

Über die Synthese von substituierten Terphenylen*.

Von

F. Langer und F. Wessely.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Juli 1955.)

Es wird die Synthese von vier der sechs möglichen isomeren im zentralen Phenylkern durch drei Methylgruppen substituier-ten Terphenylen beschrieben.

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurde berichtet, daß bei der Einwirkung von Lithiumphenyl im Überschuß auf 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat eine Verbindung der Formel $C_{21}H_{22}O$ entsteht, die bei der leicht eintretenden Dehydratisierung einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{21}H_{20}$ liefert. Da die Konstitution dieser Verbindung für die Aufklärung des Mechanismus der obigen Reaktion sehr wesentlich war, haben wir uns eingehender mit ihr befassen müssen.

Nach der Formel konnte es sich um ein Trimethyl-terphenyl handeln, in welchem die drei Methylgruppen am zentralen Phenylkern sitzen. Je nach der Stellung der Methylgruppen zueinander gibt es von einem p-Terphenyl ein isomeres Trimethylderivat, von einem m-Terphenyl drei, von einem o-Terphenyl zwei Isomere.

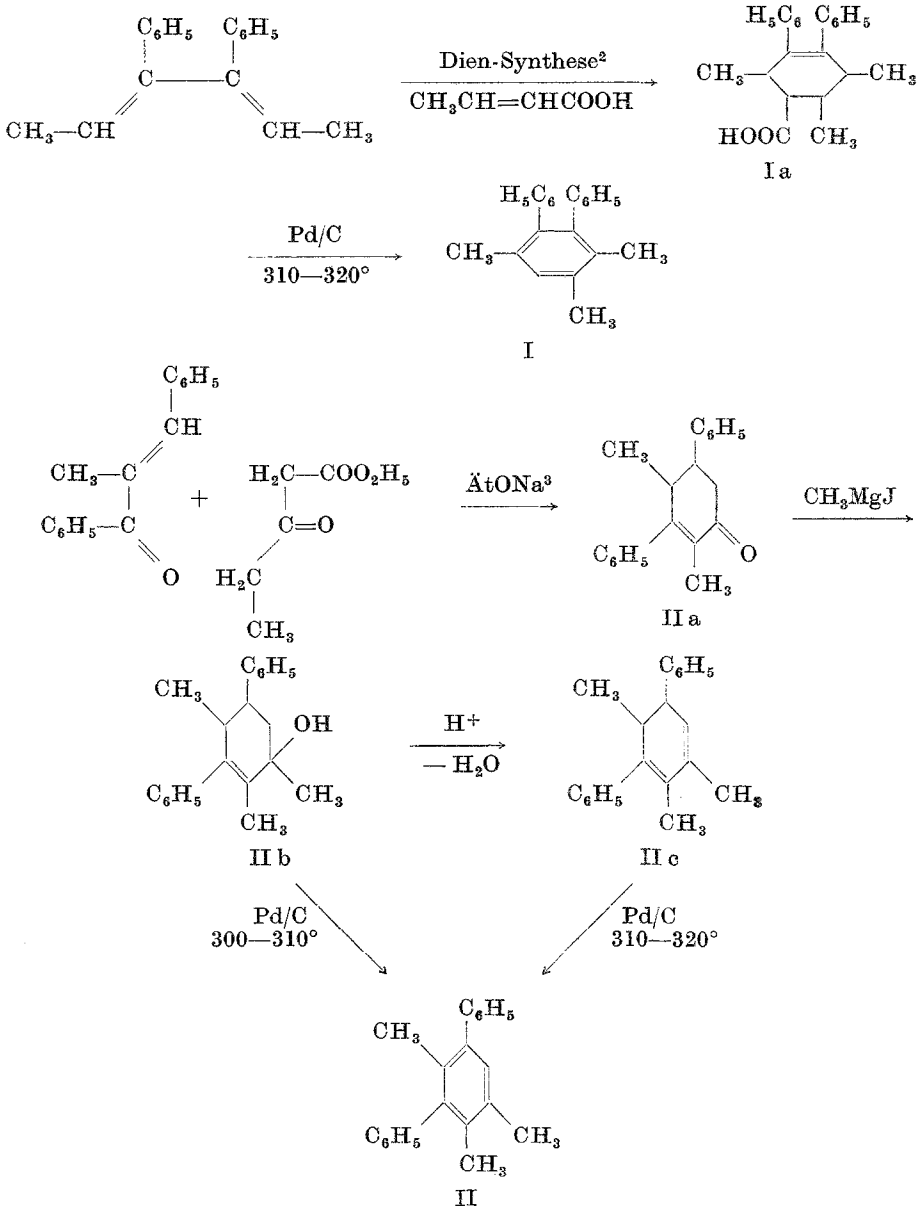
Wir versuchten zunächst, durch Abbaureaktionen in die Konstitution des obigen Kohlenwasserstoffes einzudringen, hatten aber dabei trotz vieler aufgewendeter Mühe keinen Erfolg, so daß wir zu synthetischen Versuchen übergehen mußten.

