

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen
Hochschule Breslau

Polymorphie des 1,3,5-Tricyclohexylbenzols. Dihydroterphenyl

Von **Walter Hückel** und **Joachim Datow**

(Eingegangen am 14. März 1941)

Bei der Darstellung von Terphenyl nach dem von Hückel und Bretschneider¹⁾ abgeänderten Verfahren von v. Braun²⁾ wurde unter den Kondensationsprodukten des Cyclohexylbenzols mit Cyclohexylchlorid neben dem p-Dicyclohexylbenzol eine in Benzol schwer lösliche Verbindung erhalten, die durch ihr eigenartiges Verhalten beim Schmelzen auffiel. Sie erwies sich als das kürzlich von B. B. Corson und W. N. Ipatieff³⁾ beschriebene 1,3,5-Tricyclohexylbenzol, das diese Forscher bei der durch Aluminiumchlorid katalysierten Reaktion zwischen Benzol und Cyclohexan erhalten haben. Bei der Reaktion zwischen Cyclobenzylbenzol und Cyclohexylchlorid beobachtete es zuerst J. Datow, als er für die Kondensation in Schwefelkohlenstofflösung Aluminiumchlorid verwendete, das kurze Zeit an der Luft gelegen hatte. Mit solchem Aluminiumchlorid kommt die Reaktion rascher in Gang als mit frisch sublimiertem, ohne daß dadurch die Ausbeute an p-Dicyclohexylbenzol nennenswert beeinträchtigt wird. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte findet sich das 1,3,5-Tricyclohexylbenzol in der höheren, zwischen 230 und 250° unter 18 mm übergelassenen Fraktion, die zunächst als zähe Masse erstarrt, durch Anreiben mit Benzol oder Aceton aber sehr leicht zum Krystallisieren zu bringen ist. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz hat einen Sdp.₁₅ 260°.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 540, 180 (1939).

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1180 (1927).

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 59, 646 (1937).

Der Schmelzpunkt der Krystalle hängt sehr stark vom Lösungsmittel ab, aus dem sie umkrystallisiert werden. Corson und Ipatieff bemerken, daß der Schmp. 68° erst nach dem Erwärmen i. V. scharf wird; beim Umkrystallisieren aus Aceton wurden zunächst niedrigere Schmelzpunkte beobachtet.

Den Schmelzpunktsanomalien wurde nachgegangen.

Bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel wurden folgende ungefähre Schmelzpunkte festgestellt:

Äther	68°	Alkohol	68°	Isoamyl-	
Aceton	$55-60^{\circ}$	Tetrachlorkohlenstoff	$80-84^{\circ}$	alkohol	68°
Chloroform	50°	Benzol	$80-83^{\circ}$	Essigsäure-	
Essigester	70°	Cyclohexan	$80-87^{\circ}$	anhydrid	65°
		Toluol	68°		
		Eisessig	68°		

Hierzu sind im einzelnen noch folgende Einzelbeobachtungen gemacht worden.

Aus Aceton kommen Rhomben vom Schmp. $58-65^{\circ}$ heraus, die nach einiger Zeit trübe werden, wobei sich gleichzeitig der Schmelzpunkt erhöht. Ebenfalls Rhomben, aber von höherem Schmelzpunkt, beobachtet man beim Umkrystallisieren aus Benzol, bald $78-82^{\circ}$, bald $80-83^{\circ}$, und aus Dioxan, Schmp. $95-100^{\circ}$. Die aus Benzol herausgekommenen Krystalle lassen unter dem Mikroskop besonders schöne, den Spaltrhomboedern des Kalkspats gleichende Rhomboeder erkennen. Aus Dioxan kommt schon bei Temperaturen oberhalb 88° die Substanz krystallin heraus; in diesem Falle erhält man körnige Krystalle, die sich unter dem Mikroskop wie beim Krystallisat aus Benzol größtenteils als doppelbrechende Rauten erweisen; der Schmelzpunkt kann beim Krystallisieren aus Dioxan bis auf $120-127^{\circ}$ getrieben werden, wenn man langsam bei etwa 80° auskrystallisieren läßt. Beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator während 3 Tagen ging er auf $90-110^{\circ}$ zurück, ohne daß die Krystalle dabei merklich an Gewicht verloren (Gewichtsverlust etwa 1%).

