Cl 17.52. Gef. Cl 17.32). Die letztere (Ausbeute 12%) ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, läßt sich daraus gut umkrystallisieren, schmilzt nach der Reinigung bei  $136^\circ$  und siedet unter 12 mm konstant bei  $235^\circ$ .

0.1658 g Sbst.: 0.1892 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 28.26. Gef. Cl 28.23.

Das 4.4'-Di-chloromethyl-diphenyl ist genau so umsetzungsfähig wie Benzylchlorid. Erwärmt man es z. B. in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid, so beginnt nach einiger Zeit schon in der Wärme an den Glaswänden die Abscheidung des schwach gelblichen Dicyanids  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ ; es wird durch Wasser vollends ausgefällt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei  $184^\circ$ .

0.1260 g Sbst.: 0.3813 g  $\text{CO}_2$ , 0.0610 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. C 82.72, H 5.21. Gef. C 82.53, H 5.41.

Es kondensiert sich, wie Benzylcyanid, leicht mit Aldehyden (mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$  z. B. wird die außerordentlich schwer lösliche Dibenzalverbindung vom Zers.-Pkt.  $256^\circ$  gebildet) und geht mit konz.  $\text{HCl}$  im Rohr bei  $130^\circ$  fast quantitativ in die Diphenyl-4.4'-diessigsäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , über, die auch sehr schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei  $270-273^\circ$  schmilzt.

0.1295 g Sbst.: 0.3356 g  $\text{CO}_2$ , 0.0614 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 71.08, H 5.28. Gef. C 70.67, H 5.32.

Der — trotz der Schwerlöslichkeit in Alkohol — leicht mit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  +  $\text{HCl}$  erhältliche Äthylester siedet unter 0.5 mm unzersetzt bei  $204-206^\circ$ , erstarrt leicht beim Abkühlen und schmilzt bei  $55^\circ$  ( $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Ber. C 73.60, H 6.78. Gef. C 73.32, H 6.76).

Unter den gleichen Bedingungen wie Diphenyl liefert Cyclohexylbenzol mit Trioxymethylen und  $\text{HCl}$  ein Öl, von dem der allergrößte Teil unter 0.7 mm von etwa  $100-140^\circ$  destilliert. Es wurde durch sorgfältiges Fraktionieren in Ausgangs-Kohlenwasserstoff und dessen Chloromethylverbindung zerlegt, die unter 0.3 mm um  $120^\circ$  destillierte. Wir

konnten an analysen-reinem Material nahezu 50 % d. Th. fassen, die wirkliche Ausbeute ist natürlich größer.

0.1911 g Subst.: 8.39 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. (Baubigny).  
C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Cl. Ber. Cl 17.00. Gef. Cl 16.58.

Das Chloromethyl-hexahydro-diphenyl stellt eine farblose, ziemlich zähe Flüssigkeit dar, die wir auch durch starkes Abkühlen nicht zum Krystallisieren bringen konnten. Die *p*-Stellung der Cl.CH<sub>2</sub>-Gruppe gegenüber dem Cyclohexylrest haben wir einmal dadurch beweisen können, daß wir die durch Erhitzen mit 30-proz. HNO<sub>3</sub> im Rohr gebildete feste Säure durch ihre Unlöslichkeit und ihren Methylester (Schmp. 140<sup>0</sup>) als Terephthalsäure erkannten. Da die Ausbeute bei einer solchen Oxydation keine ganz quantitative ist und die Frage der Einheitlichkeit der Chloromethylverbindung für die eingangs erwähnten Haftfestigkeitsversuche von Wichtigkeit war, überzeugten wir uns, daß, wenn man das Chlorid kurze Zeit mit überschüssigem Diäthylamin umsetzt, das basische Umsetzungsprodukt C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in der üblichen Weise isoliert — es stellt ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>0-1</sub> 125<sup>0</sup> dar (C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. N 5.71. Gef. N 5.87) — und es an Jodmethyl durch längeres Stehenlassen in der Kälte bindet, man ein absolut einheitliches quartäres Jodid bekommt, das nach dem Ausfällen mit Äther aus der heißen Holzgeist-Lösung scharf bei 186<sup>0</sup> schmilzt.

0.1169 g Subst.: 30.4 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. (Baubigny).  
C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>NJ. Ber. J 32.81. Gef. J 33.00.

