

**64. Costin D. Nenitzescu und Dumitru Curcăneanu: Über Halogenwanderungen unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, III. Mitteil.**

[Aus d. Allgem. Chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 16. Januar 1937.)

Wie in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> gezeigt wurde, reagieren die  $\beta$ -gechlorten Ketone und Säuren mit Benzol und Aluminiumchlorid anomal, und zwar tritt das Phenyl-Radikal nicht an der Stelle, welche früher das Halogen eingenommen hatte, ein, sondern an einer von der Carbonyl- bzw. Carboxyl-Gruppe möglichst weit entfernten Stellung, bei mittelgroßen geraden Ketten an das Nachbaratom des endständigen Methyls. Dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, daß in den Molekülverbindungen, welche die gechlorten Ketone und Säuren mit Aluminiumchlorid eingehen, manche Bindungen so weit gelockert sind, daß ein Platzaustausch der Atome möglich wird. Die beiden elektronegativen Elemente, Sauerstoff und Halogen, stoßen sich dabei möglichst weit ab.

Es zeigte sich später<sup>2)</sup>, daß das Sauerstoffatom nicht doppelt gebunden zu sein braucht, wie in den oben erwähnten Beispielen, sondern daß es, auch wenn es als Äther gebunden ist, dieselbe abstoßende Wirkung auf das Halogen ausübt. Deshalb lag die Vermutung nahe, daß sich auch andere elektronegative Elemente ähnlich abstoßen würden. Wir untersuchten daher in vorliegender Arbeit den Fall zweier benachbarter Halogenatome.

Zu diesem Zwecke wurden 1.2-Dichlor- und 1.2-Dibrom-cyclohexan mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert, eine Umsetzung, welche schon vor längerer Zeit von Kursanow<sup>3)</sup> untersucht worden ist. Dieser Autor hat als einziges Reaktionsprodukt einen bei 169° bis 170° schmelzenden Körper beschrieben, dem er die Struktur des 1.2-Diphenyl-cyclohexans zuschrieb.

Bei der Wiederholung des Versuchs fanden wir außer diesem Körper noch ein flüssiges isomeres Diphenyl-cyclohexan und einen niedriger siedenden Kohlenwasserstoff, der als Cyclohexyl-benzol identifiziert wurde.

Das feste Diphenyl-cyclohexan ergab bei der Dehydrierung mit Selen, welche sehr glatt verlief, Terphenyl; es ist also 1.4-Diphenyl-cyclohexan<sup>4)</sup>. Das flüssige Diphenyl-cyclohexan, das in etwa doppelter Menge entsteht wie das feste, ist das 1.3-Isomere, denn es gab bei der Selen-Dehydrierung das *m*-Diphenyl-benzol, welches in Einklang mit Angaben der Literatur<sup>5)</sup> bei 87° schmilzt. Diese Methode dürfte auch präparativ die einfachste für die Darstellung der beiden Körper sein.

Die Umsetzung der Cyclohexenyl-halogenide mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft auf folgendem Wege:

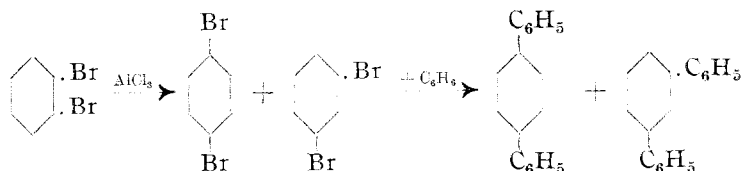
<sup>1)</sup> C. Nenitzescu u. I. Gavat, A. **519**, 260 [1935].

<sup>2)</sup> C. Nenitzescu u. V. Prsemetski, B. **69**, 2706 [1936].

<sup>3)</sup> A. **318**, 316 [1901].

<sup>4)</sup> Das von Thorpe u. Wood (Journ. chem. Soc. London **1913**, 1573) beschriebene flüssige, 1.4-Diphenyl-cyclohexan, das durch tiefgreifende Zersetzung der Phenylglutaconsäure entsteht, kann die angenommene Struktur nicht besitzen, sondern dürfte eher ein Diphenylmethyl-cyclopentan sein.

<sup>5)</sup> Schultz, A. **174**, 233 [1874]; **203**, 129 [1880]; Wardner u. Lowy, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2510 [1932].

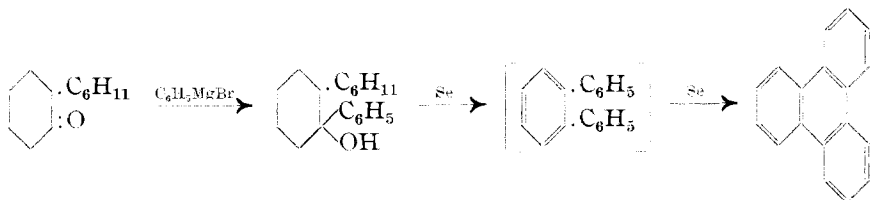


Die Wanderung des Halogens findet also hier nicht quantitativ bis in die weitmöglichst entfernte Stellung statt wie bei den früher beschriebenen Fällen mit Sauerstoff, sondern sie erfolgt zu einem großen Teil auch in die 1.3-Stellung. Die abstoßende Wirkung der Halogene scheint also geringer zu sein als die des Sauerstoffs.

Die Entstehung des Cyclohexyl-benzols ist einem durch Aluminiumchlorid bewirkten Reduktionsvorgang zu verdanken, wie früher öfters beobachtet wurde<sup>6)</sup>.