Aus Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol sowie aus Eisessig oder Dimethylsulfat erhält man einigermaßen scharf bei 67° schmelzende Nadeln mit gerader Auslöschung. Legt man die Rhomben bildenden Krystalle aus Aceton, Benzol oder Dioxan unter Alkohol, so wandeln sie sich in die Nadeln um. Unter Aceton, Benzol und Dioxan werden die Nadeln trübe. Durch

Sublimation entstehen ebenfalls Nadeln, die bei 68—69° schmelzen. Aus der Schmelze krystallisiert zunächst immer die Form vom Schmp. 68°.

Die Untersuchung der Krystallisate unter dem Polarisationsmikroskop ergibt, daß die bei 68° schmelzenden Nadeln einheitlich sind, da sie durchweg gerade Auslöschung zeigen. Dagegen sind die aus Dioxan erhaltenen Krystallisate uneinheitlich; die Krystalle löschen größtenteils schief aus, doch sind einzelne Krystallblöcke von gerader Auslöschung darunter.

Die aus Benzol erhaltenen Rhomboeder zeigen schiefe Auslöschung.

Die Gegenwart der einen Form wirkt offensichtlich nicht als Keim bei der Umwandlung, wie etwa bei den polymorphen cis-Zimtsäuren. Es kann sogar unter Umständen die höher schmelzende Form beim einmaligen Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln, aus denen normalerweise die niedrig schmelzende herauskommt, erhalten bleiben. So zeigte ein erst dreimal aus Dioxan erhaltenes Krystallisat vom Schmp. 90—120° nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichen Schmelzpunkt, der erst nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 68° zurückging; ähnliche Beobachtungen macht beim Umkrystallisieren der aus Dioxan erhaltenen Krystalle aus Cyclohexan.

Die hochschmelzenden Krystalle geben ein kleineres Molekulargewicht bei der kryoskopischen Bestimmung in Cyclohexan als die bei 68° schmelzenden Nadeln. Für die ersteren liegt der gefundene Wert meist um rund 300, also unter dem theoretischen 324,3, für die letzteren mit rund 350 darüber. Corson und Ipatieff geben für ihre bei 68° schmelzende Substanz ebenfalls das Molegewicht zu 350 an, freilich ohne zu erwähnen, in welchem Lösungsmittel es bestimmt worden ist.

Die Beobachtungen über die unterschiedlichen Molekulargewichte sind wiederholt an Präparaten verschiedener Bereitung und mit verschiedener Vorbehandlung gemacht worden. Als Ursache ist die Gegenwart von etwas Lösungsmittel anzunehmen, wie sich zumal aus der Analyse der aus Dioxan erhaltenen Krystalle ergibt, für die sich die gefundenen Werte von C und H nicht zu 100% ergänzen.

Kryoskopische Bestimmungen in Dioxan erscheinen wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in kaltem Dioxan unzuverlässig; es ergab sich daraus ein nicht ganz doppelt so hohes Molekulargewicht wie das theoretische. Ebullioskopische Bestimmungen in Dioxan gaben stark, zwischen 544 und 670, schwankende Werte, die bis an das Doppelte des theoretischen Molelgewichts heranreichen.

Analyse eines bei 68° schmelzenden, aus Äthylalkohol krystallisierten Präparates (I):

5,064 mg Subst.: 16,455 mg CO₂, 5,022 mg H₂O.

Aus Amylalkohol krystallisiertes Präparat, Schmp. 67° (II):

4,062 mg Subst.: 14,846 mg CO₂, 4,466 mg H₂O.