#### Hydroprodukte der Terphenyl-Reihe und ihre Chloromethylierung.

Läßt man auf das Gemisch von *cis*- und *trans-p*-Cyclohexyl-cyclohexanol, wie man es durch Kondensation von Cyclohexanol mit Phenol und katalytische Hydrierung des *p*-Cyclohexyl-phenols erhält<sup>12)</sup>, bei 120<sup>0</sup> im Rohr 4 Std. 66-proz. BrH einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute ein Bromid von recht einheitlichem Siedepunkt (150—155<sup>0</sup>/14 mm), das aber ebenfalls wohl ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.Br darstellt.

0.1298 g Subst.: 5.30 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>Br. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.63.

Im Gegensatz zum Alkohol-Gemisch konnten wir es bei der flüssigen Beschaffenheit nicht in die Einzelbestandteile trennen; das machte sich bei den mit Benzol und Aluminiumchlorid ausgeführten Versuchen deutlich bemerkbar.

Führt man diese Umsetzung genau so durch, wie es seinerzeit für die Kondensation von Cyclohexylbromid mit Benzol angegeben worden ist<sup>13)</sup> — wir arbeiteten z. B. mit 16 g Benzol, 9 g CS<sub>2</sub>, 12.3 g Cyclohexyl-cyclohexylbromid und 2-mal je 0.08 g AlCl<sub>3</sub>, so erhält man ein grünlich-braunes Öl, das beim Fraktionieren eine kleine Fraktion (A) um 110<sup>0</sup> unter 14 mm, dann eine größere (B) 130—150<sup>0</sup> unter 0.5 mm und endlich eine kleinere als B bei 200—250<sup>0</sup> (C) liefert. A besteht im wesentlichen aus Cyclohexyl-cyclohexen, das sich leicht rein herausfraktionieren läßt (Sdp.<sub>13</sub> 104—106<sup>0</sup>).

<sup>12)</sup> Schrauth u. Görig, B 56, 1905 [1923]; Meyer u. Bernhauer, Monatsh. Chem. 53, 734 [1929].

<sup>13)</sup> J. v. Braun, B. 60, 1180 [1927].

Ber. C 87.80, H 12.20. Gef. C 87.67, H 12.35) und offenbar als Zwischenprodukt bei der Bildung von 4 eine Rolle spielt. Die Zusammensetzung von B, das im wesentlichen bei 135–145<sup>0</sup>/0.5 mm siedet, ist die erwartete des Dodekahydro-terphenyls (C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 89.25, H 10.74. Gef. C 89.53, H 10.84), und die Verbindung erweist sich als Gemisch von viel 4 mit wenig 12: denn wenn man sie bei etwas über 300<sup>0</sup> mit Selen bis zur Beendigung der H<sub>2</sub>Se-Abspaltung dehydriert<sup>14)</sup> und die entstehende Krystallmasse, die bei 80–130<sup>0</sup> schmilzt, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, gelingt es, etwa 15% als reines Terphenyl zu fassen (Schmp. 209<sup>0</sup>, Mischprobe), während sich der Rest als 1.3-Diphenyl-benzol erweist (Schmp. 89<sup>0</sup>. Ber. C 93.91, H 6.09. Gef. C 93.79, H 5.81). Was C betrifft, das ein dickes Öl darstellt und sich in der Zusammensetzung einem Gemisch von Verbindungen nähert, die aus Benzol durch Eintritt von zwei Dicyclohexylresten entstanden sind, so versagten die meisten Lösungsmittel bei seiner Aufarbeitung. Nur durch Lösen in Essigester und langsames Verdunsten gelingt es, in äußerst bescheidener Menge (weniger als 10%) eine Krystallfraktion zu fassen, deren Schmp. erst bei 130–140<sup>0</sup> liegt und durch mehrmaliges Umlösen auf die konstante Höhe von 145<sup>0</sup> gebracht werden kann.

4.305 mg Sbst.: 13.995 mg CO<sub>2</sub>, 4.325 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>. Ber. C 88.67, H 11.33. Gef. C 88.66, H 11.24.

