

Zur Synthese ^{14}C -markierter Terphenyle *¹

W. HAFFERL, • E. FISCHER, ° G. JUPPE •

- ° Battelle-Institut e.V., Abt. Isotopen- und Kerntechnik, Frankfurt/Main
- EURATOM, Gemeinsames Forschungszentrum, Sektion Organische Chemie, Ispra.

SUMMARY

Aryl-substituted cyclohexanols were obtained by reacting ^{14}C -labelled phenyllithium with 2- and 4-phenylcyclohexanone, and 2- and 4-xenyllithium with ^{14}C -labelled cyclohexanone. Heated with palladium charcoal, these yielded ^{14}C -labelled terphenyls. 1,2-diphenylcyclohexanol stereo-isomers were converted into diphenylcyclohexene in order to raise the yield prior to aromatisation. The following ^{14}C -labelled compounds have so far been prepared by this method: o-terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)- ^{14}C , p-terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)- ^{14}C , o-terphenyl-1- ^{14}C and p-terphenyl-1- ^{14}C .

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von ^{14}C -markiertem Phenyllithium mit 2- und 4-Phenylcyclohexanon und von 2- und 4-Diphenyllithium mit ^{14}C -Cyclohexanon wurden arylsubstituierte Cyclohexanole erhalten. Sie lieferten durch Erhitzen mit Palladium-Kohle ^{14}C -markierte Terphenyle. Stereoisomere 1,2-Diphenylcyclohexanole wurden zur Erhöhung der Ausbeute vor der Aromatisierung in Diphenylcyclohexen umgewandelt. Folgende ^{14}C -markierte Verbindungen wurden bisher auf diese Weise dargestellt: o-Terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)- ^{14}C , p-Terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)- ^{14}C , o-Terphenyl-1- ^{14}C und p-Terphenyl-1- ^{14}C .

EINLEITUNG.

Spezifisch markierte Terphenyle sind von Interesse für das Studium der Radiolyse und Pyrolyse dieser Substanzen, die als Wärmeübertragungsfüssigkeiten in Kernreaktoren verwendet werden.

* Empfangen am 23. Mai 1965.

¹ Die Forschungen wurden im Rahmen der Euratom Verträge EUR 076-62-7 ORG D sowie EUR 130-63-11 ORG C durchgeführt.

Aus der Symmetrie der Terphenyle ergibt sich, daß bei Markierung eines Kohlenstoffatoms je sechs *p*-Terphenyle, acht *m*-Terphenyle und sieben *o*-Terphenyle möglich sind. Ferner gibt es bei einer gleichmäßigen Markierung eines Ringes (üblicherweise mit « U » bezeichnet) je zwei weitere *p*-, *m*- und *o*-Terphenyle. Zur Benennung von an einem Ring « U »-markiertem Terphenyl¹ schlagen wir in Anlehnung an die übliche Nomenklatur^(1,2) die Bezeichnung Terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)-¹⁴C vor.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION.

Aus Gründen der radiochemischen Ausbeute mußte, wie schon früher von FISCHER und PETER⁽³⁾ berichtet, von herkömmlichen Terphenylsynthesen abgegangen werden. Zur Darstellung von am äußeren Ring « U »-markiertem *o*- und *p*-Terphenyl wurde der auf Seite 171 gezeigte Weg beschritten.

Versuche zur Synthese von *o*-Terphenyl nach WOODS und SCOTTI⁽⁴⁾ zeigten, daß nur das neben anderen Isomeren in kleiner Menge entstehende kristalline 1,2-Diphenylcyclohexanol-Isomere direkt *o*-Terphenyl bildet. Solche Isomerengemische wurden auch bei anderen Terphenylsynthesen beschrieben⁽⁵⁾. Durch Umwandlung dieses Gemisches in ein einheitliches Hexen⁽⁶⁾ konnte *o*-Terphenyl in besserer Ausbeute gewonnen werden. Es liegt nahe, daß Ringverengungsreaktionen, wie sie bei der Dehydratisierung von trans-2-Phenylcyclohexanol beobachtet wurden^(7,8), auch für die bevorzugte Entstehung von *o*-Terphenyl aus einem bestimmten 1,2-Diphenylcyclohexanol-Isomeren verantwortlich sind.