Ber. C 88,81 H 11,19

Gef. „ 88,62, 89,10 „ 11,10, 10,85

Molegewichte der bei 68° schmelzenden Form in Cyclohexan

1. Sublimierte Nadeln

	C ₆ H ₁₂ (g)	Subst. (g)	Δ in °	Mol.-Gew.
Präparat I, Schmp. 64---67°	15,380	0,0980	0,361	353
		0,1906	0,714	348
Präparat II, Schmp. 67°	15,704	0,140	0,495	360
		0,257	0,900	364
Präparat III, Schmp. 68° mehrfach sublimiert	15,234	0,1238	0,460	352
		0,2317	0,865	351

2. Nadeln aus Alkohol

I. Exsiccator trocken	15,666	0,1519	0,570	344
		0,2305	0,853	350
II. ¹⁾ Nadeln aus Äthylalkohol, bei 56° i. V. 2 Stunden getrocknet	17,173	0,1384	0,463	352
		0,2986	1,019	345
III. ¹⁾ Nadeln aus Äthylalkohol, bei 56° i. V. 5 Stunden getrocknet	17,000	0,1402	0,480	347

Das Molegewicht ist also zweifellos etwas höher als das theoretische 324.

Molegewichte der unscharf um 100° schmelzenden Form
(exsiccator trocken)

	C ₆ H ₁₂ (g)	Subst. (g)	Δ in °	Mol.-Gew.
Präparat I, 1-mal aus Dioxan	15,171	0,123	0,535	303
		0,229	1,005	300
Präparat II, 3-mal aus Dioxan, Schmp. 98—115°	15,547	0,1055	0,459	296
		0,2523	1,119	291
Präparat III = Präp. II, noch 1-mal aus Äthanol, Schmp. 90—120°	15,542	0,1026	0,470	281
		0,1940	0,907	275

¹⁾ Messungen von Dr. Edmund Simmersbach.

Molgewichte der bei 120—127° schmelzenden Form¹⁾ nach verschiedener Vorbehandlung

	C_6H_{12} (g)	Subst. (g)	d in °	Mol.-Gew.
1. Gefiederte Krystalle aus Dioxan, exsiccator trocken, nach 5 Std.	15,66	0,2326	1,000	301
2. Krystalle aus Dioxan, 14 Std. bei 56° i. V. in der Pistole getrocknet	15,66	0,2610	1,039	324
3. Die bei 68° schmelzende Form, mit Dioxan übergossen, Nadeln zerfallen zu weißem Pulver, ohne zu lösen wurde abfiltriert, bei 56° vakuumtrocken	11,342	0,1351	0,762	316
In Dioxan kryoskopisch ¹⁾				
5 Std. bei 56° i. V. i. d. Pistole	20,834	0,0654	0,030	523
Ebullioskopisch in Apparat von Rieche				
5 Std. bei 56° i. V. i. d. Pistole	4,194	0,0764	0,087	670
	4,194	0,1570	0,190	610

Im Apparat von Swiętosławski lagen die Werte näher beisammen zwischen 544 und 575.

Dihydroterphenyl

Da die Konstitution des Dihydroterphenyls, das durch Einwirkung von Natrium auf Terphenyl in flüssigem Ammoniak entsteht, noch nicht feststeht und außerdem der als Nebenprodukt auftretende, dem Terphenyl isomere Kohlenwasserstoff noch gänzlich unerforscht war, sollten die früher von Bretschneider²⁾ angestellten Versuche weitergeführt werden. Auch jetzt konnte, da die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden mußte, keine Klärung der Verhältnisse erreicht werden; da vorläufig keine Möglichkeit zur Fortführung der Versuche besteht, sei ihr Ergebnis in Kürze mitgeteilt.

Die wichtigsten Beobachtungen sind folgende. Aus der Molekularrefraktion des Dihydroterphenyls ergibt sich, daß das Dihydroterphenyl ein konjugiertes System enthält. Dennoch kann es auffallenderweise durch Natrium in flüssigem Ammoniak nicht weiter hydriert werden, sondern wird bei der Aufarbeitung unverändert zurückerhalten, obwohl, wie die Farberscheinungen erkennen lassen, zweifellos eine Einwirkung des Natriums

¹⁾ Messungen von Dr. Edmund Simmersbach.

²⁾ A. a. O.

auf den Kohlenwasserstoff stattgefunden hat, denn je nach der Temperatur treten intensive grüne, violette und rote Farbtöne auf. Beim Erhitzen über 350° spaltet das Dihydroterphenyl 1 Mol Wasserstoff ab und geht ohne Bildung von Nebenprodukten in Terphenyl über.