Die Verbindung, die bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> im Rohr reine Terephthalsäure liefert, besitzt indessen nicht die Konstitution eines hydrierten Quinquiphenyls, sondern enthält augenscheinlich die beiden Dicyclohexylreste *para*-ständig zueinander nach Art von 4 entsprechend Formel 5: wenn man sie nämlich mit Se dehydriert, so resultiert ein Kohlenwasserstoff, der sich durch wiederholtes Krystallisieren aus Xylol reinigen läßt, mit Quinquiphenyl isomer ist (C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 94.24, H 5.77. Gef. C 93.23, H 5.90), aber bereits bei 232<sup>0</sup> statt bei 388<sup>0</sup> schmilzt.

Wird *p*-Cyclohexyl-cyclohexanon in der üblichen Weise mit Magnesium-brombenzol umgesetzt, so erhält man das Dekahydro-terphenyl 10 noch stark mit dem Carbinol verunreinigt. Man entfernt durch Destillation die im Reaktionsprodukt enthaltenen, bis 160<sup>0</sup> (12 mm) siedenden Bestandteile und kocht den beim Erkalten nicht völlig fest werdenden Rückstand 6 Stdn. mit 20-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Rektifizieren destilliert nach einem kleinen Vorlauf der neue Kohlenwasserstoff unter 18 mm bei 225–230<sup>0</sup> über, erstarrt restlos und schmilzt bei 97–98<sup>0</sup>. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol ändert sich der Schmp. nicht mehr.

0.0310 g Sbst.: 0.1027 g CO<sub>2</sub>, 0.0277 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 90.00, H 10.00. Gef. C 90.35, H 10.05.

Durch Dehydrieren mit Selen bei 300–320<sup>0</sup> wird die Verbindung restlos in reines Terphenyl verwandelt, Produkte einer partiellen Dehydrierung — insbesondere das Hexahydro-terphenyl 8 — ließen sich auf diesem Wege auch unter gelinderen Bedingungen nicht fassen. Wohl ist das aber der Fall, wenn man mit Brom arbeitet. Läßt man zu dem Kohlenwasserstoff 1 Mol. Brom zutreten, so wird es energisch, aber ohne BrH-Abspaltung verschluckt. Man evakuiert nun auf 0.6 mm und erhitzt die flüssige Masse auf 180<sup>0</sup>, bis am Manometer kein Druckanstieg (Abgabe von HBr und H<sub>2</sub>) mehr erfolgt; dann wird destilliert und der nach einem kleinen Vorlauf bei

<sup>14)</sup> Die Dehydrierung mit Brom lieferte keine guten Ergebnisse.

180—185° übergehende, in der Vorlage sofort erstarrende Kohlenwasserstoff aufgefangen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem er sich auch in der Kälte nicht schwer löst, schmilzt er bei 85°. Ausbeute 70%.

23.45 mg Sbst.: 78.4 mg CO<sub>2</sub>, 18.5 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.45, H 8.55. Gef. C 91.18, H 8.83.

Durch Dehydrieren mit Se wird Terphenyl gebildet.

Auf einer ähnlichen Umformung beruht eine recht bequeme Darstellung von *p*-Brom-diphenyl, das bekanntlich bei der Monobromierung von Diphenyl immer gemeinsam mit etwas 4,4'-Dibrom-diphenyl entsteht und das seinerseits auch zur Darstellung von 8 Verwendung finden kann. Setzt man *p*-Dibrom-benzol mit durch Jod aktiviertem Magnesium (1 Atom) und dann mit Cyclohexanon um, so erhält man ein Reaktionsprodukt, aus dem man zunächst unter 14 mm bis 140° etwas Dibrom-benzol abdestilliert. Der stark carbinol-haltige Rückstand wird mehrere Stunden mit 20-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht und dann fraktioniert, wobei das Meiste (A) unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes (B) unter 14 mm bei 175—180° destilliert und schnell erstarrt.

B stellt das durch doppelseitige Umsetzung von Dibrom-benzol gebildete Oktahydro-terphenyl (9) dar, läßt sich aus Methanol (kalt schwer löslich) rein gewinnen und schmilzt bei 110°.

21.2 mg Sbst.: 70.6 mg CO<sub>2</sub>, 17.3 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 90.68, H 9.32. Gef. C 90.82, H 9.13.

Mit Pd + H<sub>2</sub> nimmt es leicht vier Atome Wasserstoff auf und geht in das bekannte<sup>15)</sup> Dodekahydro-terphenyl (11) vom Schmp. 101° über.

A erweist sich nach der Destillation als reines Tetrahydro-*p*-brom-diphenyl 3 und schmilzt bei 73°.

