

## 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 funktioneller 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. Ruzicka<sup>1)</sup> systematisch verwendet und ausgebaut worden. Bekanntlich konnten aus einer Reihe von Sesquiterpenderivaten durch Dehydrierung mit Schwefel die Naphthalinkohlenwasserstoffe Cadalin<sup>2, 3)</sup> und Eudalin<sup>3)</sup> gewonnen werden. Die Übertragung des gleichen Verfahrens auf einfache Terpene, wie Limonen und Terpinen, ergab p-Cymol<sup>3)</sup>, das bereits seit längerer Zeit als der aromatische Grundkohlenwasserstoff dieser Terpene bekannt war.

Bereits O. Wallach<sup>4)</sup> und später F. W. Semmler<sup>5)</sup> 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-naphthalin<sup>6)</sup> und diejenige des Eudalins als 1-Methyl-7-isopropyl-naphthalin<sup>7)</sup> geklärt, wodurch ein weitgehender Einblick in den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts 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 Agathendisäure in Phenanthreninderivate hat den Weg zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen geebnet. Das gleiche gilt für die Triterpenchemie, da es auf Grund der Dehydrierungsergebnisse gelang, einer Reihe von Verbindungen dieser Klasse das Gerüst von hydrierten Picenen zuzuweisen<sup>8)</sup>.

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. King<sup>9)</sup> sowie Wieland u. Dane<sup>10)</sup> gelangten im Jahre 1932 dadurch

zu einer umwälzenden Formulierung der gesamten Sterinchemie und damit zu den heute gesicherten Konstitutionsformeln. Die in letzten Jahrzehnt erzielten Fortschritte auf dem Gebiete der Sterine und Gallensäuren, der Sexualhormone, des Vitamins D, der herzwirksamen Genine und der krebs-erregenden 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 werden<sup>1)</sup>:

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 stereochemischer 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 Benzolringsysteme, und die vollständig dehydrierten sog. aromatischen Heterocyclen mit 5 und 6 Ringgliedern, wie z. B. Thiophen, Pyridin u. a.<sup>11)</sup>. Eine vom theoretischen Standpunkt aus äußerst interessante Ergänzung dieser bekannten „aromatischen“ Systeme bilden die Azulene<sup>12)</sup>, 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.

\*) Mit diesem Beitrag ist die Reihe der „Neuere Methoden der präparat. organischen Chemie“ abgeschlossen und wird jetzt in einem Band. Format Klein-Oktav, 523 Seiten, erscheinen. Inhalt: 1. Synthesen mit Lithium-organ. Verbb. — 2. Reduktion nach Meerwein-Ponndorf u. Oxydation nach Oppenauer. — 3. Oxydationen m. Bläsaure u. Perjodsäure. — 4. Chromatograph. Adsorption. — 5. Einführung v. Fluor in organ. Körper. — 6. Biochem. Oxydationen u. Reduktionen f. präparat. Zwecke. — 7. Molekulardest. — 8. Reindarst. v. Proteinen. — 9. Substitutionen an aliphat. Verbb. — 10. Synthesen m. Diazomethan. — 11. Oxydationen m. Selen-dioxyd. — 12. Rhodanierungs-Methd. — 13. Hydrierung m. Raney-Katalysatoren. — 14. Borfluorid als Katalysator. — 15. Hydrierung m. Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren. — 16. Die Meth. d. Diensynthese. — Vorausbestellungen schon jetzt beim Verlag Chemie, Berlin W35, Woyrschstraße 37. Preis RM. 6.40.

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

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

<sup>2)</sup> Ruzicka u. Meyer, *Helv. chim. Acta* 4, 505 [1921].

<sup>3)</sup> Ruzicka, Meyer u. Mingazzini, *ibenda* 5, 345 [1922].

<sup>4)</sup> Liebig's Ann. Chem. 239, 49 [1887].

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

<sup>6)</sup> Ruzicka u. Seidel, *Helv. chim. Acta* 5, 369 [1922].

<sup>7)</sup> Ruzicka u. Stoll, *ibenda* 5, 923. <sup>8)</sup> Vgl. L. Ruzicka, diese Ztschr. 51, 5 [1938].

<sup>9)</sup> J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 51, 464, 954 [1932].

<sup>10)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 210, 208 [1932]; 215, 15 [1933].

<sup>11)</sup> W. Hückel: Theoretische Grundlagen der org. Chemie, Bd. 1, 355ff. Leipzig 1931.

<sup>12)</sup> Plattner u. Pfau, *Helv. chim. Acta* 20, 224 [1937].

Dementsprechend ist der Begriff Dehydrierung im folgenden beschränkt. Oxydationsvorgänge, die auf Grund ihres wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus auch als Dehydrierungen bezeichnet wurden, sollen hier nicht besprochen werden.

### Die verschiedenen Dehydrierungsmethoden und Reagentien.

Vereinzelt wurden Dehydrierungsreaktionen schon seit laugem durchgeführt. Es sei hier an die Methode der erschöpfenden Bromierung von A. v. Baeyer u. Villiger<sup>13)</sup> erinnert, die in der Terpenreihe mit Erfolg verwendet worden ist. Auch der dehydrierende Abbau mit Braunstein und Schwefelsäure<sup>14, 15)</sup> ist zu erwähnen. Beide Methoden haben heute praktisch keine Bedeutung mehr.

Als allgemeine Methode ist die katalytische Dehydrierung in Dampfphase, insbesondere mit Nickelkatalysatoren, zu Beginn dieses Jahrhunderts von Sabatier u. Senderens<sup>16)</sup> eingeführt worden. Sie wurde von Zelinsky<sup>17)</sup> durch Verwendung von Platinmetallkatalysatoren verbessert und systematisch untersucht. Da Nickel recht hohe Dehydrierungstemperaturen erfordert und deshalb sehr leicht zu Kohlenstoffabscheidungen und anderen Nebenreaktionen Anlaß gibt, sind Palladium- und Platinkatalysatoren meist vorzuziehen. Zwischen diesen beiden Metallen scheinen wesentliche Unterschiede nicht zu bestehen. Andere Platinmetalle, wie Ruthenium, Rhodium und Iridium, sowie Osmium sind von Zelinsky und Turowa-Pollak<sup>18, 19)</sup> geprüft worden.

Die systematische Verwendung des Schwefels als Dehydrierungsmittel geht, wie erwähnt, auf L. Ruzicka<sup>1, 2, 3)</sup> zurück. Schon früher hatten P. Curie<sup>20)</sup>, W. Kelbe<sup>21)</sup> und K. A. Vesterberg<sup>22)</sup> Schwefel zur Dehydrierung von Kolophonium und der daraus hergestellten Abietinsäure benutzt und dabei Reten erhalten. Die allgemeine Bedeutung dieser Methode war jedoch damals nicht genügend erkannt worden<sup>1)</sup>.

Selen wurde für Dehydrierungen von O. Diels<sup>23)</sup> eingeführt und hat sich in der Folgezeit rasch eingebürgert, da es dem Schwefel gegenüber verschiedene Vorteile aufweist. Andererseits bringen aber die durch die Verwendung von Selen bedingten relativ hohen Dehydrierungstemperaturen auch manche Nachteile mit sich.