Ausgehend von käuflichem Brombenzol-¹⁴C-(U) wurde daher ein Diphenylcyclohexen dargestellt. Dieses konnte durch Erhitzen mit Palladium auf Aktivkohle zu *o*-Terphenyl umgesetzt werden. Es entstand stets etwas Triphenylen als Nebenprodukt. Bei Temperaturen über 300° C bildet sich letzteres hauptsächlich. Es wird jedoch unter diesen Versuchsbedingungen nicht aus *o*-Terphenyl erhalten⁽⁵⁾.

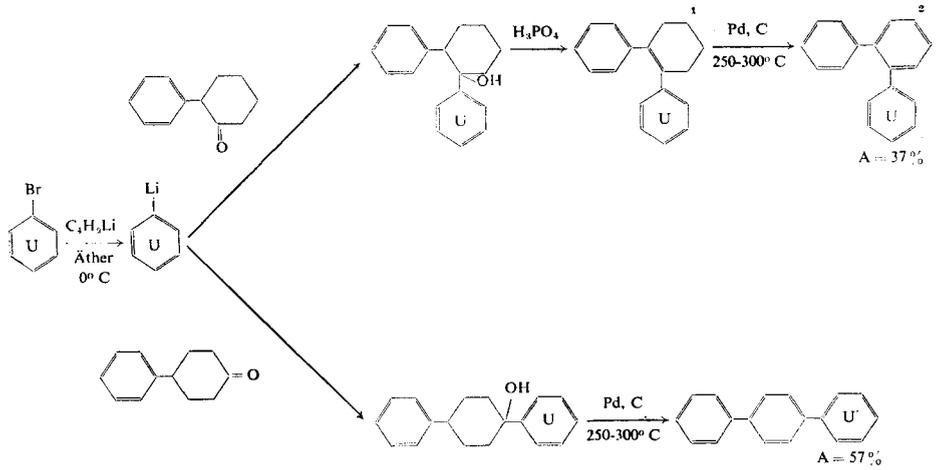
So hergestelltes markiertes *o*-Terphenyl mußte durch mehrfache Kristallisation und durch Zonenschmelzen gereinigt werden, wobei ein Schmelzpunkt von 56,7 bis 57° C erreicht werden konnte. Der in der Literatur⁽⁹⁾ angegebene Schmelzpunkt (58 bis 59° C) wurde nicht beobachtet.

Markiertes *p*-Terphenyl wurde in guter Ausbeute direkt durch Dehydrierung und Dehydratisierung von rohem 1, 4-Diphenylcyclohexanol (ein Gemisch von vorwiegend 2 Isomeren) gewonnen.

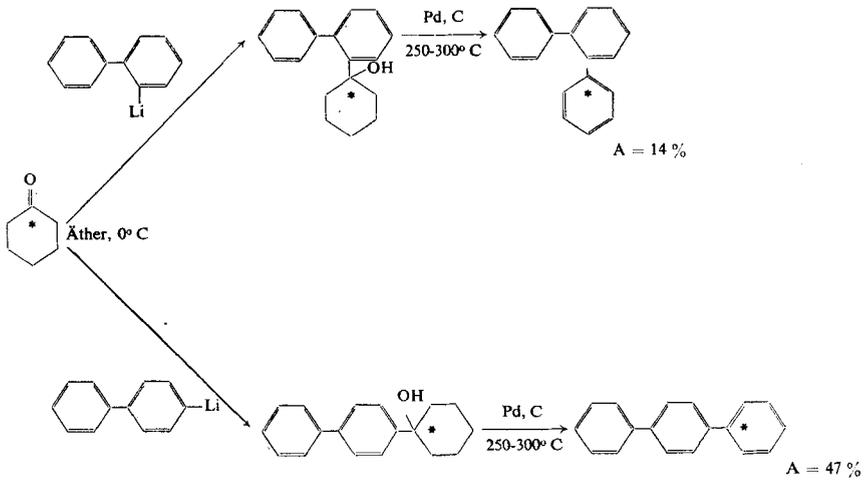
In 1-Stellung markierte Terphenyle konnten aus käuflichem Cyclohexanon-¹⁴C bereitet werden (siehe S. 171).

