

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

17. Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen*)

von Priv.-Doz. Dr. PL. A. PLATTNER, Org.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Inhalt: Anwendungsbereich. — Die verschiedenen Methoden und Reagentien. — Reaktionsmechanismus. — Verhalten funktionaler Gruppen. — Hydrierungseffekte. — Normale Dehydrierungen. — Dehydrierungen unter Veränderung des Kohlenstoffskeletts. — Partielle Dehydrierung. — Disproportionierung. — Heterocyclische Verbindungen. — Nebenreaktionen. — Die Praxis der Dehydrierungen. — Schlußbetrachtungen.

Die Dehydrierung hat sich in den letzten beiden Jahrzehnten als eines der erfolgreichsten Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung organischer Naturstoffe erwiesen. Diese Methode errang ihre ersten großen Erfolge in der Polyterpenforschung und ist auf diesem Gebiete seit 1921 von L. Ruzicka¹⁾ systematisch verwendet und ausgebaut worden. Bekanntlich konnten aus einer Reihe von Sesquiterpenderivaten durch Dehydrierung mit Schwefel die Naphthalinkohlenwasserstoffe Cadalin^{2,3)} und Eudalin³⁾ gewonnen werden. Die Übertragung des gleichen Verfahrens auf einfache Terpene, wie Limonen und Terpinen, ergab p-Cymol³⁾, das bereits seit längerer Zeit als der aromatische Grundkohlenwasserstoff dieser Terpene bekannt war.

Bereits O. Wallach⁴⁾ und später F. W. Semmler⁵⁾ hatten vermutet, in gewissen Sesquiterpenen könnten hydrierte Naphthalinderivate vorliegen. Die von L. Ruzicka erzielten Dehydrierungsergebnisse bestätigten diese Hypothese in experimentell verblüffend einfacher Weise. Sehr rasch wurde nun durch Abbau und Synthese die Konstitution des Cadalins als 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalin⁶⁾ und diejenige des Eudalins als 1-Methyl-7-isopropyl-naphthalin⁷⁾ geklärt, wodurch ein weitgehender Einblick in den Aufbau des Kohlenstoffgerüstes der entsprechenden Sesquiterpenverbindungen gewonnen wurde.

Die auf dem Gebiete der Sesquiterpene erzielten Erfolge gaben die Anregung zu einer weitgehenderen Verwendung der Dehydrierungsmethode. Die Überführung von Diterpenen, wie Abietinsäure, Dextropimarsäure und Agathensisäure in Phenanthrenderivate hat den Weg zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen geebnet. Das gleiche gilt für die Tri-terpenchemie, da es auf Grund der Dehydrierungsresultate gelang, einer Reihe von Verbindungen dieser Klasse das Gerüst von hydrierten Pinenen zuzuweisen⁸⁾.

Die Erfolge der Dehydrierungsmethode reichen aber weit über die Polyterpenchemie hinaus. Es sei hier nur an die hervorragende Rolle erinnert, welche die an Cholesterin und Cholsäure erzielten Dehydrierungsergebnisse bei der Konstitutionsermittlung der Sterine gespielt haben. Rosenheim u. King⁹⁾ sowie Wieland u. Dane¹⁰⁾ gelangten im Jahre 1932 dadurch

*) Mit diesem Beitrag ist die Reihe der „Neuern Methoden der präparativen organischen Chemie“ abgeschlossen und wird jetzt in einem Band. Format Klein-Oktav, 523 Seiten, erscheinen. Inhalt: 1. Synthesen mit Lithium-organ. Verb. — 2. Reduktion nach Meerwein-Ponndorf u. Oxydation nach Oppenauer. — 3. Oxydationen m. Blaflactat u. Perjodsäure. — 4. Chromatograph. Adsorption. — 5. Eltfübrig. v. Fluor in organ. Körpern. — 6. Biochem. Oxydationen u. Reduktionen f. präparat. Zwecke. — 7. Molekulardest. — 8. Reindarst. v. Proteinen. — 9. Substitutionen an aliph. Verb. — 10. Synthesen m. Diazomethan. — 11. Oxydationen m. Selendioxyd. — 12. Rhodanierungs-Meth. — 13. Hydriergg. m. Raney-Katalysatoren. — 14. Borfluorid als Katalysator. — 15. Hydriergg. m. Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren. — 16. Die Meth. d. Diensynthese. — Vorausberestellungen schon jetzt beim Verlag Chemie, Berlin W 85, Woyrschstraße 87. Preis RM. 6.40.

Beitrag 16 dieser Reihe, Alder, „Die Methode der Diensynthese“, Chemie 55, 53 [1942].

¹⁾ L. Ruzicka: Fortschr. Chem., Physik u. physik. Chem., Bd. 19, Heft 5: Über Konstitution u. Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe. Berlin 1928.

²⁾ Ruzicka u. Meyer, Helv. chim. Acta 4, 505 [1921].

³⁾ Ruzicka, Meyer u. Miyazaki, ebenda 5, 345 [1922].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 239, 49 [1887].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1817 [1913]; 47, 2557 [1914].

⁶⁾ Ruzicka u. Seidel, Helv. chim. Acta 5, 809 [1922].

⁷⁾ Ruzicka u. Stoll, ebenda 8, 928. *) Vgl. L. Ruzicka, diese Ztschr. 51, 5 [1938].

⁸⁾ J. Soo, chem. Ind., Chem. & Ind., 51, 464, 954 [1932].

⁹⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 210, 268 [1932]; 215, 15 [1933].

zu einer umwälzenden Formulierung der gesamten Sterinchemie und damit zu den heute gesicherten Konstitutionsformeln. Die im letzten Jahrzehnt erzielten Fortschritte auf dem Gebiete der Sterine und Gallensäuren, der Sexualhormone, des Vitamins D, der herzwirksamen Genine und der krebsereggenden Kohlenwasserstoffe sind aufs engste mit der Verwendung der Dehydrierungsmethoden verknüpft. Aber auch bei der Erforschung anderer Naturstoffe wurde die Dehydrierung mit Erfolg verwendet, und ihr Anwendungsbereich dürfte sich künftig noch erweitern.

Je nach der Zielsetzung derartiger Untersuchungen tritt dabei der synthetische oder der analytische Gesichtspunkt mehr in den Vordergrund. Obwohl man in den letzten Jahren sich in steigendem Maße bei Synthesen polycyclischer aromatischer Stoffe der Dehydrierungsoperationen bedient hat, liegt doch deren Hauptbedeutung immer noch auf dem Gebiete der Konstitutionsaufklärung organischer Naturprodukte. Dementsprechend sollen hier in erster Linie die Erfahrungen bei solchen Arbeiten berücksichtigt werden.