Zur Darstellung des Dihydroterphenyls

Nach der Arbeitsvorschrift von Bretschneider kommen auf 12,5 g Terphenyl 4,8 g Natrium zur Anwendung, das ist fast das Doppelte der theoretischen Menge. Es wurde jetzt der Einfluß der Natriummenge auf die Ausbeute an Dihydroterphenyl und dem bei 152° schmelzenden Kohlenwasserstoff systematisch untersucht.

12,5 g Terphenyl mit 2,5 g Natrium gaben nur 5,5 g Dihydroterphenyl; rund die Hälfte Terphenyl wurde unverändert zurückerhalten.

12,5 g Terphenyl mit 4,8 g Natrium gaben 9 g Dihydroterphenyl, 0,5 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152° und etwas unverändertes Terphenyl.

12,5 g Terphenyl mit 6,9 g Natrium gaben 10 g Dihydroterphenyl, 1 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152° ; fast kein Terphenyl mehr.

Die Trennung der Kohlenwasserstoffe geschah wie folgt: das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert; aus dem Äther fiel der größte Teil des Terphenyls aus. Beim Einengen erschien dann zunächst der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152° . Wenn keine einigermaßen reine Krystalle vom Schmp. 152° mehr herauskamen, wurde der Äther verjagt und der Rückstand mit Cyclohexan aufgenommen. Dihydroterphenyl geht in Lösung, etwas Terphenyl bleibt ungelöst.

Dihydroterphenyl, Schmp. 70° . Molrefraktion bei 80°

$$d_4^{80} = 1,020, \quad n_a = 1,59159, \quad n_{H_0} = 1,59943, \quad n_{\beta} = 1,61742$$

	M_a	M_b	M_{β}
Gef.	76,92	77,75	79,62
Ber.	74,38	74,99	76,32
EM	+2,54	+2,76	+3,30

Dihydroterphenyl gibt mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung, gleichzeitig entweicht Schwefeldioxyd. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt Terphenyl aus.

0,71 g Dihydroterphenyl wurden im Kohlendioxidstrom auf 350° erhitzt. Aus der Schmelze stiegen Gasblasen auf. Erhalten wurden 47 ccm H₂ = 60% d. Th. Etwas Dihydroterphenyl hatte sich durch Sublimation der Umsetzung entzogen.

Dihydroterphenyl gibt mit Tetranitromethan eine intensive Gelbfärbung. Brom in Chloroformlösung wird jedoch nicht entfärbt. Dagegen reagiert in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Chlor. Es entsteht eine chlorhaltige Verbindung, die mehrmals aus Methanol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt blieb unscharf bei 135—142°. Die Analyse stimmt mit Ausnahme des Kohlenstoffgehaltes auf ein Dichlordihydrodiphenyl:

4,313, 5,200 mg Subst.: 10,858, 13,100 mg CO₂, 1,786, 2,106 mg H₂O
 -- 25,661 mg Subst.: 24,715 mg AgCl.

C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂	Ber. C 71,66	H 4,70	Cl 23,64
	Gef. „ 68,66, 68,71	„ 4,63, 4,53	„ 23,85

Mit Tetranitromethan ganz schwache Gelbfärbung.

Der bei 152° schmelzende Kohlenwasserstoff gibt mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung, ebenso wie Terphenyl.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Rosafärbung, beim Erwärmen entsteht eine rote Lösung, aus der beim Erkalten ein roter, krystalliner Niederschlag ausfällt. Beim Verdünnen mit Wasser tritt vollständige Lösung mit bräunlicher Farbe ein; es scheint also eine lösliche Sulfonsäure entstanden zu sein. Terphenyl färbt sich mit konz. Schwefelsäure nicht.

Unter der Analysenquarzlampe fluoresciert der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 152° nur schwach, während Terphenyl stark blau fluoresciert. Dihydroterphenyl fluoresciert nur schwach; 4-Cyclohexyldiphenyl gar nicht; letzteres gibt mit Tetranitromethan eine intensive Gelbfärbung.