Im ganzen haben wir vier einheitliche Trimethyl-terphenyle dargestellt, die den Formeln $C_{21}H_{20}$ entsprechen und die Konstitutionen eines 1,2,4-Trimethyl-5,6-diphenyl-benzols (I), eines 1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-benzols (II), eines 1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzols (III) und eines 1,2,4-Trimethyl-3,6-diphenyl-benzols (IV) besitzen.

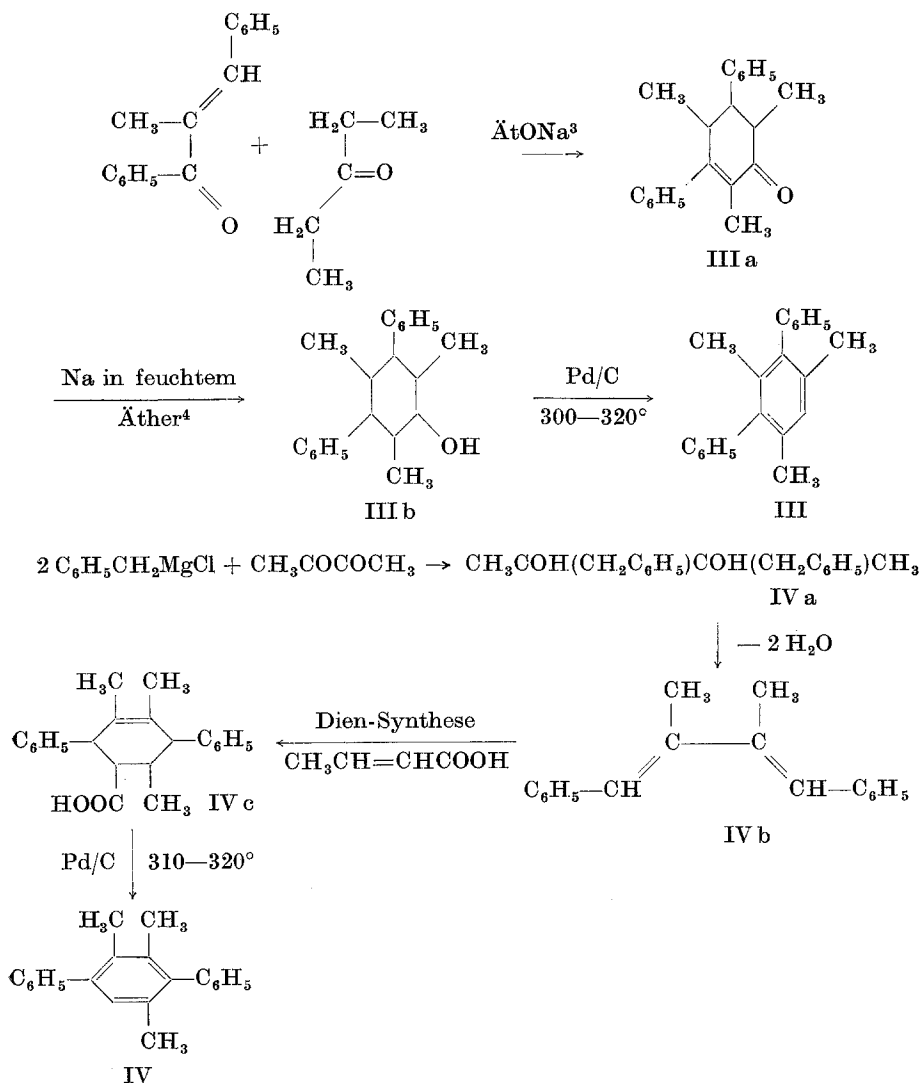
* Das ausführlichere Versuchsmaterial findet sich in der Dissertation von F. Langer, Wien (1955).