Außer diesen gebräuchlichsten Reagentien sind jedoch noch verschiedene andere gelegentlich verwendet worden<sup>24)</sup>. Interessant ist, daß Adsorptionskohle, die oft als Träger für Platinmetallkatalysatoren dient, bereits für sich allein dehydrierend wirken kann<sup>25, 26)</sup>. In günstigen Fällen können auch schon Luftsauerstoff<sup>27)</sup>, Selendioxyd<sup>28)</sup>, konz. Schwefelsäure<sup>29)</sup> usw. Dehydrierung bewirken. Zu erwähnen ist ferner der Vorschlag von Ritter u. Sharpe<sup>30)</sup>, zur Dehydrierung an Stelle von Schwefel Dialkyl-disulfide zu verwenden. Neuerdings ist Chloranil als mildes Dehydrierungsmittel von Arnold u. Collins<sup>31)</sup> empfohlen worden. Ausgedehntere Erfahrungen mit diesen Reagentien fehlen jedoch, so daß ihre Verwendung bei Abbauversuchen von Naturstoffen vorläufig wohl kaum in Frage kommt.

### Reaktionsmechanismus.

Über den Reaktionsmechanismus der Dehydrierung ist wenig Sicheres bekannt. Die Frage wird dadurch kompliziert, daß reine, normale Dehydrierungen, d. h. solche, bei denen keine Spaltung, Bildung oder Umlagerung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen eintreten, in der analytischen Praxis relativ selten sind. In den meisten Fällen ist wohl die eigentliche Dehydrierungsreaktion von teilweise thermolytischen Effekten, z. B. Abspaltung quaternärer Methylgruppen, überlagert. Man

hat zwar versucht, die thermische Zersetzung und die Dehydrierung getrennt zu untersuchen<sup>32, 33)</sup>, doch hat ein solches Vorgehen wohl mit Recht im allgemeinen keinen Eingang in die Praxis der Konstitutionsermittlung gefunden.

Wahrscheinlich liegen den katalytischen Dehydrierungen wesentlich andere Vorgänge zugrunde als den Dehydrierungen mit Schwefel und Selen. Im Endeffekt sind jedoch die Unterschiede zwischen diesen drei gebräuchlichsten Dehydrierungsmethoden nicht sehr bedeutend und scheinen größtenteils durch die verschiedenen Dehydrierungstemperaturen verursacht zu sein. Es ist daher zweckmäßig, von einer getrennten Besprechung der drei Methoden abzusehen. Jedoch wird im Laufe der speziellen Ausführungen wenn nötig immer auf die Eigenheiten der einzelnen Reagentien hingewiesen werden.

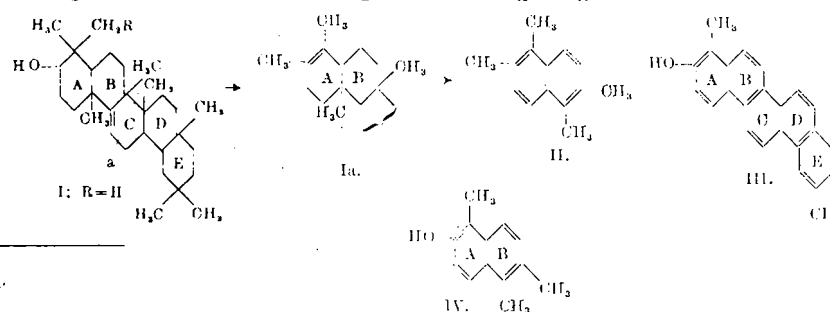
Während zu Beginn fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe der Dehydrierung unterworfen wurden, ist man neuerdings mehr und mehr dazu übergegangen, auch Derivate mit funktionellen Gruppen, z. B. Hydroxylen, als Ausgangsmaterial zu verwenden. Die Rückschlüsse, die aus den Dehydrierungsergebnissen gezogen werden können, werden dadurch sehr erheblich erweitert, da dabei in manchen Fällen andere Dehydrierungsprodukte entstehen als bei der Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe. Oft gelingt es auch, bei der Dehydrierung funktionelle Gruppen zu erhalten oder sie wenigstens in abgewandelter Form im Endprodukte der Dehydrierung nachzuweisen. So können Ketogruppen in phenolische Hydroxylgruppen übergehen. Da der Verlauf der Dehydrierungen oft weitgehend durch die funktionellen Gruppen bestimmt wird, soll vorerst deren Verhalten bei Dehydrierungsreaktionen behandelt werden.

### Das Verhalten funktioneller Gruppen.

**Tertiäre Hydroxylgruppen** werden bei der Dehydrierung, wie zu erwarten, leicht abgespalten. Die Dehydrierungsprodukte sind im allgemeinen identisch mit denjenigen der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. die direkte Dehydrierung des Eudesmols mit Schwefel zeigt<sup>3)</sup>. Ähnliche Erfahrungen bei der katalytischen Dehydrierung machten auch Bachmann u. Wilds<sup>34)</sup>.

**Sekundäre Hydroxylgruppen** werden sehr oft vor Eintritt der eigentlichen Dehydrierung als Wasser abgespalten. Zur Vermeidung des dabei auftretenden Schäumens kann mit Vorteil die Wasserabspaltung im Dehydrierungskolben, aber vor der eigentlichen Dehydrierung durchgeführt werden, wie es von Ruzicka und Mitarbeitern bei der Selendehydrierung der Cholsäure empfohlen wird. Die Zusammensetzung der Dehydrierungsprodukte wurde durch dieses Vorgehen nicht geändert<sup>35)</sup>. Bei den relativ hohen Temperaturen der Dehydrierungen mit Selen werden die sekundären Hydroxylgruppen weitgehend eliminiert, und die Dehydrierungsprodukte bestehen fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen. In der Triterpenreihe treten dabei Dehydrierungsprodukte wie 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin (II) auf, deren Entstehung durch eine Retropinakolinumlagerung im Sinne der Formeln I, Ia und II erklärt werden muß<sup>36, 37)</sup>.

Bemerkenswerterweise scheinen sich die Acetate der Triterpenalkohole anders zu verhalten, indem bei deren Dehydrierung die Retropinakolinumlagerung stark zurücktritt<sup>38, 39)</sup>.



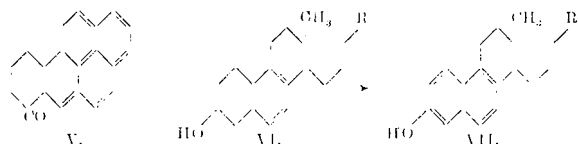
Wenn auch bei solchen relativ energisch durchgeführten Dehydrierungen im allgemeinen in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe entstehen, so gelingt es fast stets, daneben

<sup>13)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2429 [1899].  
<sup>14)</sup> Vgl. dazu Ruzicka, Schinz u. Meyer, Helv. chim. Acta **6**, 1077 [1923].  
<sup>15)</sup> Ruzicka u. Rudolph, ebenda **10**, 915 [1927].  
<sup>16)</sup> Sabatier: Die Katalyse in der org. Chemie, 1914.  
<sup>17)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3121 [1911].  
<sup>18)</sup> Ebenda **58**, 1298 [1925].  
<sup>19)</sup> Ebenda **62**, 2865 [1929].  
<sup>20)</sup> Chem. News **30**, 189 [1874].  
<sup>21)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2174 [1878].  
<sup>22)</sup> Ebenda **38**, 4200 [1905].  
<sup>23)</sup> Vgl. den zusammenfassenden Vortrag, ebenda **69**, A, 195 [1936].  
<sup>24)</sup> Vgl. z. B. H. Meyer: Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, Wien 1938.  
<sup>25)</sup> Bahr, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2258 [1931].  
<sup>26)</sup> Asahina u. Nakanishi, J. pharm. Soc. Japan **48**, 1 [1928].  
<sup>27)</sup> Z. B. Lewis, Ramye u. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1412.  
<sup>28)</sup> Borgwardt u. Schwenk, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1185 [1934]; vgl. dazu auch den 11. Beitrag dieser Reihe: G. Stein, diese Ztschr. **54**, 146 [1941].  
<sup>29)</sup> Z. B. Cook u. Hewett, J. chem. Soc. [London] **1933**, 1098.  
<sup>30)</sup> J. Amer. chem. Soc. **59**, 2351 [1937].  
<sup>31)</sup> Ebenda **61**, 1407 [1939].