Die bei den Reaktionen mit Diphenyllithium erhaltenen Diphenylcyclohexanole konnten direkt zu den markierten Terphenylen dehydratisiert

¹ Aus Symmetriegründen verhalten sich in einem äußeren Ring markierte Terphenyle bei Umsetzungen so, als ob sie in beiden äußeren Ringen markiert wären.



1 Lage der Doppelbindung nicht bewiesen.
 2 Nebenprodukt : Triphenylen.



und aromatisiert werden. Eine ähnliche Synthese wurde von GILMAN und WEIPERT ⁽¹⁰⁾ zur Darstellung von 3-Methyl-*p*-Terphenyl verwendet, wobei mit Schwefel dehydriert wurde.

Die für *o*-Terphenyl-1-¹⁴C mögliche Ausbeute von 38 % gilt für Reaktionen im 25 mMol-Maßstab; bei einem 10-mMol-Ansatz fiel die Ausbeute an *o*-Terphenyl auf 14,3 %, da 1-(*o*-Diphenyl)-cyclohexanol in kleiner Menge schlecht gereinigt werden kann. Aus rohen Zwischenprodukten wurde kein kristallisierendes *o*-Terphenyl erhalten, weshalb eine Reinigung der Zwischenstufen unbedingt erforderlich ist.

Bei der Umsetzung von Aryllithium mit Cyclohexanon-Derivaten wurden die Ringe stets nach dem bekannten Schema von Grignard-Reaktionen verknüpft. Durch oxydativen Abbau von *p*-Terphenyl-1-¹⁴C konnte gezeigt werden, daß auch bei der Reaktion von Diphenyllithium mit Cyclohexanon-1-¹⁴C die Stellung des Kohlenstoffisotops erhalten bleibt.¹ Reaktionen, die über den Austausch aktivierter Wasserstoffe mit Lithium ablaufen ⁽¹¹⁾, würden andere Terphenyle, bzw. Terphenyl-Gemische liefern.

Versuche zur Darstellung von Terphenyl aus Phenyllithium und *o*-, *m*-, bzw. *p*-Fluordiphenyl scheiterten, was im Gegensatz zur Diphenylbildung aus Fluorbenzol ^(12, 13) steht. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Anwesenheit des zweiten Phenylringes die Acidität der *o*-Wasserstoffatome so vermindert, daß keine Metallierung im Fluordiphenyl mehr möglich ist.

EXPERIMENTELLER TEIL.

1. — 1,2-Diphenylcyclohexanol (nach WOODS und SCOTTI ⁽⁴⁾).

Aus 25 mMol Phenylmagnesiumbromid und 25 mMol 2-Phenylcyclohexanon (Fp. 53,3-54° C) ² wurde ein Öl erhalten, von dem 1,53 g zwischen 128 und 145° C (2,5 Torr) destillierten. Diese Fraktion lieferte nach Umkristallisieren aus Petroläther 1,1 g (17,4 % d. Th.) kristallisiertes 1,2-Diphenylcyclohexanol, das zu *o*-Terphenyl umgesetzt werden konnte. Ferner konnten weitere 2,36 g mit einem Siedepunkt von 150 bis 160° C (2,5 Torr) und 1,33 g zwischen 160 bis 165° C aufgefangen werden. Die beiden höher siedenden Fraktionen kristallisierten nicht und lieferten keine kristallisierenden Produkte nach Erhitzen mit Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) ³.