¹ F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilcsek, Mh. Chem. 86, 831 (1955).

Die Verbindungen wurden entsprechend den unten angegebenen Formelschemata dargestellt. Über die IR- und UV-Absorptionsspektren der synthetischen Verbindungen wird gesondert berichtet werden.



² Vgl. dazu *O. Diels* und *K. Alder*, Ann. Chem. **470**, 91 (1929); Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2081 (1929).



Experimenteller Teil.

1,2,4-Trimethyl-5,6-diphenylbenzol (I).

2,5,6-Trimethyl-3,4-diphenyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure (Ia): 2 g 3,4-Diphenylhexadien-(2,4) (0,0085 Mole)³ haben wir mit 8 g Crotonsäure (0,093 Mole) 3 Stdn. in einem zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Zur Entfernung sehr geringer Mengen von Neutralteilen lösten wir das braun ver-

³ Vgl. dazu E. Knoevenagel, Ann. Chem. 281, 65 (1894); A. Downes, N. Gill und F. Lions, Australian J. Sci. 10, 147 (1948).

⁴ Vgl. dazu A. Skita, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1802 (1920).

⁵ W. Hausmann und W. Smith, J. Chem. Soc. London 1949, 1030.

färbte Reaktionsgemisch in 1 n NaOH und schüttelten mit Äther aus. Die wäbr. Phase wurde mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 12 mm und 130° von der Hauptmenge der überschüssigen Crotonsäure befreit und danach bei 0,005 Torr der Destillation unterworfen. Dabei erhielten wir in einer Ausbeute von 90 bis 95% d. Th. einen bei 190 bis 200° Badtemp. übergehenden Stoff, der teilweise glasig erstarrt, teils kristallisiert war. Mehrmaliges Umlösen dieses Rohproduktes aus Petroläther-Äther lieferte Ia vom Schmp. 188 bis 189° (Sintern ab 185°).

$C_{22}H_{24}O_2$. Ber. C 82,46, H 7,55, Äquiv.-Gew. 320.
Gef. C 82,78, H 7,46, Äquiv.-Gew. 326.

Methylester von Ia: Durch Umsetzung von in MeOH gelöstem Ia mit einer äther. Diazomethanlösung und Destillation des Ätherrückstandes bei 0,01 mm und 125 bis 130° Badtemp. Aus dem erhaltenen zähen, farblosen Öl erhielt man Kristalle vom Schmp. 105 bis 107° (Petroläther).

$C_{23}H_{26}O_2$. Ber. C 82,59, H 7,84. Gef. C 82,63, H 7,98.

1,2,4-Trimethyl-5,6-diphenyl-benzol (I): 0,6 g Ia erhitzen wir mit 0,15 g 10%iger Pd-Kohle langsam auf 310 bis 320° und beließen etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei dieser Temperatur. Die erkaltete Reaktionsmasse nahmen wir in Äther auf, filtierten vom Katalysator ab und entzogen der äther. Lösung mit verd. NaOH die sauren Anteile, die aber nur in sehr geringer Menge vorhanden waren. Wir konnten nach dem Verdampfen des Lösungsmittels I in einer Rohausbeute von 85% d. Th. kristallisiert erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus MeOH und Sublimation bei 100 bis 105° und 0,005 Torr. Reines I bildet derbe, harte Kristalle vom Schmp. 111 bis 112° ; es ist schwer löslich in kaltem MeOH und ÄtOH, gut löslich in Benzol, Äther, Petroläther und Eisessig.