18.3 mg Sbst.: 40.8 mg CO<sub>2</sub>, 8.7 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1223 g Sbst.: 5.19 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösung. (Baubigny).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br. Ber. C 60.76, H 5.33, Br 33.72. Gef. C 60.81, H 5.32, Br 33.91.

Behandelt man es mit Brom (1 Mol.) in der oben beschriebenen Weise, so destilliert unter 0.6 mm um 135° fast ohne Vorlauf das analysenreine *p*-Brom-diphenyl, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 89° schmilzt.

Mit Magnesium umgesetzt, liefert das Brom-diphenyl bei der Einwirkung von Cyclohexanon das Tetrahydro-terphenyl 7, das nach der üblichen Aufarbeitung, nach einem Vorlauf von Cyclohexanon und Diphenyl, unter 1 mm um 190° destilliert, aber noch stark carbinol-haltig ist. Kochen mit Schwefelsäure ergibt noch kein O-freies Produkt. Es wurde daher durch Einleiten von HCl-Gas in die trockne ätherische Lösung das OH durch Cl ersetzt und durch Erwärmen mit Pyridin HCl herausgespalten. Der nunmehr isolierte Kohlenwasserstoff (Schmp. 146—148°) ist bereits fast rein, läßt sich auch mit Pd + H<sub>2</sub> in das Hexahydro-terphenyl (8) überführen, aber die Ausbeuten sind zu gering, als daß die Methode präparativ neben der partiellen Dehydrierung von 10 in Betracht käme.

Mit Pd + H<sub>2</sub> in Aceton-Lösung läßt sich das Dekahydro-terphenyl im mittleren Kern leicht hydrieren. Das um 2 H reichere Produkt siedet

<sup>15)</sup> B. 60, 1180 [1927].

unter 0.3 mm um 145<sup>0</sup> und ist inhomogen, denn es erstarrt nur zum Teil. Der durch Absaugen gewonnene krystallisierte Teil (nicht ganz 50 %) schmilzt bei 65–77<sup>0</sup> und erhöht den Schmp. durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf 86<sup>0</sup>, wo er konstant bleibt.

34.4 mg Sbst.: 112.5 mg CO<sub>2</sub>, 33.3 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 89.25, H 10.74. Gef. C 89.19, H 10.83.

Der flüssige Teil, der unter 0.2 mm bei 144<sup>0</sup> siedet, besitzt die gleiche Zusammensetzung:

37.0 mg Sbst.: 120.8 mg CO<sub>2</sub>, 35.8 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 89.25, H 10.74. Gef. C 89.04, H 10.83.

läßt sich nicht zur Krystallisation bringen, wohl aber durch Erwärmen mit einer ganz kleinen Menge Aluminiumchlorid ( $\frac{1}{50}$  Mol.) in das feste Isomere umlagern: die Umlagerung ist bei 2-stdg. Erwärmen in CS<sub>2</sub>-Lösung eine so gut wie quantitative, denn nach der üblichen Aufarbeitung der braun gefärbten Flüssigkeit erhält man ein von öligen Beimengungen ganz freies Produkt, das sofort den Schmp. 79<sup>0</sup> zeigt und ihn nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 86<sup>0</sup> erhöht. Diese vollständige Umlagerung hat zur Folge, daß das feste Isomere sich unter gleichen Bedingungen auch nicht andeutungsweise in das flüssige überführen läßt. Die strukturelle Gleichheit der beiden Kohlenwasserstoffe im Sinne der Formel 12 folgt daraus, daß sich beide mit Selen bei einer über 300<sup>0</sup> liegenden Temperatur glatt zu Terphenyldehydrieren lassen: ihre Isomerie muß also auf einer Raum-Isomerie — der *cis*- bzw. *trans*-Stellung des Phenyl- und Cyclohexyl-Ringes im mittleren Cyclohexan-Ring — beruhen. Von beiden Verbindungen dürfte die von uns erhaltene feste einheitlich sein, und wir neigen dazu, sie als die *trans*-Form aufzufassen; wie weit die flüssige ganz rein und frei von der festen ist, ist im Augenblick nicht zu sagen.