Das Infrarotspektrum der drei Fraktionen wurde als 23 %ige Lösung in CCl₄ bei einer Schichtdicke von 30 μ aufgenommen. Alle Fraktionen zeigten zwei verschiedene OH-Peaks, die bei 2,78 und 2,87 μ lagen. Bei der am niedrigsten siedenden Fraktion betrug das Verhältnis der Peak-Höhe etwa 1 : 1, bei den beiden höher siedenden Fraktionen etwa 1,8 : 1.

¹ Unveröffentlichte Versuche.

² Schmelzpunkte unkorrigiert, bestimmt mit « Monoscop » V, H. Bock, Bad Oeynhausen.

³ Lieferant : Fluka AG., Buchs S. G., Schweiz.

2. — *o*-Terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)-¹⁴C.

In einen kleinen Dreihalskolben, versehen mit magnetischem Rührer, Kühler, Trockenrohr und einer Spülung mit trockenem Stickstoff, wurden 4,6 ml (10 mMol) einer 20 %igen Butyllithium-Lösung in *n*-Heptan vorgelegt und 20 ml abs. Äther hinzugefügt.

Im Tropftrichter wurden angeritzte Glasphiolen, die insgesamt 143,9 mg Brombenzol-¹⁴C-(U)¹ mit einer Aktivität von 2,5 mC enthielten, mit einem Glasstab zerdrückt. Dann wurden 1,43 g unmarkiertes Brombenzol und 20 ml abs. Äther zugegeben.

Die Brombenzol-Lösung wurde langsam unter Eiskühlung und Rühren in die Butyllithium-Lösung getropft und mit 20 ml abs. Äther nachgespült. Dann wurde 1 h im Eisbad und 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Der durch den Stickstoffstrom verdunstete Äther wurde ersetzt. Zu der erneut mit Eis gekühlten Reaktionslösung wurde innerhalb von 2 h eine Lösung von 1,74 g (10 mMol) 2-Phenylcyclohexanon (Fp. 53,3-54° C) in abs. Äther zugetroffen, wieder 2 h im Eisbad gerührt und über Nacht unter strömendem Stickstoff stehengelassen.

Anschließend wurde wieder mit Eis gekühlt und die Lithium-Verbindung durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bis etwa pH 3 erreicht war. Nach kurzem Rühren bei Zimmertemperatur wurde ausgeäthert, der Äther mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum am Wasserbad abdestilliert.

Der Rückstand betrug 2,52 g (theor. Menge) eines gelben Öles des 1,2-Diphenylcyclohexanol-Isomerenmischens. Dieses wurde mit derselben Menge Phosphorsäure (Dichte = 1,71) 4 h im siedenden Wasserbad erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit einem Benzol-Äther-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser, Natriumbicarbonatlösung (kalt gesättigt) und wieder mit Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 2,26 g (96,5 % d. Th.) eines bräunlichen Öles zurück, das erstarrte. Es wurde aus ca. 7 ml Methanol umkristallisiert und das kristalline Produkt zweimal mit 1 ml kaltem Methanol gewaschen. Erhalten wurden 1,42 g (60,4 % d. Th.) schwach gelbliches markiertes 1,2-Diphenylcyclohexen mit einem Schmelzpunkt von 43 bis 46° C.

Mehrmaliges Umkristallisieren einer Probe dieser Substanz aus einem inaktiven Versuch ergab einen Schmelzpunkt von 49 bis 50° C. Parmerter [5] gibt einen Schmelzpunkt von 51 bis 52° C an. Die C-H-Analysenwerte stimmten mit der Formel C₁₈H₁₈ überein.