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92,60, H 7,40. Gef. C 92,66, H 7,47.

Durch Zutropfen von 1,5 Molen Brom zu einer Lösung von I (1 Mol) in möglichst wenig Eisessig bei Zimmertemp., Einrühren in Wasser, Filtrieren, Waschen mit Wasser und Umlösen aus MeOH, erhielten wir in fast quantitativer Ausbeute ein *Monobromprodukt* vom Schmp. 136 bis 137° . Die in feinen, weißen Nadeln kristallisierende Substanz ist wahrscheinlich das 2,5,6-Trimethyl-3,4-diphenyl-brombenzol.

$C_{21}H_{19}Br$. Ber. Br 22,8. Gef. Br 22,83.

1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-benzol (II).

2,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on (IIa): Zu einer Mischung von 1,11 g α -Benzalpropiophenon (0,005 Mole)⁶ und 0,72 g Propionyl-essigsäureäthylester (0,005 Mole) gaben wir die Lösung von 0,09 g Natrium (etwa 0,004 Mole) in 2 ml absol. ÄtOH und erhitzen unter Rückfluß 6 Stdn. auf dem kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen setzten wir verd. H_2SO_4 in geringem Überschuß zu und schüttelten mehrmals mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen hinterließen nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels ein orange gefärbtes Öl, das wir bei 0,08 Torr destillierten. Dabei erhielten wir bei einer Badtemp. von 130 bis 140° ein farbloses Öl, zwischen 170 und 190° eine glasig erstarrende Fraktion.

⁶ R. D. Abell, J. Chem. Soc. London 79, 928 (1901).

Letztere lieferte nach dem Umlösen aus Petroläther IIa vom Schmp. 132 bis 132,5°. Ausbeute 20% d. Th.

$C_{20}H_{20}O$. Ber. C 86,92, H 7,29. Gef. C 86,77, H 7,29.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von IIa: Orange gefärbte Nadeln, aus ÄtOH. Schmp. 239 bis 240°.

$C_{26}H_{24}N_4O_4$. Ber. N 12,27. Gef. N 12,35.

1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-cyclohexen-(2)-ol (IIb): 0,5 g IIa (0,0018 Mole) lösten wir in 20 ml absol. Äther und ließen unter Rühren die aus 1 g Methyljodid (0,007 Mole) bereitete Lösung von CH_3MgJ in 20 ml absol. Äther in 10 Min. zutropfen, wobei sich ein schmutziggelber Niederschlag bildete. Danach erhitzen wir noch 90 Min. unter Rückfluß und zersetzten mit gesättigter NH_4Cl -Lösung unter Eiskühlung. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene zähe Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Das bei einer Badtemp. von 120 bis 125° übergehende, glasig erstarrende Öl (Ausbeute 98% d. Th.) löste sich leicht in warmem Petroläther. Beim Abkühlen der Lösung fiel IIb in Form weißer, kleiner Spieße aus. Schmp. 110 bis 111°. Die bei der Schmelzpunktsbestimmung beobachteten Erscheinungen deuten auf Polymorphie hin.

$C_{21}H_{24}O$. Ber. C 86,25, H 8,27. Gef. C 86,00, H 8,20.

IIb nahm bei der *Hydrierung* mit 10%iger Pd-Kohle in Alkohol die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge auf.