Das **Arbeitsprinzip** kann etwa folgendermaßen skizziert werden¹¹⁾:

Die Konstitutionsaufklärung höhermolekularer, alicyclischer Verbindungen durch systematischen Abbau ist außerordentlich schwierig und zeitraubend. Gelingt es nun, solche Stoffe in übersichtlicher Weise in die aromatischen Grundkörper überzuführen, so können verschiedene Fragen, wie z. B. die gegenseitige Lage der Ringe und die Stellung von Substituenten, relativ leicht aufgeklärt werden. Durch die Dehydrierung wird eine große Anzahl von Isomeriemöglichkeiten ausgeschaltet, und die aromatischen Grundkörper zeigen typischere Eigenschaften (z. B. Absorptionsspektren) und sind einer Synthese viel leichter zugänglich. An einem bekannten Ringsystem läßt sich dann die zweite Aufgabe, die Ermittlung der Lage von Kohlenstoffdoppelbindungen und von weiteren Substituenten, sowie die Aufklärung stereochimischer Beziehungen weit einfacher erledigen.

Anwendungsbereich der Dehydrierungsmethode.

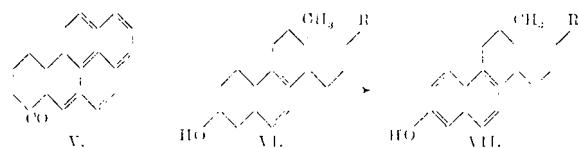
Da wir hier die Dehydrierung im wesentlichen als Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen betrachten, kann davon abgesehen werden, die theoretischen Voraussetzungen für die Bildung ungesättigter und aromatischer Systeme aus höher hydrierten Verbindungen eingehender zu diskutieren. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß in dem angedeuteten Sinne als Endprodukte der Dehydrierungsvorgänge praktisch nur die aromatischen Verbindungen in Betracht kommen, d. h. Derivate des Benzols und kondensierter Benzolringssysteme, und die vollständig dehydrierten sog. aromatischen Heterocyclen mit 5 und 6 Ringgliedern, wie z. B. Thiophen, Pyridin u. a.¹¹⁾. Eine vom theoretischen Standpunkt aus äußerst interessante Ergänzung dieser bekannten „aromatischen“ Systeme bilden die Azulene¹²⁾, deren Grundskelett die „naphthalin-ähnliche“ Kombination eines 5- und 7-Ringes besitzt. Einzelne isolierte 5- und 7-Ringe werden im Gegensatz zu dieser Kombination im wesentlichen nicht dehydriert, auch wenn sie sich, wie beispielsweise im Indan, in Verbindung mit einem Benzolring befinden. Desgleichen können mit den gebräuchlichen Dehydrierungsmethoden keine Doppelbindungen in längere aliphatische Ketten eingeführt werden, wenn man von einigen wenigen Sonderfällen absieht. Das Verhalten solcher nicht dehydrierbaren Verbindungen gegen Dehydrierungsreagentien wird im einzelnen noch kurz behandelt werden.

¹¹⁾ W. Häckel: Theoretische Grundlagen der org. Chemie, Bd. I, 365ff. Leipzig 1931.

¹²⁾ Plattner u. Pfeil, Helv. chim. Acta 20, 224 [1937].

gewisse Mengen von sauerstoffhaltigen Dehydrierungsprodukten, wie Phenole, nachzuweisen. Einer der bemerkenswertesten Erfolge in dieser Hinsicht ist die Isolierung des 1,8-Dimethyl-2-oxy-picens (III)^{36, 37)} bei der Dehydrierung der Amyrine, dessen Konstitution durch Synthese des Methyläthers¹⁰⁾ gesichert wurde. Damit konnte die gegenseitige Lage von 24 Kohlenstoffatomen und der charakteristischen Hydroxylgruppe der entsprechenden Triterpene endgültig festgelegt werden. Als weiteres phenolisches Dehydrierungsprodukt wurde aus den meisten Triterpenen ein Trimethyl-naphthol^{41, 42)} erhalten, das später als Oxy-agathalin (IV) (1,2,5-Trimethyl-6-oxy-naphthalin)^{43, 44)} erkannt wurde und aus den Ringen A und B (Formel I) der Triterpene entstellt. Auch die Entstehung des 7-Oxy-1-methyl-phenanthrens aus dem Diterpenalkohol Totarol⁴⁵⁾ und von 9-Phenanthriol aus 9-Oxy-octahydrophenanthren⁴⁶⁾ sind hier zu erwähnen. Ein Beispiel einer ähnlichen, unter sehr milden Bedingungen durchgeföhrten Dehydrierung zeigt die Überführung von Neo-ergosterin (VI) in ein Naphtholderivat (VII)⁴⁷⁾.

Besonders leicht werden Phenole bei der Dehydrierung von **cyclischen Ketonen** erhalten. Diese Reaktion wurde von *Darzens* u. *Lévy*⁴⁸⁾ systematisch untersucht, wobei mit Schwefel bzw. Selen, in recht guten Ausbeuten aus Cyclohexanon Phenol und aus α -Tetralon α -Naphthol erhalten wurde. Ähnliche methodische Versuche sind von *Ruzicka*⁴⁹⁾ an trans- β -Dekalon und an 3-Methyl-cyclohexenon durchgeführt worden. *Fieser*, *Hershberg* u. *Neaman*⁵⁰⁾ erhielten aus dem Keton (V) in etwa 20%iger Ausbeute das entsprechende Oxybenzpyren, wenn mit Schwefel bei tiefer Temperatur (220–230°) kurz dehydriert wurde, während mit Selen bei 310–320° neben Spuren des Oxyderivates besonders 1,2-Benzpyren entstand.



Beispiele für die Anwendbarkeit der katalytischen Methode in solchen Fällen sind die Dehydrierung von 7-Methyl-1-tetralon (Palladium)⁵¹⁾ und von Piperiton (Nickel⁵²⁾ und Palladium⁵³) zu 1-Oxy-7-methyl-naphthalin resp. zu Thymol.

In neuester Zeit sind solche Dehydrierungen systematisch von Linstead u. Michaelis⁵⁴⁾ untersucht worden. α -Tetralon, *ar*- und *ac*- β -Tetralol, trans- α -Dekalon, *cis*- und trans- β -Dekalon, *cis*- und trans- β -Dekalol gaben alle neben Naphthalin die entsprechenden Naphthole in Ausbeuten von 12 - 60%. Die Verbindungen, die dem aromatischen Zustande bereits am nächsten waren, konnten unter milderer Bedingungen dehydriert werden und gaben dementsprechend mehr Naphthole und weniger Naphthalin. Die Untersuchung wurde auch auf Terpenketone ausgedehnt⁵⁵⁾, die mit sehr guten Ausbeuten in Thymol und Carvacrol übergeführt werden konnten.

Extracyclische Ketogruppen dagegen können bei mild der Dehydrierung als solche erhalten bleiben. So kann nach *Barbó*⁵⁶⁾ Acetyl-tetralin mit Schwefel in 70%iger Ausbeute in Methyl-naphthylketon übergeführt werden. Interessant ist ferner, daß bei der Dehydrierung von hydrierten Anthracchinon-derivaten besonders mit Schwefel leicht Anthracchinone entstehen⁵⁷⁾.