Die gesamte Menge Diphenylcyclohexen wurde mit 450 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) ohne Lösungsmittel im Metallbad am Rückfluß erhitzt, wobei der entwickelte Wasserstoff gemessen wurde. Unter 250° C

¹ Lieferant : Radiochemical Centre, Amersham, Buckinghamshire, England.

entwickelte sich kaum Wasserstoff. Die Reaktion wurde 4 h auf 285 bis 290° C gehalten, wobei 93 % der theoretischen Menge Wasserstoff abgegeben wurden.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen mit Petroläther ausgekocht, auf eine 10 cm lange, 2 cm dicke Aluminiumoxydsäule aufgebracht und mit Petroläther in 25-ml-Fractionen eluiert, die im Vakuum eingengt wurden. Fraktion 1 und 2 enthielten 1,16 g farbloses Öl, das auf Zugabe eines kleinen Impfkristalles von *o*-Terphenyl erstarrte.

Durch einmaliges Umkristallisieren aus ca. 6 ml abs. Äthanol wurden 0,725 g und aus der Mutterlauge durch zweimaliges Umkristallisieren weitere 0,125 g *o*-Terphenyl-(1,2,3,4,5,6)-¹⁴C gewonnen. Ausbeute : 36,9 % d. Th., bezogen auf Brombenzol. Nach 23maligem Zonenschmelzen und Umkristallisieren aus 90 %iger Ameisensäure wurde ein Schmelzpunkt von 56 bis 56,5° C erreicht. Ein Mischschmelzpunkt mit authentischem *o*-Terphenyl zeigte keine Depression.

Weiterhin wurden die Fraktionen 3 bis 7 von der Al₂O₃-Säule eluiert, die in abnehmender Menge Triphenylen enthielten. Nach Umkristallisieren aus Petroläther wurden 0,099 g (4,3 % d. Th.) Triphenylen-(1,2,3,4,5,6)-¹⁴C (praktisch identisch mit Triphenylen-¹⁴C-(U)) mit dem Schmelzpunkt 197-198,5° C erhalten.

Aufgrund der eingesetzten Aktivität von 2,5 mC und einer Ausbeute von 36,9 % errechnet sich eine Aktivität von 0,923 mC, enthalten in 0,850 g *o*-Terphenyl. Dies entspricht einer spezifischen Aktivität von 1,088 μC/mg, was mit der gemessenen Aktivität von 1,07 ± 0,04 μC/mg gut übereinstimmt. Für das Triphenylen gilt die gleiche spezifische Aktivität.

Die spezifischen Aktivitäten wurden experimentell durch Flüssigkeitszintillationszählungen in Toluol ermittelt, das 0,5 % PPO (2,5-Diphenyloxazol) sowie 50 ppm POPOP (1,4 bis-2-(5-Phenyloxazolyl)-benzol) enthielt. Die Zählausbeute wurde durch Zugabe von 0,1 ± 0,004 μC *n*-Hexadecan-1-¹⁴C als innerer Standard bestimmt.

Zonenschmelzen von o-Terphenyl : Rohes *o*-Terphenyl wurde durch Kristallisieren aus Alkohol so weit vorgereinigt, daß seine Schmelze bei Zimmertemperatur durch Zugabe eines Impfkristalls rasch erstarrte.

Die Substanz (ca. 0,5 bis 1 g) wurde in einem 3 mm weiten Glasrohr mit einer oder zwei Heizzonen absteigend zonengeschmolzen. Solange das *o*-Terphenyl noch stärker verunreinigt war, mußte sehr langsam geschmolzen werden. Bei unreinen Proben wurden nach wiederholtem Schmelzen am Ende des Röhrchens eine bei Zimmertemperatur nicht mehr erstarrende Flüssigkeit abgeschieden. Das Röhrchen wurde in mehrere Teile zerschnitten und der Schmelzpunkt der einzelnen Substanzteile ermittelt. *o*-Terphenyle aus den Randbezirken mit nicht entsprechendem Schmelzpunkt wurden abgetrennt.

Auf diese Weise war es möglich, *o*-Terphenyl mit einem Schmelzpunkt von 56,7 bis 57° C zu erhalten.