1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-benzol (II): Die Dehydratisierung und Dehydrierung von IIb erreichten wir durch 2stünd. Erhitzen von 0,27 g dieser Verbindung mit 0,13 g 10%iger Pd-Kohle auf 300 bis 310°. Das erkaltete Reaktionsgemisch lieferte nach der üblichen Aufarbeitung einen öligen Rückstand, der bei 0,04 Torr destilliert wurde. Bei einer Badtemp. von 140 bis 145° ging nach einem mengenmäßig sehr geringen, leichter flüchtigen Vorlauf ein zähes Öl in einer Ausbeute von 74% d. Th. über, das nach dem Anreiben mit Essigsäure im Verlaufe von einigen Tagen vollständig kristallisierte. Durch Umlösen aus MeOH erhielten wir II in Form kleiner Stäbchen, die einen Schmp. von 74 bis 75° zeigten. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von MeOH und ÄtOH schon in der Kälte gut löslich und bildet unter denselben Bedingungen wie I ein Monobromderivat vom Schmp. 163,5 bis 164,5° (Nadeln aus ÄtOH).

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92,60, H 7,40. Gef. C 92,45, H 7,53.

$C_{21}H_{19}Br$. Ber. Br 22,8. Gef. Br 23,28.

Die Überführung von IIb in II gelang uns auch auf folgendem Wege: Durch die von Säuren beschleunigte Wasserabspaltung aus IIb konnten wir IIc darstellen, indem wir einer methanol. Lösung von IIb einen Tropfen konz. HCl zusetzten und 5 Min. unter Rückfluß erhitzen. Nach dem Abdampfen des Methanols destillierten wir den Rückstand bei 0,01 Torr und erhielten bei einer Badtemp. von 100 bis 105° IIc als stark lichtbrechendes Öl in einer Ausbeute von 80% d. Th. Nach mehreren Tagen trat vollständige Polymerisation ein.

$C_{21}H_{22}$. Ber. C 91,92, H 8,08. Gef. C 91,96, H 8,30.

Bei einer Hydrierung von IIc in Eisessig mit 10%iger Pd-kohle wurde eine Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff beobachtet.

Durch Dehydrierung mit einem 10%igen Pd-Kohle-Katalysator bei 300 bis 320° während einer Stunde konnten wir auch IIc in II überführen.

1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzol (III).

2,4,6-Trimethyl-3,5-diphenyl-cyclohexen-(2)-on (IIIa): Wir versetzten ein Gemisch von 2,22 g α -Benzalpropiophenon (0,01 Mole)⁶ und 0,86 g Diäthylketon (0,01 Mole) mit einer Lösung von 0,23 g Natrium (0,01 Mole) in 3 ml absol. ÄtOH und erhitzen unter Rückfluß 1 Std. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Ankratzen kristallisierte die braunrot verfärbte Reaktionsmasse zum Teil. Wir rührten in kaltes Wasser ein, saugten den Niederschlag ab, wuschen mehrmals mit Wasser und lösten noch feucht aus ÄtOH um. Dabei erhielten wir in einer Ausbeute von 60 bis 70% das in langen Nadeln kristallisierende gewünschte Produkt vom Schmp. 170 bis 171°. Es gab unter den üblichen Bedingungen weder ein Oxim noch ein Dinitrophenylhydrazon.

$C_{21}H_{22}O$. Ber. C 86,85, H 7,64. Gef. C 86,76, H 7,67.

Hydrierung von IIIa mit 10%iger Pd-Tierkohle in ÄtOH ergab unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff ein Gemisch der isomeren 2,4,6-Trimethyl-3,5-diphenyl-cyclohexanone, das bei 0,05 Torr und 120 bis 130° Badtemp. übergang und nach dem Umlösen aus ÄtOH bei 150 bis 160° schmolz.

$C_{21}H_{24}O$. Ber. C 86,25, H 8,27. Gef. C 85,84, H 8,34.