<sup>32)</sup> Ruzicka, Hager, Pfeiffer u. Seidel, Liebigs Ann. Chem. **471**, 21 [1929].  
<sup>33)</sup> Ruzicka u. van Veen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1018 [1929].  
<sup>34)</sup> J. Amer. chem. Soc. **60**, 624 [1938].  
<sup>35)</sup> Ruzicka, Goldberg u. Thomann, Helv. chim. Acta **16**, 813 [1933].  
<sup>36)</sup> Ruzicka, Goldberg u. Hofmann, ebenda **20**, 325 [1937].  
<sup>37)</sup> Ruzicka, Schellenberg u. Goldberg, ebenda **8**, 791.  
<sup>38)</sup> Ruzicka u. Lumberton, ebenda **23**, 1341 [1940].  
<sup>39)</sup> Ruzicka u. Rosenkranz, ebenda **8**, 1818.

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)<sup>36, 37</sup> bei der Dehydrierung der Amyrine, dessen Konstitution durch Synthese des Methyläthers<sup>40</sup> 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 Trimethylnaphthol<sup>41, 42</sup> erhalten, das später als Oxy-agathalin (IV) (1,2,5-Trimethyl-6-oxy-naphthalin)<sup>43, 44</sup> erkannt wurde und aus den Ringen A und B (Formel I) der Triterpene entsteht. Auch die Entstehung des 7-Oxy-1-methyl-phenanthrens aus dem Diterpenalkohol Totarol<sup>45</sup> und von 9-Phenanthrol aus 9-Oxy-octahydrophenanthren<sup>46</sup> sind hier zu erwähnen. Ein Beispiel einer ähnlichen, unter sehr milden Bedingungen durchgeführten Dehydrierung zeigt die Überführung von Neo-ergosterin (VI) in ein Naphtholderivat (VII)<sup>47</sup>.

Besonders leicht werden Phenole bei der Dehydrierung von **cyclischen Ketonen** erhalten. Diese Reaktion wurde von *Darzens* u. *Lévy*<sup>48</sup> systematisch untersucht, wobei mit Schwefel bzw. Selen, in recht guten Ausbeuten aus Cyclohexanon Phenol und aus  $\alpha$ -Tetralon  $\alpha$ -Naphthol erhalten wurde. Ähnliche methodische Versuche sind von *Ruzicka*<sup>49</sup> an trans- $\beta$ -Dekalon und an 3-Methyl-cyclohexanon durchgeführt worden. *Fieser*, *Hershberg* u. *Neuman*<sup>50</sup> 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)<sup>51</sup> und von Piperiton (Nickel<sup>52</sup> und Palladium<sup>53</sup>) zu 1-Oxy-7-methyl-naphthalin resp. zu Thymol.

In neuester Zeit sind solche Dehydrierungen systematisch von *Linstead* u. *Michaelis*<sup>54</sup> untersucht worden.  $\alpha$ -Tetralon, *av*- und *ac*- $\beta$ -Tetralol, trans- $\alpha$ -Dekalon, *cis*- und trans- $\beta$ -Dekalon, *cis*- und trans- $\beta$ -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 milderen Bedingungen dehydriert werden und gaben dementsprechend mehr Naphthole und weniger Naphthalin. Die Untersuchung wurde auch auf Terpenketone ausgedehnt<sup>55</sup>, die mit sehr guten Ausbeuten in Thymol und Carvacrol übergeführt werden konnten.

Extracyclische Ketogruppen dagegen können bei milder Dehydrierung als solche erhalten bleiben. So kann nach *Barbot*<sup>56</sup> Acetyl-tetralin mit Schwefel in 70%iger Ausbeute in Methyl-naphthylketon übergeführt werden. Interessant ist ferner, daß bei der Dehydrierung von hydrierten Anthrachinonderivaten besonders mit Schwefel leicht Anthrachinone entstehen<sup>57</sup>.

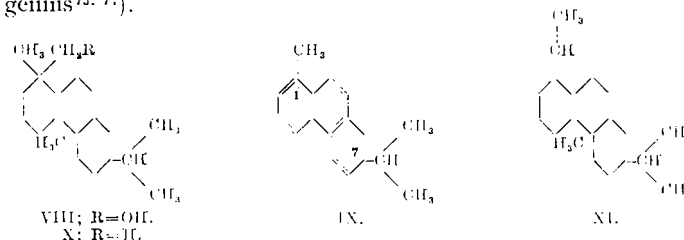
Bei dieser Sachlage ist es verständlich, daß freie und besonders methylierte **phenolische Oxygruppen** bei Dehydrierungen oft erhalten bleiben können. Dies gilt vor allem für die Dehydrierung mit Schwefel<sup>58–61</sup>. Bei Dehydrierungen

mit Selen sind neben Fällen von Erhaltung der Oxy- und Methoxygruppen<sup>62–66</sup> auch Angaben über deren Eliminierung zu finden<sup>59, 67</sup>, wobei besonders aus den Angaben von *G. A. R. Kon* u. *F. C. J. Ruzicka*<sup>68</sup> 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)<sup>69</sup> erhielten *Ruzicka* u. *Meyer*<sup>70</sup> Reten (IX), welches auch aus Abietinsäure selbst<sup>70</sup> und aus Methylabieten (X)<sup>71</sup> entstand. Wurde hingegen aus Abietinol zuerst Wasser abgespalten, so bildet sich in der Hauptsache ein Homoretin<sup>70</sup>, das später als 1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren erkannt wurde<sup>72, 73</sup>. Ganz analoge Verhältnisse sind auch bei der Dehydrierung der Dextropimarsäure<sup>72–74</sup> beobachtet worden. Es tritt demnach bei der Wasserabspaltung aus Abietinol (VIII) eine Retropinakolinnlagerung ein, die zu (XI) führt, bei der direkten Dehydrierung jedoch nicht. Auch bei der Dehydrierung von Hederagenin (I; R = OH)<sup>75</sup> scheint keine Retropinakolinnlagerung zu einem Äthylderivat zu erfolgen. Derivate, die dem Homoretin und dem Homopimanthren (1-Äthyl-7-methyl-phenanthren) entsprechen würden, konnten dabei nicht isoliert werden<sup>76</sup>.