Radiodünnschichtchromatographie von o-Terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)- ^{14}C : 10 sowie 3 und 0,3 μg der umkristallisierten ^{14}C -markierten Substanz wurden auf einer Al_2O_3 -Dünnschichtplatte nach Geiss und Mitarbeiter [14] mit *n*-Hexan als Laufmittel chromatographiert. Als Vergleichssubstanzen wurden *o*-Terphenyl, Diphenyl und Triphenylen mitlaufen gelassen. Die 10- μg -Spur der aktiven Komponente wurde abgedeckt und die Platte mit Cersulfat-konz. HNO_3 entwickelt.

Das aktive wie das inaktive *o*-Terphenyl zeigten einen Rf-Wert von 0,91. Diphenyl wurde nicht getrennt. Triphenylen zeigte einen Rf-Wert von 0,55. Die Entwicklung machte Begleitstoffe weder im aktiven noch im inaktiven *o*-Terphenyl sichtbar.

Die Laufspur der aufgetragenen 10 μg des markierten *o*-Terphenyls wurde in fünf Teile geteilt, abgekratzt getrennt in Szintillationslösungen suspendiert und die Aktivität der Suspensionen im Flüssigszintillationszähler gemessen. Die Messungen ergaben, daß keine ^{14}C -markierten Verunreinigungen mit Rf-Werten kleiner als von *o*-Terphenyl vorlagen.

3. — *p*-Terphenyl-(1, 2, 3, 4, 5, 6)- ^{14}C .

Wie für Versuch 2 beschrieben, wurden 10 mMol Phenyllithium- ^{14}C (U) aus 17,2 mg Brombenzol- ^{14}C (U) mit einer Aktivität von ca. 0,2 mC und anschließender Zugabe von 1,55 g inaktivem Brombenzol bereitet. Weiter wurden unter Kühlung 1,74 g 4-Phenylcyclohexanon (Fp. 76,3 bis 76,9° C) in 20 ml abs. Äther zugetropft und wie beschrieben aufgearbeitet. Es wurde kristallisiertes 1,4-Diphenylcyclohexanol erhalten. Das Isomerenmischung behielt nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan sowie 60 %igem Alkohol einen unscharfen Schmelzpunkt (ca. 105 bis 175° C). Es zeigte bei einem inaktiven Versuch am Dünnschichtchromatogramm (Al_2O_3 mit Fluoreszenzindikator) bei Entwicklung mit einem Gemisch von Benzol und *n*-Hexan im Verhältnis 8 : 2 zwei Hauptkomponenten mit Rf-Werten 0,28 und 0,45 sowie zwei in geringen Mengen anwesende Verbindungen mit Rf-Werten 0,71 und 0,76.

Die Gesamtmenge (1,61 g) der aus Hexan umkristallisierten ^{14}C -markierten 1,4-Diphenylcyclohexanole wurde 1 h mit 0,6 g Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) auf 270 bis 275° C erhitzt. Nach Extraktion mit Benzol wurden 1,3g ^{14}C -markiertes *p*-Terphenyl erhalten.

Die Mutterlaugen der Umkristallisation von 1,4-Diphenylcyclohexanol hinterließen 0,82 g eines gelben Öles. Auch dieses wurde mit 0,3 g Palladium auf Aktivkohle erhitzt, wobei etwa die doppelte Menge des theoretisch zu erwartenden Wasserstoffes abgespalten wurde. Aus dem mit Benzol extrahierten Rückstand kristallisierten 0,082 g ^{14}C -markiertes *p*-Terphenyl aus.

Die Produkte wurden vereinigt und unter Aufarbeitung der Mutterlaugen mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Es wurden 1,32 g (57,4 % d. Th.) *p*-Terphenyl-(1,2,3,4,5,6)- ^{14}C vom Schmelzpunkt 214 bis 215° C erhalten. Die spezifische Aktivität der umkristallisierten Substanz betrug 0,098 $\mu\text{C}/\text{mg}$

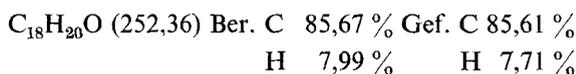
bzw. 0,022 mC/mMol. Die Gesamtaktivität des Endproduktes betrug daher 129,0 μ C.