2,4,6-Trimethyl-3,5-diphenyl-cyclohexanol (IIIb): 0,5 g des obigen Ketons (0,0017 Mole) wurden in 50 ml mit Wasser gesättigtem Äther gelöst und nach und nach 2,5 g Natrium (0,11 Mole) in Form kleiner Schnitzel zugegeben. Die H_2 -Entwicklung wurde, wenn nötig, durch tropfenweise Zugabe eines Alkohol-Wasser-Gemisches (1 : 1) aufrecht erhalten. Nach 3 Stdn. war alles Natrium verbraucht, wir säuerten mit verd. Schwefelsäure an und schüttelten die wäbr. Lösung mehrmals mit Äther aus. Der aus den entsäuerten und getrockneten Ätherextrakten erhaltene Rückstand ging bei der Destillation, von einem geringen Vorlauf abgesehen, zwischen 160 und 170° Badtemp. bei 0,005 Torr als farbloses, glasig erstarrendes Öl über. Die durch Umlösen des Destillates aus Petroläther oder Essigsäure und Wasser erhaltenen Kristalle zeigten einen sehr unscharfen Schmp. (etwa 170 bis 185°), was wir auf das Vorhandensein eines Isomeren gemisches zurückführen. Eine Trennung haben wir nicht versucht. Ausbeute 95%.

$C_{21}H_{26}O$. Ber. C 85,66, H 8,90. Gef. C 85,52, H 8,76.

Ein scharf schmelzendes *Acetat von IIIb* konnten wir durch Istünd. Kochen einer Mischung aus 0,1 g des sekundären Alkohols, 1 ml Acetanhydrid und 0,5 ml Acetylchlorid unter Rückfluß, Einengen im Wasserstrahlvak. und mehrmals wiederholtes Umlösen des bei der Vakuumdestillation (0,05 Torr, 175 bis 180° Badtemp.) angefallenen, glasig erstarrten Produktes aus Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) isolieren. Das in Nadeln kristallisierende Acetat von IIIb schmilzt bei 195,5 bis 196°.

$C_{23}H_{28}O_2$. Ber. C 82,10, H 8,39. Gef. C 81,91, H 8,43.

1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzol (III): 0,1 g des Alkohols IIIb erhitzen wir mit 0,05 g 10%iger Pd-Tierkohle 90 Min. auf 300 bis 320°. Der nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rückstand wurde bei 0,01 Torr der Destillation unterworfen und die bei 130 bis 135° Badtemp. über-

gegangene, zum Teil kristallisierte, zum Teil glasig erstarrte Fraktion 2mal aus ÄtOH umgelöst. Die in langen Nadeln kristallisierende Substanz, die wir in einer Ausbeute von 95% erhielten, zeigte einen Schmp. von 132 bis 133,5°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, schwer löslich in MeOH und ÄtOH.

$C_{21}H_{20}$. Ber. C 92,60, H 7,40. Gef. C 92,80, H 7,24.

Das nach der unter (I) beschriebenen Methode hergestellte *Monobromderivat von III* schmolz bei 163 bis 163,5° und kristallisiert aus ÄtOH in langen Nadeln.

$C_{21}H_{19}Br$. Ber. Br 22,8. Gef. Br 23,08.

1,2,4-Trimethyl-3,6-diphenyl-benzol (IV).

2,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-butandiol-(2,3) (IVa): Zu 10 g Diacetyl (0,116 Mole) in 100 ml absol. Äther ließen wir die aus 47,6 g Benzylchlorid (0,377 Mole) und 10 g Magnesiumspänen in 300 ml absol. Äther bereitete Lösung von $C_6H_5CH_2MgCl$ unter kräftigem Rühren und Kühlung (— 18 bis — 20° Kühlbadtemp.) in einer Stunde zutropfen. Dabei fiel ein zäher, grünlich gefärbter Niederschlag aus. Über Nacht ließen wir auf Raumtemp. erwärmen und zersetzten danach unter guter Kühlung mit eiskalter, gesättigter NH_4Cl -Lösung. Die organische und wäbr. Phase wurden getrennt, letztere noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten, mit Wasser gewaschen und getrockneten Extrakte hinterließen nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein gelb gefärbtes, sehr viskoses Öl in einer Ausbeute von etwa 80% d. Th. Durch Umlösen aus Ligroin (Sdp. 80 bis 100°) erhielten wir IVa als weiße, derbe Spieße vom Schmp. 101 bis 102°. Die sterischen Verhältnisse haben wir nicht näher untersucht.