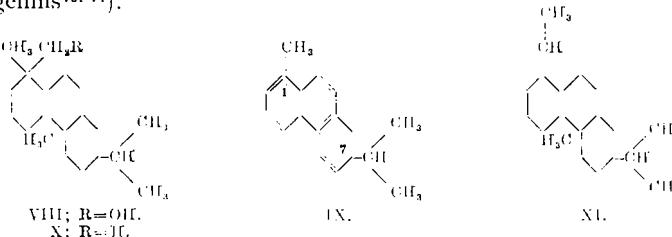
Bei dieser Sachlage ist es verständlich, daß freie und besonders methylierte **phenolische Oxygruppen** bei Dehydrierungen oft erhalten bleiben können. Dies gilt vor allem für die Dehydrierung mit Schwefel⁵⁸⁻⁶¹). Bei Dehydrierungen

mit Selen sind neben Fällen von Erhaltung der Oxy- und Methoxygruppen⁶²⁻⁶⁶) auch Angaben über deren Eliminierung zu finden^{59, 67}), wobei besonders aus den Angaben von *G. A. R. Kon u. F. C. J. Ruzicka*⁶⁸) hervorgeht, daß Dehydrierungstemperaturen von mehr als 300° die Eliminierung stark begünstigen.

Die Eliminierung von solchen Sauerstoffatomen bei Dehydrierungen dürfte wohl ganz allgemein um so leichter erfolgen, je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird. Inwieweit die Leichtigkeit der Eliminierung auch von der Stellung der Sauerstoffatome abhängt, ist vorläufig nicht genau zu übersehen.

Dehydrierungen von Produkten mit **primären Hydroxylgruppen** sind nicht sehr zahlreich. Bei der Dehydrierung von Abietinol (VIII)⁶⁹⁾ erhielten *Ruzicka* u. *Meyer*⁷⁰⁾ Reten (IX) welches auch aus Abietinsäure selbst⁷⁰⁾ und aus Methyl-abieten (X)⁷¹⁾ entstand. Wurde hingegen aus Abietinol zuerst Wasser abgespalten, so bildet sich in der Hauptsache ein Homoreten⁷⁰⁾, das später als 1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren erkannt wurde^{72,73)}. Ganz analoge Verhältnisse sind auch bei der Dehydrierung der Dextropimarsäure⁷²⁻⁷⁴⁾ beobachtet worden. Es tritt demnach bei der Wasserabspaltung aus Abietinol (VIII) eine Retropinakolinumlagerung ein, die zu (XI) führt, bei der direkten Dehydrierung jedoch nicht. Auch bei der Dehydrierung von Hederagenin (I; R = OII)⁷⁵⁾ scheint keine Retropinakolinumlagerung zu einem Äthyl-derivat zu erfolgen. Derivate, die dem Homoreten und dem Homopimanthren (1-Äthyl-7-methyl-phenanthren) entsprechen würden, konnten dabei nicht isoliert werden⁷⁶⁾.

Interessanterweise tritt bei der Dehydrierung des Hedera-
genins aber auch die Wanderung der einen der geminalen Me-
thylgruppen nicht in Erscheinung, die sonst (vgl. S. 132)
zur Bildung von 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin führt^{36, 37)}.
Dieses Dehydrierungsprodukt scheint sich also nicht zu bilden,
wenn die eine der geminalen Methylgruppen sauerstoffhaltig
ist. Außer bei Hederagenin zeigt sich dies auch bei der De-
hydrierung des entsprechenden Aldehyds, des Gypso-
genins^{75, 77)}.



Derivate mit freien und veresterten **Carboxylgruppen** sind recht viele dehydriert worden. Daß gewisse Carbonsäuren bei der Dehydrierung mit Schwefel leicht decarboxyliert werden, zeigte sich bereits bei der Bildung von Reten aus Abietinsäure, also bei einer der allerersten Dehydrierungsreaktionen, die genauer untersucht wurden. Wie die Erfahrung ergibt gilt für ähnliche Fälle ganz allgemein die Regel, daß an einem quarternären Kohlenstoff stehende Carboxyle, auch wenn sie verestert sind^{67, 74}), recht leicht abgespalten werden, was sich nicht nur bei Naturprodukten, sondern auch im Verlaufe einer Reihe von Synthesen bestätigt hat^{75, 76}.

Sekundäre und primäre Carboxylgruppen können dagegen bei Dehydrierungen recht wohl erhalten bleiben. Präparativ wurde diese Möglichkeit zuerst wahrscheinlich von Darzens u. Levy⁸⁰⁾ zur Herstellung von 1-Methyl-7-isopropyl-3-naphthoësäure verwendet, die aus der entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydro-Verbindung durch Dehydrierung mit Schwefel bei 230-240° entstand. 4-Methyl- α -naphthoësäure

- ⁴⁰) *Ruzicka u. Hofmann*, Helv. chim. Acta **20**, 1155 [1937].
⁴¹) *Ruzicka, Brügger, Egli, Ehmann*, *Fortschr. u. Hösl*, ebenda **15**, 431 [1932].
⁴²) *Ruzicka, Hösl u. Hofmann*, ebenda **19**, 370 [1936].
⁴³) *Ruzicka, Hofmann u. Frei*, ebenda **8**, 386.
⁴⁴) *Ruzicka, Hofmann u. Schellenberg*, ebenda **8**, 1391.
⁴⁵) *Ruzicka, Hofmann u. Schellenberg*, ebenda **10**, 116.
⁴⁶) *Short u. Stromberg*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 516.
⁴⁷) *Cook, Haworth u. Lawrence*, ebenda **1936**, 71.
⁴⁸) *H. H. Hoxie*, Liebigs Ann. Chem. **511**, 292 [1934].
⁴⁹) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **191**, 181 [1932], u. spätere Mitteilungen.
⁵⁰) *Helv. chim. Acta* **19**, 419 [1936].
⁵¹) *Ruzicka u. Morgia*, Helv. chim. Acta **19**, 377 [1936].
⁵²) *Treibs u. Schenck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2335 [1927].
⁵³) *Rodd, Watters, Rutherford u. Hughesden*, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2065.
⁵⁴) *Linstead, Michalits u. Thomas*, ebenda **1940**, 1134.
⁵⁵) *Linstead*, Michalits u. Thomas, ebenda **1940**, 1139.
⁵⁶) *Barbot, Bull. Soc. chim. France* **[4]** 47, 1314 [1930].
⁵⁷) *Fieser u. Seligmann*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2600 [1934].
⁵⁸) *Fieser u. Holmes*, ebenda **58**, 2319 [1936].
⁵⁹) *G. Haberlein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1380 [1936].
⁶⁰) *Darzens u. Lévy*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**, 469 [1935].
⁶¹) *Chuang, Tien u. Huang*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 589 [1937]; *H. H. Short u. Stromberg*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1619.
⁶²) *short, Stromberg u. Wilts*, J. chem. Soc. [London] **1938**, 319.
⁶³) *Hill, Short u. Higginbottom*, ebenda **8**, 317.
⁶⁴) *Haworth u. Sheldrick*, ebenda **1934**, 864.
⁶⁵) *Ruzicka u. Widdmann*, Helv. chim. Acta **15**, 907 [1932].
⁶⁶) *Butenandt, Weidlich u. Thompson*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 601 [1935].
⁶⁷) *Nirpendranan u. Chatterjee*, J. Indian chem. Soc. **13**, 659 [1936].
⁶⁸) *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 187.
⁶⁹) Formel der Abietinsäure nach *Ruzicka u. Sternbach*, Helv. chim. Acta **21**, 565 [1938].
⁷⁰) *Edwards*, **6**, 581 [1922].
⁷¹) *Ruzicka, Waldmann, Meyer u. Hösl*, ebenda **18**, 169 [1935]. Das Methyl-abieten (X) wurde aus Abietinol über den entsprechenden Aldehyd und Reduktion des Semicarbazons nach Wolff-Kishner erhalten. ⁷²) *Ruzicka, de Graaff u. Müller*, ebenda **15**, 1300 [1932].
⁷³) *Haworth*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2717.
⁷⁴) *Ruzicka u. Balas*, Helv. chim. Acta **7**, 875 [1924].
⁷⁵) Zur Konstitution des Heferogenins und Gypsoegenins vgl. *Ruzicka u. Gluconol*, ebenda **20**, 299 [1937].
⁷⁶) *Ruzicka, Hösl u. Ehmann*, ebenda **17**, 442 [1934].
⁷⁷) *Ruzicka, Brügger, Egli, Ehmann u. Goldberg*, ebenda **15**, 1493 [1932].
⁷⁸) *Bardhan u. Sen-Gupta*, J. chem. Soc. [London] **1932**, 2520.
⁷⁹) *Cook, Haworth u. Robinson*, ebenda **1935**, 607.
⁸⁰) *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **194**, 2056 [1932].