4. — *p*-Terphenyl-1-¹⁴C.

Wie bei Versuch 2 wurden durch Eintragen von 2,33 g in 20 ml abs. Äther gelöstem 4-Bromdiphenyl in 4,6 ml 20 %ige Butyllithium-Lösung 10 mMol 4-Diphenyllithium bereitet. Dazu wurde unter Kühlung eine Lösung von ca. 7,7 mg Cyclohexanon-1-¹⁴C¹ mit einer Gesamtaktivität von ca. 0,14 mC in wenigen Milliliter Äther zugetropft. Anschließend wurden 0,97 g (insgesamt 10 mMol) inaktives Cyclohexanon in 30 ml abs. Äther langsam zugesetzt und die Reaktion wie bei Versuch 2 beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 2,62 g des rohen 1-(*p*-Diphenyl)-cyclohexanols erhalten, das nach Umkristallisieren aus 7 bis 8 ml Cyclohexan 1,55 g (61,3 % d. Th.) wog.

Die gesamte Menge des markierten Zwischenproduktes wurde mit 0,6 g Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) dehydratisiert und dehydriert, was bei einer Temperatur von 250 bis 265° C 4 h dauerte. Es resultierten 1,2 g Rohprodukt, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol 1,09 g (47,4 % d. Th.) *p*-Terphenyl-1-¹⁴C vom Schmelzpunkt 213 bis 214° C lieferten. Die Aktivität der gereinigten Substanz betrug 0,061 μ C/mg, bzw. 0,014 mC/mMol. Die Gesamtaktivität des Endproduktes betrug somit 66,1 μ C.

Zur Charakterisierung des 1-(*p*-Diphenyl)-cyclohexanols wurden Vorversuche durchgeführt. Eine Umsetzung von je 25 mMol der Lithiumverbindung des 4-Bromdiphenyl mit derselben Menge nicht markiertem Cyclohexanon lieferte 1-(*p*-Diphenyl)-cyclohexanol in 71,6 %iger Ausbeute (einmal aus *n*-Hexan umkristallisiert). Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol brachte einen Schmelzpunkt von 91 bis 93° C. Die Analyse ergab folgende Werte :



Die übliche Dehydratisierung und Dehydrierung brachte eine Ausbeute von 82,5 % d. Th. an einmal aus Benzol umkristallisiertem Terphenyl.

5. — *o*-Terphenyl-1-¹⁴C.

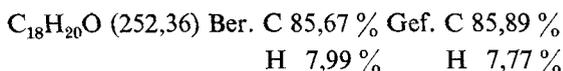
Wie bei Versuch 2 beschrieben wurden durch Umsetzung von 4,6 ml 20 %iger Butyllithiumlösung und 2,33 g 2-Bromdiphenyl⁽¹⁵⁾ 10 mMol 2-Diphenyllithium dargestellt. Dazu wurde unter Kühlung eine Lösung von 7,7 mg (ca. 0,14 mC) Cyclohexanon-1-¹⁴C in wenig abs. Äther sowie anschließend 0,97 g inaktives Cyclohexanon in 30 ml abs. Äther zugetropft. Nach der beschriebenen Aufarbeitung wurden 2,62 g eines langsam kristalli-

¹ Lieferant : New England Nuclear Corp., Boston, Mass., USA, dargestellt aus Pentan-1,5-dimagnesiumbromid und ¹⁴CO₂.

sierenden Öles erhalten. Nach Umkristallisieren aus ca. 5 ml Pentan resultierten 0,98 g (38,8 % d. Th.) 1-(*o*-Diphenyl)-cyclohexanol-1-¹⁴C.