Merkwürdigerweise bildet sich bei dieser Kondensation kein 1.2-Diphenyl-cyclohexan, denn das bei der Dehydrierung des flüssigen Diphenyl-cyclohexans erhaltene *m*-Diphenyl-benzol war recht einheitlich.

Gegen die Entstehung des 1.2-Diphenyl-cyclohexans in der genannten Reaktion spricht auch der Versuch zur Synthese des 1.2-Diphenyl-benzols, ausgehend vom 1-Cyclohexyl-cyclohexanon<sup>7)</sup>. Es wurde folgender Weg eingeschlagen:



Der erste Teil der Synthese erfolgte glatt, und wir erhielten den tertiären Alkohol als schön kristallisierten Körper. Bei der Dehydrierung mit Selen ergab er aber mit guter Ausbeute statt des erwarteten 1.2-Diphenyl-benzols sein Dehydrierungsprodukt, das Triphenylen.

Wäre 1.2-Diphenyl-cyclohexan unter den Reaktionsprodukten des Dibrom- bzw. Dichlor-cyclohexans mit Benzol vorhanden gewesen, so hätte Triphenylen unter den Dehydrierungsprodukten dieser Körper gefunden werden müssen.

Die Ringschließungsmethode mittels Selen ist auch in anderen Fällen anwendbar, worüber wir demnächst berichten werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.3- und 1.4-Diphenyl-cyclohexan.

Das nötige 1.2-Dibrom-cyclohexan wurde aus Cyclohexen und Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei 0° erhalten. Sdp.<sub>17</sub> 102—104°. Das auf ähnlichem Wege in Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Dichlor-cyclohexan hat den Sdp.<sub>12</sub> 66—69°.

<sup>6)</sup> z. B. Nenitzescu u. Isacescu, B. **67**, 1391 [1934].

<sup>7)</sup> Wallach, A. **381**, 102 [1911].

In eine gut gerührte Mischung von 9 g (0.3 Mol.) Aluminiumchlorid in 320 g (20 Mol.) Benzol von 40—50° wurden 50 g Dibrom-cyclohexan eingetropft. Nach dem Aufhören der HBr-Entwicklung wurde mit Wasser zerlegt und das Benzol mit eingetauchtem Thermometer bis etwa 110° abdestilliert. Der Rückstand schied beim Abkühlen mit Eis und Salz reichlich 1.4-Diphenyl-cyclohexan ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 170° schmolz.

Das Filtrat vom 1.4-Diphenyl-cyclohexan ergab nach 2-maliger Destillation folgende Fraktionen: 1) Sdp.<sub>14</sub> 113—119°, 3 g, 2) Sdp.<sub>17</sub> 196—198°, 7 g, 3) Sdp.<sub>16</sub> 203—205°, 5 g. Letztere Fraktion erstarrte sofort und bestand zum größten Teil aus dem oben erwähnten 1.4-Diphenyl-cyclohexan vom Schmp. 170°.

Die gereinigten Krystalle wurden mit Selen in offenem Gefäß mit eingetauchtem Thermometer bei 320—350° bis zum Aufhören der Selenwasserstoff-Entwicklung erwärmt, was etwa 2 Stdn. dauerte. Es entstand Terphenyl, Schmp. 210° aus Benzol.

Frakt. 1) wurde mit Selen im Einschmelzrohr erhitzt und ergab Diphenyl vom Schmp. 71°. Sie bestand also aus Cyclohexyl-benzol.

Frakt. 2) ( $d_4^{20}$  1.0022) ist 1.3-Diphenyl-cyclohexan.

0.1059 g Sbst.: 0.3536 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.52, H 8.48. Gef. C 91.07, H 8.38.

Der Körper wurde wie sein Isomeres mit Selen behandelt und ergab 1.3-Diphenyl-benzol, Schmp. 87°.

Die Kondensation des 1.2-Dichlor-cyclohexans mit Benzol verlief ähnlich wie beim Dibrom-Derivat.

#### 1-Phenyl-2-cyclohexyl-cyclohexanol-(1).

Das als Ausgangsmaterial verwendete 1-Cyclohexyl-cyclohexanon-(2) wurde aus Cyclohexylyden-cyclohexanon durch Hydrierung mittels Pd-Kohle in Methanol-Lösung erhalten; Sdp.<sub>12</sub> 132—134°.

Zu einer Lösung von 22 g dieses Körpers wurde eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid, dargestellt aus 26 g Brom-benzol, 5 g Magnesium und 100 ccm Äther, bei —8° langsam zugegeben. Nach 12-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur und kurzem Erwärmen auf 40—50° wurde, wie üblich, mit verd. Essigsäure aufgearbeitet. Der Alkohol vom Sdp.<sub>26</sub> 208—212° erstarrte nach der Destillation und schmolz nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 70—72°. Ausb. 11 g.

0.1050 g Sbst.: 0.3197 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 83.62, H 10.15. Gef. C 83.06, H 10.53.

#### Triphenylen.

Die Dehydrierung des tertiären Alkohols mit Selen konnte im offenen Gefäß nicht zu Ende geführt werden. Der Körper wurde deshalb so lange, bis das meiste Wasser entwichen war und die Selenwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hatte, im offenen Rohr und dann noch 5—6 Stdn. im geschlossenen auf etwa 330° erwärmt. Nach dem Öffnen des Rohrs fanden sich darin mit Öl durchsetzte Nadeln, die, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 196—197° des Triphenylens zeigten.

3.062 mg Sbst.: 10.699 mg CO<sub>2</sub>, 1.501 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.74, H 5.26. Gef. C 95.24, H 5.48.