diese Umwandlung bei bedeutend tieferen Temperaturen bewirken. Da unter diesen milden Reaktionsbedingungen andere Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Cyclopentanderivate, nicht angegriffen werden, so können Kohlenwasserstoffgemische durch selektive Dehydrierung getrennt werden¹⁰⁸⁾. Diese Methode wurde deshalb zur Untersuchung der „Naphthene“ des Erdöls verwendet^{109, 110)}. Eine große Zahl substituierter Cyclohexane, hydrierter Naphthaline und Phenanthrene und hydrierter Derivate höher kondensierter aromatischer Systeme sind katalytisch sehr glatt zu ihren aromatischen Grundkörpern dehydriert worden. Erwähnt seien die Dehydrierungen vom Menthane¹¹¹⁾, Hexahydro-ziugiberen⁹³⁾, Dekalin^{110, 112, 113)}, 2-Benzyl-dekalin¹¹⁴⁾, Hydrindan¹⁰⁹⁾, Hexahydrofluoren¹¹¹⁾ und Octahydroanthracen¹¹⁵⁾. Bei höher siedenden Produkten kann dabei die apparativ etwas unständliche Dehydrierung in Dampfphase ohne Nachteile durch einfaches Erhitzen am Rückfluß in Gegenwart des Katalysators ersetzt werden. Jedoch ist stets dafür Sorge zu tragen, daß das Dehydrierungsgemisch die notwendige Temperatur, die in gewissen Fällen bis gegen 350° betragen kann, auch wirklich erreicht.

Das Verhalten von Tetralin, Oktalin, Dekalin, Octahydroanthracen und Octahydrophenanthren gegen Platin- und Palladiumkatalysatoren ist neuerdings von *Linstead* und Mitarbeitern sehr eingehend untersucht worden^{54, 113, 116)}. Danach wird Tetralin schon bei Temperaturen von 185° in flüssiger Phase rasch dehydriert, wenn z. B. durch Anlegen eines schwachen Vakuums für kräftiges Sieden gesorgt wird. Dekalin benötigt dagegen eine Temperatur von etwa 300°, und Oktalin wird vor der endgültigen Dehydrierung erst zu Tetralin und Dekalin disproportioniert. Ähnlich verläuft auch die katalytische Dehydrierung von Limonen⁵⁵⁾, das beim Erhitzen in Gegenwart des Katalysators schon bei 140° zu Menthane und Cymol disproportioniert wurde. Vollständige Dehydrierung trat aber erst bei etwa 305° ein. Auch Cadinene verhielt sich entsprechend.

Wenn auch für solche Dehydrierungen die katalytische Methode wegen ihrer Einfachheit und Sauberkeit wohl die besten Resultate gibt, so sind doch zahlreiche Fälle der Verwendung von Schwefel und Selen bekannt. Bei der Dehydrierung teilweise ungesättigter Verbindungen geben diese beiden Reagentien im allgemeinen gute Resultate, wie sich aus den Arbeiten von *L. Ruzicka, R. D. Haworth, J. W. Cook* und anderen ergibt. Perhydrierte Verbindungen widerstehen jedoch der Dehydrierung nach diesen chemischen Methoden bis zu Temperaturen von mehr als 350°. Daß Tetrahydrocadinene, im Gegensatz zu Cadinene selbst, durch Schwefel bei etwa 200–260° nicht dehydriert wird, wurde schon sehr früh festgestellt⁹). Interessanterweise lassen sich jedoch die Perhydroazulene mit diesem Reagens dehydrieren¹¹⁷⁾. Trans-Dekalin wurde im Einschlußrohr bei 350° von Selen kaum angegriffen¹¹⁸⁾, und 2-Methyl-dekalin gab bei 320–350° nur eine sehr geringe Ausbeute¹¹⁹⁾ an Dehydrierungsprodukt. Diese außerordentliche Resistenz perhydrierter Verbindungen gegen die chemischen Dehydrierungsmethoden hängt wohl mit dem Mechanismus dieser Reaktionen zusammen.

Dehydrierungen unter Veränderung des Kohlenstoffskeletts.

Das Verhalten quaternärer Methylgruppen bei der Dehydrierung ist recht eingehend untersucht worden und von ausschlaggebendem Interesse, da eine große Anzahl von Naturstoffen solche Gruppen enthält. Daß bestimmte Methylgruppen bei der Dehydrierung eliminiert werden können, ist zum ersten Male von *L. Ruzicka* und Mitarbeitern^{3, 6, 7)} bei den Sesquiterpenderivaten der Eudesmolreihe mit Sicherheit festgestellt worden, deren Dehydrierung mit Schwefel zu Eudalin führte. Die Vermutung, daß die abgespaltene Methylgruppe in dem hydrierten Ringsystem eine Stelle einnimmt, die im aromatischen Zustand nicht mehr möglich ist und daher als Hindernis für die Dehydrierung abgespalten wird, hat sich in der Folgezeit vollauf bestätigt. Wichtig ist dabei, daß die quaternäre Gruppe stets vollständig eliminiert

wird und nur in ganz bestimmten Fällen an ein benachbartes Kohlenstoffatom wandert. Diese Regel hat sich aus den Dehydrierungsresultaten einer großen Zahl von Naturprodukten ergeben, unter denen die Sterine besonders erwähnt seien. Ihrer Bedeutung entsprechend, wurde diese Gesetzmäßigkeit auch recht eingehend an synthetischem Material untersucht. So gab z. B. *Jonen*, das zwei geminale Methylgruppen enthält, bei der Dehydrierung mit Schwefel oder Selen 1,6-Dimethyl-naphthalin^{15, 120)}. Weitere entsprechende Erfahrungen ergaben sich aus zahlreichen Untersuchungen, von welchen diejenigen von *J. W. Cook*^{79, 106, 121, 122)} und *R. P. Linstead*^{123, 124)} besonders erwähnt seien.