Hydriert man das Dekahydro-terphenyl nicht mit Pd + H<sub>2</sub>, sondern unter energischeren Bedingungen, mit Ni + H<sub>2</sub> bei etwa 200<sup>0</sup>, so werden 8 Atome Wasserstoff aufgenommen, und die gleiche Perhydrierung erleiden alle H-ärmeren Derivate des Terphenyls, ja mit besonderer Leichtigkeit das Terphenyl selber, von dem wir z. B. unter einem Druck von 200 Atm. H<sub>2</sub> 50 g in Dekalin-Lösung in 10 Min. mit der nötigen Menge Wasserstoff beladen konnten. Der flüssige Autoklaven-Inhalt wird vom Ni abfiltriert, das Dekalin restlos abdestilliert und das zurückbleibende farblose Öl abgekühlt, wobei es zum größeren Teil erstarrt: es besteht wie 12 aus zwei Raum-Isomeren. Die feste, unter Hinzunahme von etwas Alkohol abfiltrierte Abscheidung, die bei 40–140<sup>0</sup> schmilzt und die Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>32</sub> besitzt, läßt durch mehrmaliges Krystallisieren aus Alkohol die Herausarbeitung einer einheitlichen Komponente zu, die in schönen, glitzernden Krystallen erhalten werden kann und bei 162<sup>0</sup> schmilzt.

35.8 mg Sbst.: 114.5 mg CO<sub>2</sub>, 41.2 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>. Ber. C 87.09, H 12.90. Gef. C 87.23, H 12.87.

Die in Alkohol leichter löslichen Teile werden vereinigt, überdestilliert (Sdp.<sub>11</sub> 185–187<sup>0</sup>) und nun wiederholt einer Behandlung mit Alkohol unterworfen, wobei es schließlich gelingt, einen leichtest löslichen Teil zu isolieren, der auf den sich nicht mehr ändernden Schmp. 55–57<sup>0</sup> gebracht werden kann.

31.5 mg Sbst.: 100.4 mg CO<sub>2</sub>, 36.0 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>. Ber. C 87.09, H 12.90. Gef. C 86.93, H 12.79.

Welche von den raum-isomeren Formen hier die stabile ist, konnten wir nicht entscheiden, denn im Gegensatz zur Dodekahydro-Reihe 12 konnten wir keines der beiden Isomeren durch katalytische Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  in das andere verwandeln.

Wie die Isomerie-Möglichkeiten bei 12 durch Übergang in 10 beseitigt werden, so hören sie auch in der wasserstoff-reicheren Reihe beim Übergang von 14 in 13 auf. Zum Hexadekahydro-terphenyl 13 kann man kommen, wenn man die zum Dekahydro-terphenyl führende Reaktion auf Bromcyclohexan überträgt. Man setzt es um mit Magnesium, fügt *p*-Cyclohexyl-cyclohexanon in Äther zu, erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade und destilliert das in der üblichen Weise isolierte Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei man nach einem aus unverbrauchtem Ausgangsmaterial bestehenden Vorlauf bis gegen  $160^\circ$  (14 mm), eine halbfest werdende Fraktion  $160\text{--}230^\circ$  bekommt, die neben dem gesuchten Kohlenwasserstoff noch das entsprechende Carbinol enthält. Man kocht mit 20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , äthert aus und destilliert den Äther-Inhalt auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, wobei man um  $190^\circ$  (13 mm) ein fest werdendes Destillat erhält. Die Krystallisation aus Alkohol liefert das Hexadekahydro-terphenyl rein vom Schmp.  $111\text{--}113^\circ$ .

30.3 mg Sbst.: 87.67 mg  $\text{CO}_2$ , 33.6 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ . Ber. C 87.80, H 12.20. Gef. C 87.67, H 12.41.

Die Hydrierung mit  $\text{Pd} + \text{H}_2$  in Aceton führt zu den zwei raum-isomeren Kohlenwasserstoffen 14, von denen der höher schmelzende als Hauptprodukt gebildet wird.

Unsere Versuche zur Einführung der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe in das Terphenyl blieben ganz erfolglos: man mag es nach Zusatz von konz.  $\text{HCl}$  und Formalin mit  $\text{HCl}$ -Gas behandeln, die Angreifbarkeit des Kohlenwasserstoffs durch Verflüssigung durch etwas Dekalin erhöhen, die Temperatur bis  $120^\circ$  steigern, endlich auch bei Abwesenheit von Wasser die durch Dekalin verflüssigte Verbindung mit Trioxymethylen und Chlorzink versetzen und der Einwirkung von gasförmigem  $\text{HCl}$ -Gas unterwerfen, stets bleibt das Terphenyl unangegriffen und kann quantitativ zurückgewonnen werden. Nur wenig besser ist das Ergebnis beim Hexahydro-terphenyl 8. Man erhält mit Chlorzink und Trioxymethylen ein dunkles, ganz schwach chlor-haltiges Produkt, aber der Gehalt an  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -haltigen Molekülen ist sehr bescheiden. Wenn man es nämlich mit überschüssigem Diäthylamin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und mit verd.  $\text{HCl}$  behandelt, wird der allergrößte Teil des Kohlenwasserstoffs als säure-unlöslich zurückgewonnen. In die Säure geht neben Diäthylamin nur eine Spur eines höhersiedenden basischen Öles.