Dieses wurde mit 0,4 g Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) bei 250 bis 265° C dehydriert und dehydriert. Eine chromatographische Reinigung wie bei Versuch 2 lieferte 0,63 g rohes *o*-Terphenyl-1-¹⁴C und 0,03 g rohes Triphenyl-1-¹⁴C. Nach Umkristallisieren des *o*-Terphenyls aus Äthylalkohol wurden 0,33 g (14,3 % d. Th.) mit einem Schmelzpunkt von 55 bis 56° C erhalten. Es wurde mit der dreifachen Menge frisch gereinigtem inaktivem *o*-Terphenyl versetzt, mehrmals aus Äthylalkohol und aus 90 %iger Ameisensäure umkristallisiert und weiter durch Zonenschmelzen gereinigt. Dabei wurde ein Schmelzpunkt von 56,7 bis 57° C erzielt. Die Aktivität der gereinigten Verbindung (0,71 g) betrug 0,0157 µC/mg entsprechend 3,6 µC/mMol.

1-(*o*-Diphenyl)-cyclohexanol wurde in einem analog ausgeführten inaktiven Versuch mit 25 mMol in 66,6 %iger Ausbeute erhalten. Nach Kristallisieren aus *n*-Hexan und 60 %igem Alkohol und Vakuumdestillation (K_p 2 Torr = 150-160° C) betrug sein Schmelzpunkt 56° C



Bei diesem Versuch lieferte die beschriebene Dehydrierung *o*-Terphenyl in 57 %iger Ausbeute (Gesamtausbeute 38 %).

Wir danken Herrn Manfred Schmidl für die geschickte und gewissenhafte Ausführung der experimentellen Arbeiten und Herrn Dr. C. Beaudet, S. E. R. A. I., Brüssel, für die Überlassung von 2- und 4-Phenylcyclohexanon.

LITERATURVERZEICHNIS

- MURRAY, A., WILLIAMS, D. L. — Organic Syntheses with Isotopes. Interscience Publ. Inc., New York, Part, I, S. 2-9 (1958).
- CATCH, J. R. — Carbon-14 Compounds. Butterworths and Co., Ltd. London, S. 72-78 (1961).
- FISCHER, E., PETER, G. — Synthese von Kohlenstoff-14-, Tritium- und Deuterium-markierten Terphenylen. EURATOM-Bericht EUR 492.d, 37 Seiten (1963).
Siehe auch : Ames, G. R., *Chem. Rev.*, **58** : 895 (1958).
- WOODS, G. F., SCOTTI, F. — *J. org. Chem.*, **26** : 312 (1961).
- PLEŠEK, J., MUNK, P. — *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **22** : 1688 (1957).
- PARMETER, S. M. — *J. Am. Chem. Soc.*, **71** : 1127 (1949).
- PRICE, C. C., KARABINOS, J. V. — *J. Am. Chem. Soc.*, **62** : 1159 (1940).
- ELIEL, E. L., MC COY, J. W., PRICE, C. C. — *J. org. Chem.*, **22** : 1533 (1957).
- ALLEN, C. F. H., PINGERT, F. P. — *J. Am. Chem. Soc.*, **64** : 1365 (1942).
- GILMAN, H., WEIPERT, E. A. — *J. org. Chem.*, **22** : 446 (1957).
- GILMAN, H., MORTON, Jr., J. W. — *Org. React.*, **8** : 258 (1954).
- JENNY, E. F., ROBERTS, J. D. — *Helv. Chim. Acta*, **38** : 1248 (1955).
- WITTIG, G., PIEPER, G., FUHRMANN, G. — *Ber.*, **73** : 1193 (1940).
- GEISS, F., SCHLITZ, H., RITTER, F. J., WEIMAR, W. M. — *J. Chromatogr.*, **12** : 469 (1963).
- ZAHEER, S. H. — *J. Indian Chem. Soc.*, **21** : 27 (1944).