Auf Grund der Versuche von *Zelinsky*^{125–127)} war man früher geneigt, anzunehmen, daß die katalytische Dehydrierung durch quaternäre Gruppen verunmöglich werde. Das heute bekannte Tatsachenmaterial läßt sich mit dieser Ansicht nicht mehr in Einklang bringen. Allerdings unterscheidet sich die katalytische Dehydrierung in dieser Beziehung von den chemischen Methoden ziemlich stark, wie im folgenden ausgeführt wird.

*Ruzicka u. Waldmann*¹²⁸⁾ haben bereits vor langer Zeit gezeigt, daß sowohl aus Abietinsäure als auch aus Fichtelit¹²⁹⁾ mit Palladiumkohle in ausgezeichneter Ausbeute (85%) Reten entstehen. Die entbundenen Gase enthielten in beiden Fällen reichlich Methan. Damit war gezeigt, daß quaternäre Gruppen kein prinzipielles Hindernis für die katalytische Dehydrierung sind.

Besonders eingehend wurden aber solche Fälle vor kurzem von *Linstead* und Mitarbeitern untersucht^{55, 113, 116)}. Oktaline ohne quaternäre Methylgruppen werden bei ihrem Siedepunkt rasch zu Tetralin und Dekalin disproportioniert, worauf das erstere weiter dehydriert wird, während die Dehydrierung der vollständig gesättigten Verbindung unter diesen Bedingungen nur sehr langsam verläuft. Bei den in 9-Stellung substituierten Octalinen ist die Disproportionierung verhindert. Dementsprechend werden diese erst bei höheren Temperaturen dehydriert, d. h. erst wenn Temperaturen erreicht werden, bei denen auch die vollständig gesättigten Dekaline mit praktisch genügender Geschwindigkeit reagieren (etwa 330°). Zwischen den Dekalinen mit oder ohne quaternäre Methylgruppe scheint jedoch in bezug auf die Dehydrierungstemperatur kein wesentlicher Unterschied zu bestehen; nur verlief die Dehydrierung bei den 9-Methyl-dekalinen etwas langsamer und mit etwas schlechteren Ausbeuten¹¹³⁾.

Es ist aber von Interesse, festzustellen, daß sowohl Dekalin als auch 9-Methyl-dekalin nach der katalytischen Methode bei tieferer Temperatur dehydriert werden als mit Selen.

Selinen, das ebenfalls eine quaternäre Methylgruppe enthält, liefert bereits bei 205°, allerdings in relativ langsamer Reaktion, etwa ein Drittel an Eudalin neben Tetrahydro-selinen⁵⁶⁾. Die Abspaltung einer angulären Methylgruppe bei so tiefer Temperatur ist wohl bis jetzt bei katalytischen Dehydrierungen nie beobachtet worden.

Im Gegensatz zur katalytischen Dehydrierung werden bei Verwendung von Schwefel und Selen die notwendigen Dehydrierungstemperaturen durch die Anwesenheit von quaternären Methylgruppen nur unwesentlich erhöht. So ließen sich *Jonen*¹⁵⁾, die Sesquiterpene der Eudesmolgruppe³⁾ und ähnliche Verbindungen mit Schwefel bei Temperaturen dehydrieren, die nicht wesentlich über den zur Dehydrierung der Cadalinderivate^{2, 3)} benötigten lagen. Die Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen waren allerdings in den meisten Fällen bedeutend niedriger, etwa 10% bei *Jonen* und Eudesmol, während bei Cadinene 50–60% erhalten wurden³⁾. Ähnliche Ausbeuten werden bekanntlich auch bei der Dehydrierung mit Selen¹³⁰⁾ erhalten. Abweichend von diesen bereits partiell ungesättigten Verbindungen unterliegen aber perhydrierte Verbindungen der Dehydrierung mit Selen erst von etwa 350° an, unabhängig davon, ob sie quaternäre Methylgruppen enthalten oder nicht. So wurden Cholestan¹¹⁴⁾, Perhydro-Vitamin-D₂¹¹⁴⁾ und andere vollständig gesättigte Verbindungen^{120, 131, 132)} durch Selen bei Temperaturen bis 350° nur unvollständig oder gar nicht dehydriert. Die Beobachtungen, daß

¹⁰⁸⁾ *Zelinsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3078 [1912]. ¹⁰⁹⁾ *Zelinsky*, ebenda **56**, 1718 [1923].

¹¹⁰⁾ *Kaifer*, ebenda **57**, 1261 [1924].

¹¹¹⁾ *Zelinsky*, ebenda **58**, 787 [1923].

¹¹²⁾ *Zelinsky*, ebenda **58**, 1723.

¹¹³⁾ *Linstead, Millidge, Thomas u. Walpole*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1146.

¹¹⁴⁾ *Cook u. Hewett*, ebenda **1938**, 92.

¹¹⁵⁾ *Maillard, C. R. hebdo. Séances Acad. sci.* **200**, 1856 [1935].

¹¹⁶⁾ *Linstead u. Thomas*, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1127.

¹¹⁷⁾ *Ruzicka u. Hänggi-Smit*, Helv. chim. Acta **14**, 1110 [1931].

¹¹⁸⁾ *Ruzicka u. Kügel*, ebenda **19**, 424 [1936].

¹¹⁹⁾ *Burret, Cook u. Linstead*, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1035.

¹²⁰⁾ *Clemo u. Dickenson*, J. chem. Soc. [London] **1935**, 735.

¹²¹⁾ *Cook u. Girard*, Nature [London] **133**, 377 [1934].

¹²²⁾ *Buchmann, Cook, Hewett u. Iball*, J. chem. Soc. [London] **1938**, 54.

¹²³⁾ *Hibbit u. Linstead*, ebenda **1938**, 470. ¹²⁴⁾ *Errington u. Linstead*, ebenda **1938**, 606.

¹²⁵⁾ *Zelinsky u. Schukina*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2180 [1929].

¹²⁶⁾ Ebenda **58**, 1710 [1923].

¹²⁷⁾ *Zelinsky, Packendorff u. Choklowa*, ebenda **68**, 98 [1935].

¹²⁸⁾ *Ruzicka u. Waldmann*, Helv. chim. Acta **16**, 842 [1933].

¹²⁹⁾ *Dieselben*, ebenda **18**, 611 [1935].

¹³⁰⁾ *Dielu u. Kortens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2323 [1927].

¹³¹⁾ *Chuang, Tien u. Ma*, ebenda **69**, 1494 [1936].

¹³²⁾ *Clemo u. Haworth*, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2579.

1,1-Dimethyl-tetralin durch Schwefel und 2,2-Dimethyl- sowie 2,2-Diäthyl-tetralin^{133, 134}) durch Selen im offenen Kolben nicht dehydriert wurden, sind dagegen wohl auf die niedrigen Siedetemperaturen dieser Verbindungen zurückzuführen, da einerseits 2,2-Dimethyl-tetrahydronaphthalen mit Selen bei 300—340° leicht 2-Methyl-phenanthren gab und andererseits auch die Dehydrierung der letzterwähnten Tetraline durch Arbeiten im Rinschlußrohr schon bei 320° erzwungen werden konnte^{133, 135}.