Geeigneter für die Reaktion sind die beiden Dodekahydro-terphenyle 12, von denen wir das flüssige genauer untersucht haben. Bei 5-stdg. Einleiten von  $\text{HCl}$  bei  $70^\circ$  in ein Gemisch von Kohlenwasserstoff (4 Tle.), Trioxymethylen (1 Tl.) und Chlorzink (2 Tle.) erhielt man eine braune, halbfeste, chlor-haltige Masse, die nach Aufnehmen in Äther und gutem Auswaschen mit Diäthylamin umgesetzt wurde. Als säure-lösliches Produkt wurde in einer Ausbeute, die weniger als 10% betrug, eine dickkölige Base erhalten, die unter 0.4 mm bei  $185\text{--}190^\circ$  destillierte und aus der ursprünglich vorhandenen Chloromethylverbindung durch Ersatz von  $\text{Cl}$  durch den Rest  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entstanden war.

28.5 mg Sbst.: 0.95 ccm  $\text{N}$  ( $18^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{N}$ . Ber. N 4.28. Gef. N 3.91.

Die Derivate der Base sind krystallisations-feindlich, und keines konnte in fester Form gewonnen werden.

Ganz ähnlich dem flüssigen Dodekahydro-terphenyl verhält sich auch das feste, nur scheint die Ausbeute am chlor-haltigen Umsetzungsprodukt hier noch geringer zu sein.

#### Bromderivate des Terphenyls und das 4-Bromomethyl-terphenyl.

Die Bromierung des Terphenyls ist schon vor längerer Zeit von Olgiati (l. c.) untersucht worden. Durch Einwirkung von Bromdampf auf Terphenyl in einer zugedeckten Schale erhielt er in außerordentlich mühsamer Weise 4,4''-Dibrom- und daneben in geringer Menge 4-Brom-terphenyl, das letztere rein, das erstere in nicht ganz reinem Zustande.

Wir versuchten zuerst, auch das 4-Brom-terphenyl durch direkte Terphenyl-Bromierung zu gewinnen, und zwar mit Rücksicht auf den hohen Schmp. des Kohlenwasserstoffs in dem nach unseren Erfahrungen als Lösungsmittel bei Bromierungen besonders geeignetem Trichlor-benzol<sup>16</sup>). Läßt man zu der 20-proz. Lösung in Gegenwart von etwas Jod 4 Atome Brom bei 100° eintropfen, so findet lebhaftere HBr-Entwicklung statt, und es scheidet sich das Dibromprodukt, dessen Menge beim Erkalten stark zunimmt, in fester Form ab. Es ist bereits nach dem Absaugen und Auswaschen mit Benzol rein (Schmp. 310–312°<sup>17</sup>). Durch Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol wird der Schmp. kaum geändert (312–313°).

35.0 mg Sbst.: 71.1 mg CO<sub>2</sub>, 9.5 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1575 g Sbst.: 0.1531 g AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 55.67, H 3.10, Br 41.22. Gef. C 55.41, H 3.04, Br 41.37.

Die Ausbeute beträgt 85 % d. Th. Im Filtrat ist nur noch wenig Dibromverbindung neben Terphenyl und kleinen Mengen Monobrom-terphenyl enthalten. Das letztere in ergiebiger Menge bei Anwendung von nur 2 At. Brom zu fassen, erwies sich nicht möglich: das im Filtrat nach dem Absaugen von etwas gebildeter Dibromverbindung verbleibende Gemisch von Terphenyl, Mono- und Dibromderivat läßt sich nur äußerst mühsam auf die Monobromverbindung verarbeiten.