Interessanterweise tritt bei der Dehydrierung des Hederagenins aber auch die Wanderung der einen der geminalen Methylgruppen nicht in Erscheinung, die sonst (vgl. S. 132) zur Bildung von 1,2,5,6-Tetramethyl-naphthalin führt<sup>36, 37</sup>. 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 Dehydrierung des entsprechenden Aldehyds, des Gypsogenins<sup>75, 77</sup>.



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<sup>67, 74</sup>, recht leicht abgespalten werden, was sich nicht nur bei Naturprodukten, sondern auch im Verlaufe einer Reihe von Synthesen bestätigt hat<sup>78, 79</sup>.

Sekundäre und primäre Carboxylgruppen können dagegen bei Dehydrierungen recht wohl erhalten bleiben. Präparativ wurde diese Möglichkeit zuerst wahrscheinlich von *Darzens* u. *Lévy*<sup>80</sup> zur Herstellung von 1-Methyl-7-isopropyl-3-naphthoesäure verwendet, die aus der entsprechenden 1,2,3,4-Tetrahydro-Verbindung durch Dehydrierung mit Schwefel bei 230–240° entstand. 4-Methyl- $\alpha$ -naphthoesäure

<sup>69</sup> *Ruzicka* u. *Hofmann*, *Helv. chim. Acta* **20**, 1155 [1937].

<sup>70</sup> *Ruzicka*, *Bräuninger*, *Egli*, *Ehmann*, *Farter* u. *Hösl*, ebenda **15**, 431 [1932].

<sup>71</sup> *Ruzicka*, *Hösl* u. *Hofmann*, ebenda **19**, 370 [1936].

<sup>72</sup> *Ruzicka*, *Hofmann* u. *Frei*, ebenda **8**, 386.

<sup>73</sup> *Ruzicka*, *Hofmann* u. *Schulenberg*, ebenda **8**, 1301.

<sup>74</sup> *Short* u. *Stromberg*, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 516.

<sup>75</sup> *Cook*, *Heckett* u. *Lawrence*, ebenda **1936**, 71.

<sup>76</sup> *H. Housmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **511**, 292 [1934].

<sup>77</sup> *C. R. Acad. Sci.* **194**, 181 [1932], u. spätere Mitteilungen.

<sup>78</sup> *Helv. chim. Acta* **19**, 419 [1936]. <sup>79</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1500 [1935].

<sup>80</sup> *Ruzicka* u. *Morgeli*, *Helv. chim. Acta* **19**, 377 [1936].

<sup>81</sup> *Treibs* u. *Schmidt*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 2335 [1927].

<sup>82</sup> *Rudt*, *Walters*, *Robertson* u. *Hughesdon*, *J. chem. Soc. [London]* **1920**, 2008.

<sup>83</sup> *Linstead* u. *Michaelis*, *J. chem. Soc. [London]* **1940**, 1134.

<sup>84</sup> *Linstead*, *Michaelis* u. *Thomas*, ebenda **1940**, 1139.

<sup>85</sup> *Barbot*, *Bull. Soc. chim. France* [4] **47**, 1314 [1930].

<sup>86</sup> *Fieser* u. *Seligmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2600 [1934].

<sup>87</sup> *Fieser* u. *Holmes*, ebenda **58**, 2319 [1936].

<sup>88</sup> *G. Haberland*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 1380 [1936].

<sup>89</sup> *Darzens* u. *Lévy*, *C. R. heb. l. Séances Acad. Sci.* **200**, 469 [1935].

<sup>90</sup> *Chuang*, *Tien* u. *Huang*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70**, 878 [1937]; *Hill*, *Short* u. *Stromberg*, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 1619.

<sup>62</sup> *Short*, *Stromberg* u. *Wills*, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 319.

<sup>63</sup> *Hill*, *Short* u. *Higginbottom*, ebenda **8**, 317.

<sup>64</sup> *Haworth* u. *Sheldrick*, ebenda **1934**, 84.

<sup>65</sup> *Ruzicka* u. *Waldmann*, *Helv. chim. Acta* **15**, 907 [1932].

<sup>66</sup> *Butenandt*, *Weidlich* u. *Thompson*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 601 [1933].

<sup>67</sup> *Nripendranath* u. *Chatterjee*, *J. Indian chem. Soc.* **13**, 659 [1936].

<sup>68</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 487.

<sup>69</sup> Formel der Abietinsäure nach *Ruzicka* u. *Sternbach*, *Helv. chim. Acta* **21**, 565 [1938].

<sup>70</sup> Ebenda **5**, 581 [1922].

<sup>71</sup> *Ruzicka*, *Waldmann*, *Meyer* u. *Hösl*, ebenda **16**, 169 [1933]. Das Methyl-abieten (X) wurde aus Abietinol über den entsprechenden Aldehyd und Reduktion des Semicarbazons nach *Wolff-Kishner* erhalten.

<sup>72</sup> *Ruzicka*, *de Graaf* u. *Müller*, ebenda **15**, 1300 [1932].

<sup>73</sup> *Haworth*, *J. chem. Soc. [London]* **1932**, 2717.

<sup>74</sup> *Ruzicka* u. *Butas*, *Helv. chim. Acta* **7**, 875 [1924].

<sup>75</sup> Zur Konstitution des Hederagenins und Gypsogenins vgl. *Ruzicka* u. *Givonello*, ebenda **20**, 299 [1937].

<sup>76</sup> *Ruzicka*, *Hösl* u. *Ehmann*, ebenda **17**, 442 [1934].

<sup>77</sup> *Ruzicka*, *Bräuninger*, *Egli*, *Ehmann* u. *Goldberg*, ebenda **15**, 1496 [1932].

<sup>78</sup> *Barthman* u. *Son-Gupta*, *J. chem. Soc. [London]* **1932**, 2520.

<sup>79</sup> *Cook*, *Hastwood* u. *Robinson*, ebenda **1935**, 607.

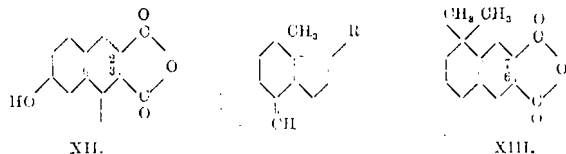
<sup>80</sup> *C. R. heb. l. Séances Acad. Sci.* **194**, 2056 [1932].

konnte so nicht hergestellt werden, da bei der Dehydrierung stets gleichzeitig Kohlendioxyd abgespalten wurde<sup>81)</sup>. Das Verfahren wurde später auf Phenanthren-carbonsäuren<sup>82)</sup> ausgedehnt und ist in neuerer Zeit präparativ sehr häufig verwendet worden. Erwähnt seien außer weiteren Arbeiten von *Darzens* und *Lévy*<sup>83-85)</sup> solche von *Fieser* und *Hershberg*<sup>86, 88, 87)</sup> und von *Cohen* und Mitarb.<sup>88-90)</sup>. Im allgemeinen werden für solche Dehydrierungen Schwefel, Palladium und Platin dem Selen vorgezogen, welches wohl infolge der höheren Dehydrierungstemperaturen leicht Decarboxylierung bewirkt.

Daß bei Dehydrierungen von Carbonsäuren und ihrer funktionellen Derivate an der Carboxylgruppe manchmal Nebenreaktionen verlaufen, ist nicht weiter erstaunlich. So wurde beobachtet, daß aus Estern freie Carbonsäuren und aus Dicarbonsäuren deren Anhydride gebildet wurden<sup>49)</sup>.