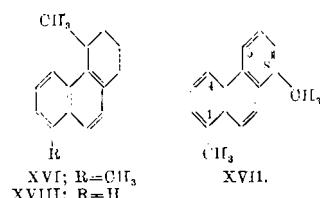
Einige grundsätzlich neue Beobachtungen über das Verhalten quaternärer Methylgruppen bei der katalytischen Dehydrierung sind in den bereits erwähnten Untersuchungen von *Linstead* und Mitarb.^{113, 116} gemacht worden. Mit der Mehrzahl der untersuchten Platin- und Palladiunkatalysatoren wurde die anguläre Methylgruppe des 9-Methyl-dekalins unter Bildung von Naphthalin in der Hauptsache zwar eliminiert, aber es trat daneben stets in kleiner Menge α -Methyl-naphthalin als Nebenprodukt auf. Diese Wanderung scheint besonders mit auf Asbest niedergeschlagenen Platin- und Palladiumkatalysatoren stark in den Vordergrund zu treten. Versuche an dimethylierten Dekalinen und Oktalinen, den Mechanismus dieser Reaktion zu ergründen, haben noch nicht zu einem eindeutigen Resultat geführt¹¹⁶). Spurenweise trat ferner eine ähnliche Wanderung auch bei der Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-tetralin auf, die neben 1-Methyl-naphthalin etwas 1,2-Dimethyl-naphthalin gab.

Abgesehen von den Fällen, die als Retropinakolin-Umlagerung gedeutet werden können (vgl. S. 132), stellt dieser Befund wohl die erste sicher festgestellte Ausnahme von der erwähnten Regel dar, daß quaternäre Methylgruppen stets vollständig eliminiert werden. Sollte er sich verallgemeinern lassen, so wäre damit ein Mittel gefunden, mit Hilfe spezifischer, die Wanderung begünstigender Katalysatoren durch Dehydrierung auch die Stellung quaternärer Gruppen zu erfassen. Über einen entsprechenden, allerdings ergebnislos verlaufenden Versuch an Selenen berichten *Linstead* und Mitarb.⁵⁵.

Es ist für die Verwendung der Dehydrierung zur Konstitutionsermittlung von geradezu grundlegender Bedeutung, daß andere als quaternäre Methylgruppen nicht eliminiert werden und nicht wandern. Dieser Grundsatz ist durch die Praxis in weitaus den meisten Fällen bestätigt worden. Ge-wisse in der Literatur verzeichnete Ausnahmen werden in folgendem besprochen.

Wanderung von Seitenketten. Wie *Mayer* u. *Schiffner*¹³⁶ gezeigt haben, wandeln sich α -Alkyl-naphthaline bei etwa 420° in Gegenwart von Silicagel in β -Alkyl-naphthaline um. Bei α -Phenyl-naphthalin tritt diese Wanderung sogar bereits bei 350° ein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß solche vom eigentlichen Dehydrierungsvorgang unabhängigen Umlagerungen, begünstigt durch das Gefäßmaterial oder den Kontaktträger, mitunter auch bei Dehydrierungen beobachtet werden könnten. Das gesammelte Tatsachenmaterial zeigt jedoch, daß eine α - β -Wanderung in Naphthalinderivaten bei der Selen-dehydrierung unter Benutzung von Temperaturen bis 350° offenbar nicht eintritt. Da solche Wanderungen konstitutions-spezifisch nur in einer bestimmten Richtung möglich schienen, so wäre eine genauere Untersuchung der Thermo-stabilität von Alkylderivaten jener aromatischen Grundkohlenwasserstoffe, die als Dehydrierungsprodukte hauptsächlich in Frage kommen (wie Phenanthren, Chrysene und Picene usw.) sehr wertvoll.

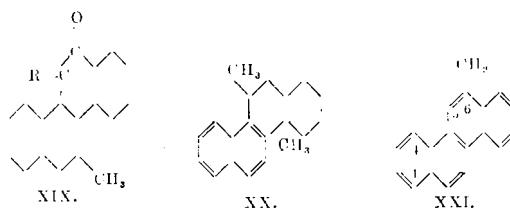
Dieses Problem wurde besonders durch die bei der Dehydrierung verschiedener Phenanthrenderivate beobachteten Umlagerungen¹³⁷ aufgeworfen. So wurde aus dem Kohlenwasserstoff (XVI) mit Selen in der Hauptsache 1,8-Dimethyl-phenanthren (XVII) und nur in geringer Menge das erwartete 1,5-Isonere erhalten. Auch in anderen Fällen trat eine Wanderung von Methylgruppen von der 4- resp. 5-Stellung nach der 1- resp. 8-Stellung ein.



¹³³ *Sen-Gupta*, Sci. and Cult. **2**, 589 [1937]; (*Chem. Ztbl.* **1937** II, 2165).
¹³⁴ *Clemo* u. *Dickenson*, J. chem. Soc. [London] **1937**, 255; *Bogert*, *Davidson* u. *Apfelbaum*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 959 [1934].
¹³⁵ *Sen-Gupta*, J. prakt. Chem. [N. F.] **151**, 82 [1938].
¹³⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 87 [1934].
¹³⁷ *Haworth*, *Marvin* u. *Sheldrick*, J. chem. Soc. [London] **1934**, 454.

Bei der Dehydrierung von (XVIII) konnte weder 4- noch 1-Methyl-phenanthren isoliert werden. Im Gegensatz zu diesen Erfahrungen konnten allerdings *Bachmann* u. *Edgerton*¹³⁸ aus (XVIII) mit Palladiumkohle bei 300—320° 4-Methyl-phenanthren recht glatt erhalten, und auch andere in 4-Stellung substituierte Phenanthrene sind durch Dehydrierung gut herstellbar. Ähnliche Widersprüche ergaben sich auch bei der Herstellung des 1,4-Dimethyl-phenanthrens^{78, 139, 140} und des 4-Methyl-phenanthrens^{63, 141—143}), wo je nach den verwendeten Methoden verschiedene Präparate erhalten wurden.

Auch in der Chrysenereihe wurden von verschiedener Seite unerwartete Resultate erzielt. So erhielt man¹⁴⁴ bei der Dehydrierung des Ketons (XIX; R=CH₃) und des Ketons (XIX; R=H) mit Selen neben geringen Mengen eines Monomethyl-chrysens hauptsächlich Chrysene. Später erhielten auch *Fieser* und Mitarbeiter¹⁴⁵ aus (XX) mit Selen in geringer Ausbeute 6-Methyl-chrysene (XXI) an Stelle des erwarteten 5-Isoneren.



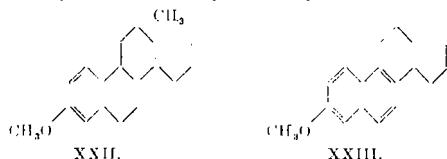
5-Methyl-chrysene konnte aber von *Newman*^{146—148} nach einer anderen Methode, die ebenfalls eine Dehydrierung als letzte Stufe umfaßte, hergestellt werden. Jedoch wurde dabei mit Schwefel bei nur etwa 250° gearbeitet. Man hat versucht, die anormalen Resultate durch sterische Hinderung zu erklären. Auf diesbezügliche Ausführungen¹⁴⁹ sei hier nur hingewiesen; aber es möge erwähnt werden, daß sogar 4,5-Dimethyl-chrysene, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch vorsichtige Dehydrierung mit Schwefel erhalten werden konnte, ohne daß Anzeichen von Umlagerungen oder Abspaltung von Methylgruppen eintraten. Es ist deshalb noch sehr fraglich, ob die bei Monomethyl-derivaten beobachteten Umlagerungen wirklich während der Dehydrierung eintreten. Der ganze Fragenkomplex bedarf noch einer eingehenderen Bearbeitung.