$C_{18}H_{22}O_2$. Ber. C 79,96, H 8,20. Gef. C 79,76, H 8,20.

2,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-butadien-(1,3) (IVb): Wir erhitzen ein Gemisch von 0,5 g IVa, 4 g Acetylchlorid und 4 g Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß in einem Metallbad (160 bis 180°) 3 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich die Lösung gelbbraun verfärbte. Nach dem Abkühlen schieden sich große, perlmutterglänzende Kristalle ab. Wir verdampften zur Trockene und kristallisierten den Rückstand (92,5% Rohausbeute) aus ÄtOH mehrmals um, wobei wir IVb als Blättchen vom Schmp. 135° isolieren konnten (Umwandlung bei 132°).

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92,26, H 7,74. Gef. C 92,12, H 7,88.

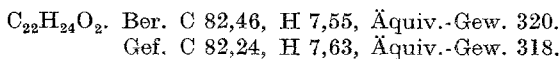
Bei der Ozonspaltung von IVb haben wir Benzaldehyd erhalten. Die *Hydrierung* des Diens in ÄtOH mit 10%iger Pd-Tierkohle ergab unter Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff das *2,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-butan*, ein farbloses Öl, das bei 1 Torr und bei einer Badtemp. von 130 bis 135° siedet.

$C_{18}H_{22}$. Ber. C 90,70, H 9,30. Gef. C 90,64, H 9,28.

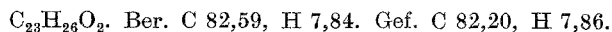
$$n_D^{19} = 1,5430.$$

3,4,6-Trimethyl-2,5-diphenyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure (IVc): 1,5 g IVb (0,0064 Mole) wurden mit 6 g Crotonsäure (0,07 Mole) in einem Bombenrohr 4 Stdn. bei 160 bis 170° belassen und hierauf durch Ausschütteln des in verd. NaOH zum größten Teil gelösten Reaktionsgemisches mit Äther die Neutralteile entzogen. Ansäuern der wäbr. Phase und Extraktion mit

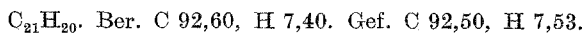
Äther ergab schließlich IVc und überschüssige Crotonsäure, die im Wasserstrahlvak. bis 150° weitgehend entfernt wurde. Den Rückstand unterwarfen wir bei 0,005 Torr der Destillation, wobei zwischen 200 und 205° Badtemp. IVc als glasig erstarrendes, leicht gelb verfärbtes, hoch viskoses Öl überging. Die Ausbeute an der sterisch wohl nicht einheitlichen Säure, die wir nicht zur Kristallisation bringen konnten, betrug 55% d. Th.



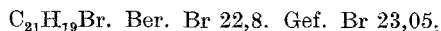
Durch Umsetzung mit Diazomethan stellten wir den *Methylester* von IVc her. Er destilliert bei 0,1 Torr und einer Badtemp. von 140 bis 150° als farbloses, viskoses Öl.



1,2,4-Trimethyl-3,6-diphenyl-benzol (IV): Die Überführung von IVc in IV gelang uns nach der unter der Verbindung I angegebenen Methode in einer Ausbeute von 30 bis 40%. Bei der Destillation ging es zwischen 130 und 140° Badtemp. und 0,05 Torr als farbloses, bald zu Kristallen erstarrendes Öl über. Es kristallisiert aus MeOH in Nadeln vom Schmp. 147 bis 148° und ist den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von MeOH und ÄtOH schon in der Kälte leicht löslich.



Auch IV reagierte unter den Bedingungen, die weiter oben beschrieben worden sind, mit Brom unter Substitution eines H-Atoms. Das erhaltene Bromprodukt kristallisierte aus ÄtOH in kleinen, weißen Spießen vom Schmp. 216,5 bis 217,5°.



Die Analysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.