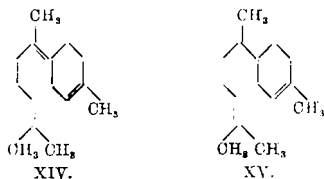
Interessanter ist der Befund, daß Carboxylgruppen im Laufe der Dehydrierung zu Methylgruppen reduziert werden können. Diese Art der Reaktion scheint bis jetzt allerdings nur bei Dehydrierungen mit Selen beobachtet worden zu sein. So erhielten *Windaus* u. *Thiele*<sup>91)</sup> aus dem Dihydro-vitamin-D<sub>2</sub>-maleinsäureanhydrid (XII) 2,3-Dimethyl-naphthalin.

Nach *Thiele* u. *Trautmann*<sup>92)</sup> gibt auch Naphthalin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid bei Behandlung mit Selen in Gegenwart von p-Cyclohexyl-phenol als Wasserstoffdonator dasselbe Dimethyl-naphthalin. Eine ähnliche Beobachtung wurde mit Naphthalin-1,8-dicarbonsäure-anhydrid gemacht. Eines der Carboxyle ging in eine Methylgruppe über, während das andere eliminiert wurde, wobei  $\alpha$ -Methyl-naphthalin entstand. Auch *L. Ruzicka*<sup>49)</sup> berichtet über gleichartige Erfahrungen, indem aus dem Anhydrid (XIII) mit Selen bei 350° 1,6,7-Trimethyl-naphthalin gebildet wurde.



Im Anschluß an diese Ausführungen über funktionelle Gruppen soll der Einfluß bereits im Ausgangsmaterial vorhandener **Doppelbindungen** auf das Resultat der Dehydrierung noch gestreift werden. In der Regel verläuft eine Dehydrierung um so leichter und mit um so besseren Ausbeuten, je näher die zu dehydrierende Verbindung bereits dem aromatischen Zustande ist, d. h. je mehr Doppelbindungen sie bereits besitzt. Dabei kann die Lage der Doppelbindungen eine wesentliche Rolle spielen. So erhielt man<sup>3)</sup> aus Terpinen bei der Dehydrierung mit Schwefel Cymol in etwa 50%iger Ausbeute, während das isomere Limonen nur eine Ausbeute von 15% ergab.

Lage und Zahl der Doppelbindungen im zu dehydrierenden Ausgangsmaterial besitzen allgemein einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an Dehydrierungsprodukten. In einigen Fällen können sie auch die Konstitution der entstehenden Dehydrierungsprodukte bestimmen. So ist bekannt, daß sich die isomeren monocyclischen Sesquiterpene Bisabolen (XIV) und Zingiberen (XV) bei der Dehydrierung verschieden verhalten, indem aus Zingiberen mit Schwefel das bicyclische Cadalin<sup>3, 93)</sup> entsteht, während Bisabolen sowohl mit Schwefel als auch mit Selen nur Benzol-Kohlenwasserstoffe (wahrscheinlich Methyl-isooctyl-benzol) gibt<sup>94)</sup>.



Dies ist bedingt durch die verschiedene Cyclisierungstendenz dieser isomeren Sesquiterpene, und es ist anzunehmen, daß im Falle des Zingiberens die Cyclisierung der Dehydrierung

vorangeht. Analog ist auch das Verhalten der (bicyclischen) Agathien-disäure (XXVIII) zu erklären<sup>95, 96)</sup>, die bei der Dehydrierung sowohl Naphthalin- als auch unter Cyclisierung Phenanthren-derivate gibt.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Leichtigkeit der Dehydrierung wesentlich von der Anzahl der bereits vorhandenen Doppelbindungen abhängig ist. Dementsprechend lassen sich perhydrierte Verbindungen nur äußerst schwer dehydrieren. Bei relativ leichtflüchtigen Verbindungen genügt dann die im offenen Kolben erreichbare Siedetemperatur nicht mehr, um eine Dehydrierung zu erzielen, weshalb zum Überleiten in Dampfphase über einen Katalysator oder zur Dehydrierung im Einschußrohr geschritten werden muß. Aus dieser Tatsache erklären sich manche der beobachteten Widersprüche über die Dehydrierbarkeit solcher Verbindungen, worauf an anderer Stelle noch hingewiesen werden wird.

## Hydrierungseffekte.

Es ist vorläufig nicht zu entscheiden, ob bei der Dehydrierung des Limonens zu Cymol und in ähnlichen Fällen die extra-cyclische Doppelbindung durch eine Wanderung in den Kern oder durch Hydrierung verschwindet. Für die letzte Annahme spricht die Tatsache, daß solche Hydrierungen in anderen Fällen sicher festgestellt werden konnten. So gehen Indene bei 350° in Gegenwart von Selen im Einschußrohr in die entsprechenden Indane<sup>97)</sup> über. In der Triterpenreihe wurde<sup>98)</sup> die Hydrierung einer Doppelbindung beobachtet, die sonst allen Hydrierungsversuchen widerstand: aus Oleanolsäure wurde der gesättigte Kohlenwasserstoff C<sub>30</sub>H<sub>50</sub> erhalten, und  $\beta$ -Amyren ging teilweise in Amyran<sup>97)</sup> über. In ähnlicher Weise erhielten *Dorée* u. *Petrov*<sup>98)</sup> beim Erhitzen von Cholesterilen mit Selen auf 250° Cholestan, während aus Cholesterin Cholestanon<sup>99)</sup> in 30–40%iger Ausbeute entstand. Im allgemeinen kann man demnach erwarten, daß Seitenketten und ähnliche Molekülteile, wie angeschlossene Fünfringe, in den Endprodukten der Dehydrierung in vollständig gesättigter Form vorliegen werden. Aromatische Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten oder mit angeschlossenen ungesättigten Fünfringen, d. h. inden- bzw. acenaphthylenartige Kombinationen, sind als Dehydrierungsprodukte nicht zu erwarten und bis jetzt unseres Wissens mit Sicherheit auch nicht nachgewiesen worden. Die Dehydrierung von Hexahydroindan zu Indan<sup>100)</sup> sowie die Isolierung von  $\gamma$ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren und Methyl-cholanthren bestätigen, neben den Erfahrungen, die an Allyl-Seitenketten<sup>101-104)</sup> und an einer Reihe ungesättigter Fettsäuren<sup>105)</sup> gemacht wurden, diese Annahme.

Hydrierungseffekte können sich sogar bei Doppelbindungen zeigen, die einem Sechsring angehören, bei welchen also eine Dehydrierung zum aromatischen Grundkörper möglich wäre, wie z. B. die von *Cook* u. *Lawrence*<sup>106)</sup> beobachtete Entstehung von  $\alpha$ -Naphthyl-cyclohexan aus  $\alpha$ -Naphthyl-cyclohexen zeigt. Besonders häufig sind natürlich solche Vorgänge bei der katalytischen Dehydrierung, die oft ohne vollständige Entbindung von Wasserstoff im Sinne einer Disproportionierung verläuft.