Andere Umlagerungen von Methylgruppen, wie z. B. die beim Abbau des Alantolactons¹⁵⁰ beobachteten, sind wohl unabhängig von der Dehydrierung bereits bei den vor der Dehydrierung vorgenommenen Umsetzungen erfolgt.

Durchaus verschieden von diesen vereinzelten und noch nicht völlig abgeklärten Fällen sind diejenigen Alkylgruppenwanderungen, die im Sinne einer Retropinakolin-Umlagerung verlaufen und bereits (vgl. S. 132) bei der Behandlung des Verhalts von sekundären Hydroxylgruppen erwähnt wurden. Ähnliche Umlagerungen von quaternären Methylgruppen treten aber auch dann ein, wenn nicht Hydroxyle, sondern andere benachbarte Gruppen, wie lange Seitenketten, bei der Dehydrierung eliminiert werden. Das bekannteste und am ge-nauesten untersuchte Beispiel ist dasjenige der Bildung von γ -Methyl-cyclopentenophenanthren bei der Dehydrierung der Sterine. Sicher wird hier in erster Linie die Isooctyl-Seitenkette abgespalten — eine thermische Spaltung, die auch unabhängig von der Dehydrierung bereits vor langem beobachtet wurde¹⁵¹ — worauf dann das in Stellung 13 stehende Methyl nach 17 wandert und damit die Dehydrierung des Ringes C ermöglicht^{152—155}). Dieser Reaktionsmechanismus wird auch dadurch gestützt, daß die Verbindung (XXII) bei der Dehydrierung mit Selen unter Eliminierung (nicht Wan-

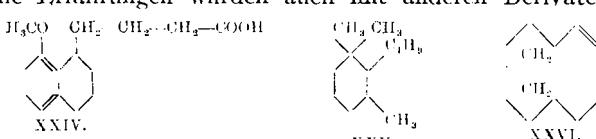
¹³⁸ J. Amer. chem. Soc. **62**, 2219 [1940].
¹³⁹ *Akin*, *Stamatooff* u. *Bogert*, ebenda **59**, 1208 [1937].
¹⁴⁰ *Papa*, *Perlmann* u. *Bogert*, ebenda **60**, 319 [1938].
¹⁴¹ *Radcliffe*, *Sherwood* u. *Short*, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2203.
¹⁴² *Haworth*, ebenda **1932**, 1125.
¹⁴³ *Darzens* u. *Lévy*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **201**, 730 [1935].
¹⁴⁴ *Jones* u. *Ranage*, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1853.
¹⁴⁵ *Fieser*, *Josel* u. *Seligmann*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2134 [1939].
¹⁴⁶ *Newman*, ebenda **62**, 870 [1940].
¹⁴⁷ Vgl. auch *Fieser* u. *Josel*, ebenda S. 1211.
¹⁴⁸ Vgl. auch *Bachmann* u. *Edgerton*, ebenda S. 2550.
¹⁴⁹ *Newman*, ebenda S. 2295.
¹⁵⁰ *Ruzicka*, *Piech*, *Reichstein* u. *Ehmann*, Helv. chim. Acta **18**, 208 [1935].
¹⁵¹ *Fischer* u. *Trebitsch*, Liebigs Ann. Chem. **448**, 241 [1925].
¹⁵² *Cook*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 176 [1935].
¹⁵³ *Bergmann*, ebenda 175.
¹⁵⁴ *Roscahein* u. *King*, ebenda **52**, 299 [1933].
¹⁵⁵ *Cohen*, *Cook* u. *Herrett*, J. chem. Soc. [London] **1935**, 445.

derung!) des Methyls in (XXIII) übergeht¹²¹). (Vgl. auch die Dehydrierung von 8-Methyl-hexahydroindan zu Indan¹²⁴).



Eliminierung von Seitenketten. Eine Eliminierung von Methylgruppen, welche nicht quarternär gebunden waren, ist unseres Wissens bis heute nicht mit Sicherheit beobachtet worden. Spurenweise scheint eine ähnliche Reaktion, die gleichzeitige Eliminierung von zwei genuinalen Methylgruppen an sehr aktiven Katalysatoren bei der Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-tetralin, einzutreten¹¹⁶). Ungeklärt ist jedoch das Verhalten längerer, nichtquarternärer Seitenketten. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß bei vorsichtiger Dehydrierung bei nicht zu hohen Temperaturen auch lange Seitenketten sehr wohl vollständig erhalten bleiben können.

Dehydrierungsprodukte, die Isopropyl-, n-Propyl-, tert-Butyl¹⁵⁶ und noch schwerere Seitenketten¹¹⁴⁾ enthalten, sind zahlreich bekannt. So konnte¹⁵⁶⁾ aus β -Phenyläthyl-oktalin β -Phenyläthyl-naphthalin erhalten werden. Anderseits zeigen aber zahlreiche Beispiele, daß insbesondere bei den relativ hohen Temperaturen der Selendehydrierung solche Seitenketten auch völlig abgespalten werden können. Dies ist beispielsweise der Fall bei der Dehydrierung des Maleinsäure-anhydrid-adduktes von Vitamin D₂ (XII), wobei mit Selen 2,3-Dimethyl-naphthalin, mit Pd-Kohle Naphthalin und β -Naphthoesäure entstehen und die Seitenkette mit den Ringen C und D also vollständig eliminiert wird⁹¹⁾. Man beobachtete ferner die Abspaltung von Buttersäure aus (XXIV) unter Bildung von α -Naphthiol¹⁵⁷⁾. Eine ähnliche Beobachtung machte auch Bergmann¹⁵⁸⁾. Erwähnenswert ist noch, daß 1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexan (XXV) bei 390–400° mit Selen ein Gemisch von m-Xylool und 1,3-Dimethyl-2-n-butyl-benzol gab¹¹⁸⁾. Es ist also teilweise eine vollständige Eliminierung der Butylseitenkette ohne gleichzeitige Wanderung der quarternären Methylgruppe erfolgt. Dehydrierung des dimeren Cyclohexadiens (XXVI) gibt Naphthalin¹⁵⁹⁾. In diesem Falle ist die thermische Herausspaltung von Äthylen auf Grund anderweitiger Erfahrungen nicht unerwartet, und ähnliche Erfahrungen wurden auch mit anderen Derivaten dieses



158) Cook u. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1934**, 365.
 157) Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2382 [1936].
 158) Bergmann, ebenda **60**, 1798 [1938].
 159) Holman, Chemiker-Ztg. **52**, 1102 [1931].

Das Traubenkernöl und die Weintraubentrester-Verwertung

Van Dr. HERBERT ELDRED

Aus dem Forschungslaboratorium der Kasenfabrik **Dr. Arthur Köpp**, Leipzig.