Will man zu letzterer synthetisch kommen, so geht man aus vom 1,4-Dibrom-benzol und *p*-Cyclohexyl-cyclohexanon: das erstere wird mit Magnesium (1 At.) umgesetzt und mit dem Keton in Reaktion gebracht. Man destilliert vom Umsetzungsprodukt im Wasserstrahl-Vakuum den kleinen, bis 140° flüchtigen Teil ab, kocht den halbfesten Rückstand mehrere Stunden mit 20-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nimmt in Äther auf (wobei ein kleiner Teil A ungelöst bleibt) und destilliert im Hochvakuum, wobei das meiste unter 0.3 mm bei 180–190° übergeht und schnell fest wird. Durch Krystallisation aus Alkohol kann man mit einer Ausbeute, die 45 % d. Th. beträgt, das reine, bei 97–98° schmelzende 4-Brom-dekahydro-terphenyl (15) isolieren,

31.0 mg Sbst.: 77.2 mg CO<sub>2</sub>, 19.9 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>Br. Ber. C 67.71, H 7.21. Gef. C 67.90, H 7.18,

und wenn man dieses in der Kälte mit 2 Atomen und dann bei 160° mit weiteren 8 Atomen Brom versetzt, bis zur Beendigung der BrH-Entwicklung

<sup>16</sup>) Einem technischen Präparat.

<sup>17</sup>) Olgiati: 304°.

erhitzt, im Vakuum überdestilliert (Sdp. um  $260^{\circ}$  unter 14 mm) und das Destillat mit Alkohol behandelt, so kann man den größten Teil als reines 4-Brom-terphenyl fassen. Schmp.  $228-230^{\circ}$ , nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol  $230-232^{\circ}$ .

38.2 mg Sbst.: 98.0 mg  $\text{CO}_2$ , 14.3 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1047 g Sbst.: 0.0641 g AgBr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}$ . Ber. C 69.90, H 4.20, Br 25.89. Gef. C 69.97, H 4.19, Br 26.05.

Im Filtrat ist das Bromderivat des (H-reicheren) Hexahydro-terphenyls enthalten, das nur mühsam rein zu fassen ist; es schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei  $148^{\circ}$ .

31.7 mg Sbst.: 79.8 mg  $\text{CO}_2$ , 16.0 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}$ . Ber. C 68.57, H 6.03. Gef. C 68.65, H 5.65.

Die oben erwähnte Begleitsubstanz A ist bromfrei; sie wurde noch einmal mit Schwefelsäure gekocht, mit einigen Tropfen Schwefelsäure überdestilliert (Sdp. etwa  $250^{\circ}$  unter 0.7 mm), auf Ton gepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp.  $240-245^{\circ}$ . Die Substanz erweist sich als das Eikosahydroquinquiphenyl (17), dessen Bildung sich natürlich stark wird erhöhen lassen, wenn man die Mengen-Verhältnisse bei der Grignardierung von Dibrom-benzol passend ändern wird.

33.7 mg Sbst.: 110.4 mg  $\text{CO}_2$ , 31.4 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}$ . Ber. C 89.56, H 10.44. Gef. C 89.35, H 10.43.

Das 4-Brom-terphenyl ist gegen Magnesium genau so widerspenstig, wie das Terphenyl gegen Formaldehyd und Salzsäure, und zur Gewinnung des Bromomethyl-terphenyls mußte daher in die methylierte Terphenyl-Reihe hineingegriffen werden.

Mit Magnesium umgesetztes *p*-Brom-toluol gibt bei der Reaktion mit *p*-Cyclohexyl-hexanon, nach dem Kochen des Reaktionsproduktes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Überdestillieren einen Vorlauf, dann bei  $170-200^{\circ}$  (1 mm) eine Hauptfraktion, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol die reine Dekahydroverbindung 16 in fast 60 % Ausbeute liefert. Schmp.  $108-110^{\circ}$ . Sdp.<sub>0.7</sub>  $165^{\circ}$ .

33.6 mg Sbst.: 110.2 mg  $\text{CO}_2$ , 31.2 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$ . Ber. C 89.76, H 10.23. Gef. C 89.45, H 10.43.