## Normale Dehydrierungen.

Normale Dehydrierungen, d. h. solche, bei denen keine Spaltung, Umlagerung oder Neubildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eintritt, gehen im allgemeinen nach allen drei gebräuchlichen Dehydrierungsmethoden leicht und mit guten Ausbeuten vor sich, so daß sich solche Prozesse oft auch präparativ verwerten lassen. Die Entwicklung der letzten Jahre läßt für die Dehydrierung solcher Verbindungen, die keine quaternären Kohlenstoffatome enthalten, die katalytische Methode stark in den Vordergrund treten.

Aufbauend auf den Arbeiten von *Sabatier*<sup>107)</sup> über die Dehydrierung von Cyclohexan durch feinverteiltes Nickel zu Benzol beobachtete *Zelinsky*<sup>17)</sup>, daß Platinmetalkatalysatoren

<sup>81)</sup> C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **199**, 1131 [1934].

<sup>82)</sup> Ebenda **200**, 2187 [1935].

<sup>83)</sup> Ebenda **202**, 427 [1936].

<sup>84)</sup> J. Amer. chem. Soc. **57**, 1508 [1935].

<sup>85)</sup> *Cohen*, Nature [London] **136**, 869 [1935].

<sup>86)</sup> *Cohen*, *Cook* u. *Heuvel*, J. chem. Soc. [London] **1936**, 52.

<sup>87)</sup> *Cohen* u. *Warren*, ebenda **1937**, 1315.

<sup>88)</sup> Liebigs Ann. Chem. **521**, 160 [1936].

<sup>89)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2245 [1935].

<sup>90)</sup> *Ruzicka* u. *van Veen*, Liebigs Ann. Chem. **468**, 143 [1929].

<sup>91)</sup> Dieselben, ebenda S. 133.

<sup>92)</sup> Ebenda **201**, 902 [1935].

<sup>93)</sup> Ebenda **203**, 669 [1936].

<sup>94)</sup> Ebenda S. 1851.

<sup>95)</sup> *Ruzicka* u. *Hosking*, Helv. chim. Acta **14**, 203 [1931].

<sup>96)</sup> Dieselben, ebenda **13**, 1402 [1930].

<sup>97)</sup> *Ruzicka* u. *Peyer*, ebenda **12**, 676 [1935].

<sup>98)</sup> J. chem. Soc. [London] **1934**, 1129.

<sup>99)</sup> Ebenda **1935**, 1391.

<sup>100)</sup> *Zelinsky* u. *Titz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2869 [1929].

<sup>101)</sup> *Levina* u. *Trachtenberg*, J. Gen. Chem. Russ. **6**, 764 [1936].

<sup>102)</sup> *Levina* u. *Zurikow*, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **4**, [1935] 1250.

<sup>103)</sup> *Cohen*, *Cook* u. *Heuvel*, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1633.

<sup>104)</sup> *Cook* u. *Haslewood*, ebenda **1935**, 767.

<sup>105)</sup> *Yokoyama* u. *Kotake*, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 138 [1935].

<sup>106)</sup> J. chem. Soc. [London] **1936**, 1431.

<sup>107)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1984 [1911].

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 werden<sup>108</sup>). Diese Methode wurde deshalb zur Untersuchung der „Naphthene“ des Erdöls verwendet<sup>109, 110</sup>). 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 von Menthan<sup>111</sup>), Hexahydro-*zingerone*<sup>93</sup>), Dekalin<sup>110, 112, 113</sup>), 2-Benzyl-dekalin<sup>114</sup>), Hydrindan<sup>100</sup>), Hexahydrofluoren<sup>111</sup>) und Octahydroanthracen<sup>115</sup>). Bei höher siedenden Produkten kann dabei die apparativ etwas umständliche 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<sup>84, 113, 116</sup>). 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 Limonen<sup>55</sup>), das beim Erhitzen in Gegenwart des Katalysators schon bei 140° zu Menthan und Cymol disproportioniert wurde. Vollständige Dehydrierung trat aber erst bei etwa 305° ein. Auch Cadinen 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 Tetrahydrocadinen, im Gegensatz zu Cadinen selbst, durch Schwefel bei etwa 200–260° nicht dehydriert wird, wurde schon sehr früh festgestellt<sup>3</sup>). Interessanterweise lassen sich jedoch die Perhydroazulene mit diesem Reagens dehydrieren<sup>117</sup>). Trans-Dekalin wurde im Einschlußrohr bei 350° von Selen kaum angegriffen<sup>118</sup>), und 2-Methyl-dekalin gab bei 320–350° nur eine sehr geringe Ausbeute<sup>119</sup>) 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<sup>3, 6, 7</sup>) bei den Sesquiterpenderivaten der Eudesmolreihe mit Sicherheit festgestellt worden, deren Dehydrierung mit Schwefel und Selen führte. Die Vermutung, daß die abgespaltene Methylgruppe in dem hydrierten Ringsystem eine Stelle einnimmt, die im aromatischen Zustande nicht mehr möglich ist und daher als Hindernis für die Dehydrierung abgespalten wird, hat sich in der Folgezeit vollumfänglich 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 Dehydrierungsergebnissen 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. Jones, das zwei geminale Methylgruppen enthält, bei der Dehydrierung mit Schwefel oder Selen 1,6-Dimethyl-naphthalin<sup>15, 120</sup>). Weitere entsprechende Erfahrungen ergaben sich aus zahlreichen Untersuchungen, von welchen diejenigen von J. W. Cook<sup>79, 106, 121, 122</sup>) und R. P. Linstead<sup>123, 124</sup>) besonders erwähnt seien.

Auf Grund der Versuche von Zelinsky<sup>125–127</sup>) war man früher geneigt, anzunehmen, daß die katalytische Dehydrierung durch quaternäre Gruppen verunmöglicht 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<sup>128</sup>) haben bereits vor langer Zeit gezeigt, daß sowohl aus Abietinsäure als auch aus Fichtelit<sup>129</sup>) mit Palladiumkohle in ausgezeichneter Ausbeute (85%) Reten entsteht. 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<sup>86, 113, 116</sup>). 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 praktischer 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 Ausbeuten<sup>113</sup>).

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.

Selenin, das ebenfalls eine quaternäre Methylgruppe enthält, liefert bereits bei 205°, allerdings in relativ langsamer Reaktion, etwa ein Drittel an Eudalin neben Tetrahydro-selenin<sup>55</sup>). 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 Jones<sup>15</sup>), die Sesquiterpene der Eudesmolgruppe<sup>3</sup>) und ähnliche Verbindungen mit Schwefel bei Temperaturen dehydrieren, die nicht wesentlich über den zur Dehydrierung der Cadalinderivate<sup>2, 3</sup>) benötigten lagen. Die Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen waren allerdings in den meisten Fällen bedeutend niedriger, etwa 10% bei Jones und Eudesmol, während bei Cadinen 50–60% erhalten wurden<sup>3</sup>). Ähnliche Ausbeuten werden bekanntlich auch bei der Dehydrierung mit Selen<sup>130</sup>) 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 Cholestan<sup>114</sup>), Perhydro-Vitamin-D<sub>2</sub><sup>114</sup>) und andere vollständig gesättigte Verbindungen<sup>130, 131, 132</sup>) durch Selen bei Temperaturen bis 350° nur unvollständig oder gar nicht dehydriert. Die Beobachtungen, daß

<sup>108</sup>) Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3378 [1912]. <sup>109</sup>) Zelinsky, ebenda **56**, 1718 [1923]. <sup>110</sup>) Kaffer, ebenda **57**, 1261 [1924]. <sup>111</sup>) Zelinsky, ebenda **58**, 787 [1923].