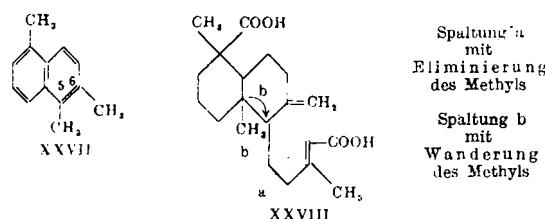
Unter den erschließbaren Fettquellen nimmt das Traubenkernöl eine Sonderstellung ein, nicht allein, weil das aus den Traubenkernen gewinnbare Öl bei relativ guten Ausbeuten ein gutes Speisöl liefert, sondern weil auch in den ausgesprochenen Weinbaugebieten große Mengen anfallen. Es ist somit nicht verwunderlich, daß man seit langem und nicht nur in den Zeiten des erhöhten Bedarfs an inländischen Fetten danach trachtete, die Traubengerne als wesentlichen Bestandteil der Weintraubentrester zur Ölgewinnung heranzuziehen, um somit wenigstens einen Teil der oft in großen Mengen anfallenden Trester noch nutzbar zu machen.

Erstmalig wird das Traubenkernöl im Jahre 1569 erwähnt, u. zw. in einem Privileg des Kaisers *Maximilian II.* an den Musiker *J. F. Ricco*, dem nach *M. Feldhaus*¹⁾ das alleinige Recht zugesprochen wurde, aus Weinbeerkernen Öl zu pressen. *G. Hefter*²⁾ berichtet dann, daß i. J. 1770 in der Provinz Bergamo (Italien) Traubenkernöl gewonnen wird und daß in den folgenden Jahren auf Grund einer 1787 erschienenen Veröffentlichung³⁾ eine ganze Reihe von Fabriken

Bicyclo-[2.2.2]-octans gemacht¹⁶⁰). Auch die Abspaltung von Isopropylgruppen, wahrscheinlich als Isopropylen, ist beobachtet worden^{15, 55}.

In allen diesen Beispielen wurden vorhandene Seitenketten vollständig abgespalten. In anderen Fällen sind Dehydrierungsreaktionen dahingehend interpretiert worden, daß eine Abspaltung der Seitenkette unter Zurücklassung von Methyl erfolgt sei. Die Entstehung von Agathalin (XXVII) aus Agathicin-disäure (XXVIII) wäre demnach durch Spaltung an der mit a bezeichneten Stelle zu erklären⁹⁵), wobei die Methylgruppe in 5-Stellung des Agathalinus den Bindungsort der C₆-Seitenkette andeuten würde. Außer bei Scclareol^{181, 182}) ist ein ähnlicher Reaktionsmechanismus auch zur Erklärung der Entstehung der verschiedenen methylierten Naphthaline bei der Dehydrierung der pentacyclischen Triterpene angenommen worden, wobei das Auseinanderbrechen des Moleküls an Ring C formal mit der Abspaltung von Seitenketten verglichen werden kann (vgl. Formel I, Spaltung nach a; entsprechende Formulierungen siehe ^{37, 41, 43, 163}).

Es darf aber nicht übersehen werden, daß in den meisten Fällen auch die Annahme einer vollständigen Abspaltung der längeren Seitenkette oder der entsprechenden Ringe unter gleichzeitiger Wanderung eines in Nachbarschaft zur Haftstelle stehenden quaternären Methyls die Ergebnisse ebenso gut erklärt (z. B. Schema b, Formel XXVIII). Dieser Vorgang ist von der Sterinchemie bekannt (vgl. den Abschnitt vorher).



Da Modellversuche an synthetischen Stoffen mit längeren Seiteinketten kaum bekannt sind, so kann man vorläufig nicht entscheiden, ob diese vorzugsweise vollständig oder aber unter Zurücklassung einer Methylgruppe eliminiert werden. Möglicherweise können auch beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Eine genauere Kenntnis dieses Reaktionsmechanismus dürfte für die Interpretation der Dehydrierungsergebnisse vieler Naturprodukte wichtig sein. Es würde dann vielleicht möglich, Anhaltpunkte für das Vorhandensein quaternärer Methylgruppen zu erhalten, ähnlich wie die Entstehung des γ -Methyl-cyclopentenophenauthrens auf die Anwesenheit eines quaternären Methyls an C_6 hinweist.

Eingang, 18. August 1941. [A. 71.1] (Schluß folgt.)

¹⁶⁰) *Kasansky u. Blatz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1259 [1935].

¹⁶⁰) *Kasanskij L, Plate, B-P*, *tschen. chem. Ges.* **88**, 1269 [1955].
¹⁶¹⁾ *Ruzicka H, Janot, Hely, chim. Acta* **14**, 645 [1931].

¹⁶²⁾ Ruzicka u. Jahn, Ber. chem. Acta **14**, 648 [1931].
Ruzicka, Lewis, Engel u. Fischer, ebenda **21**, 364 [1938].

¹⁶³⁾ Razicka, Farter, Pieth u. Schellenberg, ebenda 20, 1564 [1937].

entstand, die sich mit der Herstellung von Traubenkernöl beschäftigten. In Deutschland findet das Traubenkernöl ebenfalls 1787 Erwähnung, wonach es in Württemberg in größerem Maßstab gewonnen wird. Während in den darauffolgenden Jahren die Traubenkernölgewinnung in Deutschland wieder eingestellt wurde, wird sie in Frankreich schon in größerem Maßstab betrieben; in vier Departements (Gard, Hérault, Aude und Pyrénées-orientales) werden jährlich bereits 1036000 Zentner Traubengerne gesammelt und aus diesem bei einem durchschnittlichen Ölgehalt von 15% 155000 Zentner Öl gewonnen⁴⁾. Aber auch in anderen Ländern wird man auf das Traubenkernöl aufmerksam, so z. B. in Spanien⁵⁾ und in Californien⁶⁾. Nach dem Weltkrieg, während dessen eine gewisse Steigerung erzielt wurde, geriet das Traubenkernöl zum größten Teil wieder in Vergessenheit. Nur in Italien, Frankreich und auch in Californien wurde die Gewinnung fortgesetzt, wobei aber der Wirtschaftlichkeit der Verfahren erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt und die Gesamtverwertung der Traubentrester mehr in den Vordergrund gerückt wurde. Neuerdings ist in Deutschland im Rahmen der Maßnahmen zur Steigerung der heimischen Fettproduktion auch die Traubenkernölgewinnung ausgerichtet bzw. eingeleitet. Auch in Italien

¹²) Mitt. Gesell. Med., Naturwiss., Techn., **16**, 185 (1917).

²⁾ Chem. Revue **10**, 219 [1903].

⁵) Memoria sulla maniera di estrarre l'olio dei vinaccioli dalle granelle dell'uva, Roma 1787, Société Géorgique.

—
—
—

⁴⁾ Rev. géne. chim. **14**, 186 [1911].
⁵⁾ Nach einem Bericht von William Dally. Canadian & Trade Reports **12**, 85 [1912].

⁵⁾ Nach einem Bericht von Wilson, Daily Consular & Trade R.