Wie bei 10, erhält man aus 16 nach der Absättigung der Doppelbindung mit Wasserstoff ein nur unvollständig krystallisierendes Produkt, das aus zwei Raum-Isomeren des methylierten Dodekahydro-terphenyls besteht. Sie lassen sich durch Krystallisation aus Alkohol voneinander trennen: das schwerer lösliche schmilzt bei  $82^{\circ}$ ,

31.6 mg Sbst.: 103.1 mg  $\text{CO}_2$ , 31.6 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ . Ber. C 89.06, H 10.94. Gef. C 88.98, H 11.14,

das leichter lösliche, das hier im Gegensatz zu 12 auch fest gefaßt werden konnte, bei  $36-38^{\circ}$ .

31.7 mg Sbst.: 103.3 mg  $\text{CO}_2$ , 31.0 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ . Ber. C 89.06, H 10.94. Gef. C 88.87, H 10.94.

Die Dehydrierung mit Selen führt 16 bei  $340-360^{\circ}$  in 4-Methyl-terphenyl über, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, ähnlich dem Terphenyl, bei  $206-208^{\circ}$  schmilzt, mit ihm aber eine Depression auf  $191-196^{\circ}$  gibt.

35.3 mg Sbst.: 120.6 mg  $\text{CO}_2$ , 20.5 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ . Ber. C 93.44, H 6.55. Gef. C 93.18, H 6.50.

Die Ausbeute an reiner Substanz, die sich auch aus Benzol und Eisessig gut umkrystallisieren läßt, beträgt 75 %. Mit CrO<sub>3</sub> (100 % Überschuß) in Eisessig läßt sie sich zur Terphenyl-4-carbonsäure oxydieren, die sich beim Erkalten krystallisiert abscheidet und nach passender Reinigung bei 305° schmilzt.

29.1 mg Sbst.: 88.7 mg CO<sub>2</sub>, 12.6 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.21, H 5.11. Gef. C 83.13, H 4.85.

Zur Bromierung, die in Trichlor-benzol-Lösung bei 140° durch tropfenweisen Brom-Zusatz erfolgt, verwendet man nur  $\frac{3}{4}$  Mol. Brom, da anderenfalls zu weitgehende Substitution stattfindet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand 2-mal aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 210°. Ausbeute 70 %.

0.1349 g Sbst.: 0.0774 g AgBr.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Br. Ber. Br 24.76. Gef. Br 24.41.

Erwärmt man das Bromid mit überschüssigem Diäthylamin auf dem Wasserbade, gießt in verd. HCl und saugt den Niederschlag ab, so erweist er sich als fast reines HCl- bzw. HBr-Salz der Base C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, denn mit Äther läßt sich ihm kaum etwas entziehen. Man löst in Pyridin und fällt mit Alkali, wobei sich die freie halogen-freie Base in farblosen Flocken rein abscheidet. Schmp. (nach vorherigem Sintern): 133°.

30.0 mg Sbst.: 1.05 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>N. Ber. N 4.44. Gef. N 4.03.

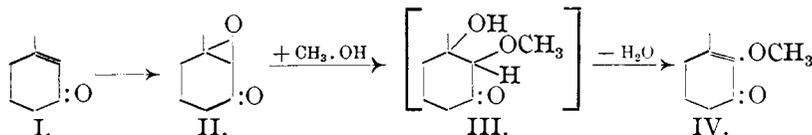
### 307. W. Treibs:

#### Zur Autoxydation $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone (VII. Mitteil.).

(Eingegangen am 28. August 1933.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde der Verlauf der Autoxydation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone im alkalisch-alkoholischen Medium an den Beispielen des Carvons und Piperitons untersucht, und festgestellt, daß diese Reaktion in folgenden Stufen verläuft: Anlagerung von molekularem Sauerstoff an das Keton, Abspaltung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aus dem Anlagerungsprodukt, Oxydation von unverändertem Keton zur Keto-oxydoverbindung durch dieses H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Umlagerung des Oxyds oder Anlagerung von Alkohol an die oxydische Bindung unter der katalytischen Wirkung des Alkalis. Die hierbei ausgearbeitete und erprobte Versuchsreihe wurde auf weitere ähnliche Ketone angewandt.

Das Oxyd C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (II) des 3-Methyl-cyclohexenons, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O (I), addierte unter dem Einfluß von Alkali Methylalkohol. Das unbeständige Anlagerungsprodukt (III) ging sogleich unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung in den ungesättigten Äther C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (IV) über. Aus dem Reaktionsprodukt der Autoxydation des Ketons (I) wurde der gleiche Körper herausgearbeitet.



<sup>1)</sup> B. 65, 1314 [1932], 66, 610 [1933].