<sup>112</sup>) Zelinsky, ebenda S. 1723. <sup>113</sup>) Linstead, Millidge, Thomas u. Walpole, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1146.

<sup>114</sup>) Cook u. Hewitt, ebenda **1938**, 62.

<sup>115</sup>) Maillard, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **200**, 1856 [1935].

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

<sup>117</sup>) Ruzicka u. Haagen-Smit, Helv. chim. Acta **14**, 1110 [1931].

<sup>118</sup>) Ruzicka u. Seidel, ebenda **19**, 424 [1936].

<sup>119</sup>) Barrett, Cook u. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1035.

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

<sup>121</sup>) Cook u. Girard, Nature [London] **133**, 377 [1934].

<sup>122</sup>) Bachmann, Cook, Hewitt u. Ball, J. chem. Soc. [London] **1936**, 54.

<sup>123</sup>) Hibbs u. Linstead, ebenda **1938**, 470.

<sup>124</sup>) Errington u. Linstead, ebenda **1938**, 666.

<sup>125</sup>) Zelinsky u. Schalkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2180 [1929].

<sup>126</sup>) Ebenda **58**, 1716 [1923].

<sup>127</sup>) Zelinsky, Packendorff u. Choktowa, ebenda **68**, 98 [1935].

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

<sup>129</sup>) Dieselben, ebenda **18**, 611 [1935].

<sup>130</sup>) Diels u. Korstens, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2323 [1927].

<sup>131</sup>) Chuang, Tien u. Ma, ebenda **69**, 1494 [1936].

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



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

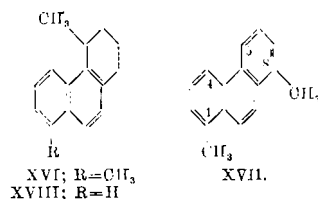
Einige grundsätzlich neue Beobachtungen über das Verhalten quaternärer Methylgruppen bei der katalytischen Dehydrierung sind in den bereits erwähnten Untersuchungen von *Linstead* und Mitarb.<sup>113, 116</sup>) gemacht worden. Mit der Mehrzahl der untersuchten Platin- und Palladiumkatalysatoren wurde die anguläre Methylgruppe des 9-Methyl-dekalins unter Bildung von Naphthalin in der Hauptsache zwar eliminiert, aber es trat daneben stets in kleiner Menge  $\alpha$ -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 geführt<sup>116</sup>). 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 verlaufenen Versuch an Selinen berichten *Linstead* und Mitarb.<sup>55</sup>).

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. Gewisse in der Literatur verzeichnete Ausnahmen werden in folgendem besprochen.

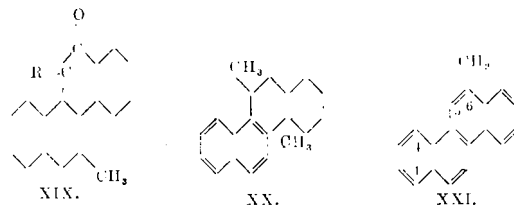
**Wanderung von Seitenketten.** Wie *Mayer* u. *Schiffner*<sup>136</sup>) gezeigt haben, wandeln sich  $\alpha$ -Alkyl-naphthaline bei etwa 420° in Gegenwart von Silicagel in  $\beta$ -Alkyl-naphthaline um. Bei  $\alpha$ -Phenyl-naphthalin tritt diese Wanderung sogar bereits bei 350° ein. Es ist nicht 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  $\alpha$ - $\beta$ -Wanderung in Naphthalinderivaten bei der Selendehydrierung unter Benutzung von Temperaturen bis 350° offenbar nicht eintritt. Da solche Wanderungen konstitutionspezifisch nur in einer bestimmten Richtung möglich scheinen, so wäre eine genauere Untersuchung der Thermostabilität von Alkylderivaten jener aromatischen Grundkohlenwasserstoffe, die als Dehydrierungsprodukte hauptsächlich in Frage kommen (wie Phenanthren, Chrysen und Picen usw.) sehr wertvoll.

Dieses Problem wurde besonders durch die bei der Dehydrierung verschiedener Phenanthrenderivate beobachteten Umlagerungen<sup>137</sup>) 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-Isomere erhalten. Auch in anderen Fällen trat eine Wanderung von Methylgruppen von der 4- resp. 5-Stellung nach der 1- resp. 8-Stellung ein.



Bei der Dehydrierung von (XVIII) konnte weder 4- noch 1-Methyl-phenanthren isoliert werden. Im Gegensatz zu diesen Erfahrungen konnten allerdings *Bachmann* u. *Edgerton*<sup>138</sup>) 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<sup>78, 139, 140</sup>) und des 4-Methyl-phenanthrens<sup>63, 141–143</sup>), wo je nach den verwendeten Methoden verschiedene Präparate erhalten wurden.

Auch in der Chrysenreihe wurden von verschiedener Seite unerwartete Resultate erzielt. So erhielt man<sup>144</sup>) bei der Dehydrierung des Ketons (XIX; R=CH<sub>3</sub>) und des Ketons (XIX; R=H) mit Selen neben geringen Mengen eines Monomethyl-chrysens hauptsächlich Chrysen. Später erhielten auch *Fieser* und Mitarbeiter<sup>145</sup>) aus (XX) mit Selen in geringer Ausbeute 6-Methyl-chrysen (XXI) an Stelle des erwarteten 5-Isomeren.



5-Methyl-chrysen konnte aber von *Newman*<sup>146 148</sup>) 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 Ausführungen<sup>149</sup>) sei hier nur hingewiesen; aber es möge erwähnt werden, daß sogar 4,5-Dimethyl-chrysen, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch vorsichtige Dehydrierung mit Schwefel erhalten werden konnte, ohne daß Anzeichen von Umlagerungen oder Abspaltung von Methylgruppen eintreten. Es ist deshalb noch sehr fraglich, ob die bei Monomethylderivaten 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 Alantolactons<sup>150</sup>) beobachteten, sind wohl unabhängig von der Dehydrierung bereits bei den vor der Dehydrierung vorgenommenen Umsetzungen erfolgt.

Durchaus verschieden von diesen vereinzelt 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 Verhaltens 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 genauesten untersuchte Beispiel ist dasjenige der Bildung von  $\gamma$ -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 wurde<sup>151</sup>) — worauf dann das in Stellung 13 stehende Methyl nach 17 wandert und damit die Dehydrierung des Ringes C ermöglicht<sup>152–155</sup>). Dieser Reaktionsmechanismus wird auch dadurch gestützt, daß die Verbindung (XXII) bei der Dehydrierung mit Selen unter Eliminierung (nicht Wan-

<sup>133</sup>) *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 2219 [1940].

<sup>134</sup>) *Akin, Stanatoff u. Bogert*, ebenda **59**, 1268 [1937].

<sup>135</sup>) *Papa, Perlmann u. Bogert*, ebenda **60**, 319 [1938].

<sup>136</sup>) *Radcliffe, Sherwood u. Short*, *J. chem. Soc. [London]* **1931**, 2263.

<sup>137</sup>) *Harworth*, ebenda **1932**, 1125.

<sup>138</sup>) *Darzens u. Lévy*, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **201**, 730 [1935].

<sup>139</sup>) *Jones u. Runage*, *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 1853.

<sup>140</sup>) *Fieser, Joshel u. Seligmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2134 [1939].

<sup>141</sup>) *Newman*, ebenda **62**, 870 [1940].

<sup>142</sup>) Vgl. auch *Fieser u. Joshel*, ebenda S. 1211.

<sup>143</sup>) Vgl. auch *Bachmann u. Edgerton*, ebenda S. 2550.

<sup>144</sup>) *Newman*, ebenda S. 2295.

<sup>145</sup>) *Ruzicka, Pieth, Reichstein u. Ehausa*, *Helv. chim. Acta* **16**, 208 [1933].

<sup>146</sup>) *Fischer u. Treibs*, *Liebigs Ann. Chem.* **446**, 241 [1925].

<sup>147</sup>) *Cook*, *J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind.* **54**, 176 [1935].

<sup>148</sup>) *Bergmann*, ebenda 175.

<sup>149</sup>) *Rosenheim u. King*, ebenda **52**, 299 [1933].

<sup>150</sup>) *Cohen, Cook u. Hurrell*, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 445.

<sup>132</sup>) *Sen-Gupta*, *Sci. and Cult.* **2**, 589 [1937]; (*Chem. Ztbl.* **1937** II, 2165).

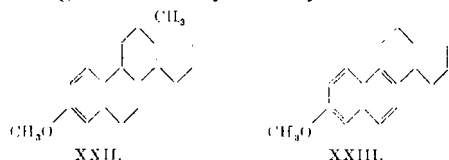
<sup>134</sup>) *Olomo u. Dickenson*, *J. chem. Soc. [London]* **1937**, 255; *Bogert, Davidson u. Apfelbaum*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 959 [1934].

<sup>135</sup>) *Sen-Gupta*, *J. prakt. Chem. [N. F.]* **151**, 82 [1938].

<sup>136</sup>) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 67 [1934].

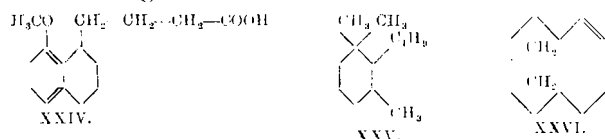
<sup>137</sup>) *Harworth, Maslin u. Sheldrick*, *J. chem. Soc. [London]* **1934**, 454.

derung!) des Methyls in (XXIII) übergeht<sup>121</sup>). (Vgl. auch die Dehydrierung von 8-Methyl-hexahydroindan zu Indan<sup>124</sup>).



**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 geminalen Methylgruppen an sehr aktiven Katalysatoren bei der Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-tetralin, einzutreten<sup>116</sup>). 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. Butyl<sup>156</sup>) und noch schwerere Seitenketten<sup>114</sup>) enthalten, sind zahlreich bekannt. So konnte<sup>156</sup>) aus  $\beta$ -Phenyläthyl-oktalin  $\beta$ -Phenyläthyl-naphthalin erhalten werden. Andererseits 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 D<sub>2</sub> (XII), wobei mit Selen 2,3-Dimethyl-naphthalin, mit Pd-Kohle Naphthalin und  $\beta$ -Naphthoesäure entstehen und die Seitenkette mit den Ringen C und D also vollständig eliminiert wird<sup>91</sup>). Man beobachtete ferner die Abspaltung von Buttersäure aus (XXIV) unter Bildung von  $\alpha$ -Naphthiol<sup>157</sup>). Eine ähnliche Beobachtung machte auch Bergmann<sup>158</sup>). Erwähnenswert ist noch, daß 1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexan (XXV) bei 390–400° mit Selen ein Gemisch von m-Xylol und 1,3-Dimethyl-2-n-butyl-benzol gab<sup>118</sup>). Es ist also teilweise eine vollständige Eliminierung der Butylseitenkette ohne gleichzeitige Wanderung der quarternären Methylgruppe erfolgt. Dehydrierung des dimeren Cyclohexadiens (XXVI) gibt Naphthalin<sup>159</sup>). In diesem Falle ist die thermische Herausspaltung von Äthylen auf Grund anderweitiger Erfahrungen nicht unerwartet, und ähnliche Erfahrungen wurden auch mit anderen Derivaten des

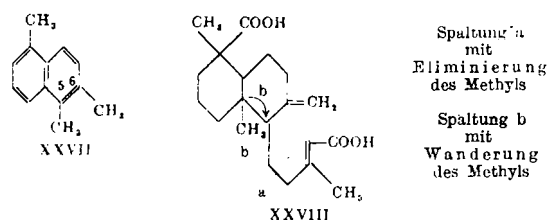


- <sup>156</sup>) Cook u. Hewitt, J. chem. Soc. [London] **1934**, 365.  
<sup>157</sup>) Fieser u. Hersberg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2382 [1936].  
<sup>158</sup>) Bergmann, ebenda **60**, 1798 [1938].  
<sup>159</sup>) Hofmann, Chemiker-Ztg. **57**, 5 [1933].

Bicyclo-[2,2,2]-octans gemacht<sup>160</sup>). Auch die Abspaltung von Isopropylgruppen, wahrscheinlich als Isopropylen, ist beobachtet worden<sup>45, 55</sup>).

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 Agathin-disäure (XXVIII) wäre demnach durch Spaltung an der mit a bezeichneten Stelle zu erklären<sup>95</sup>), wobei die Methylgruppe in 5-Stellung des Agathalins den Bindungsort der C<sub>6</sub>-Seitenkette andeuten würde. Außer bei Sclareol<sup>161, 162</sup>) 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 <sup>37, 41, 43, 163</sup>).

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 quarternären Methyls die Ergebnisse ebenso gut erklärt (z. B. Schema b, Formel XXVIII). Dieser Vorgang ist von der Sterinchemie her bekannt (vgl. den Abschnitt vorher).



Da Modellversuche an synthetischen Stoffen mit längeren Seitenketten 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, Anhaltspunkte für das Vorhandensein quarternärer Methylgruppen zu erhalten, ähnlich wie die Entstehung des  $\gamma$ -Methyl-cyclopentenophenanthrens auf die Anwesenheit eines quarternären Methyls an C<sub>13</sub> hinweist.

Eingeg. 18. August 1941. [A. 71.] (Schluß folgt.)

- <sup>160</sup>) Krasnicky u. Plate, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1259 [1935].  
<sup>161</sup>) Ruzicka u. Janot, Helv. chim. Acta **14**, 645 [1931].  
<sup>162</sup>) Ruzicka, Lewis, Engel u. Fischer, ebenda **21**, 364 [1938].  
<sup>163</sup>) Ruzicka, Porter, Poth u. Schellenberg, ebenda **20**, 1564 [1937].

## Das Traubenkernöl und die Weintraubentrester-Verwertung

Von Dr. HERBERT FIEDLER

Aus dem Forschungslaboratorium der Vasenol-Werke Dr. Arthur Köpp, K.-G., 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 Speiseöl 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 Traubenkerne 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<sup>1</sup>) das alleinige Recht zugesprochen wurde, aus Weinbeerkernen Öl zu pressen. (G. Heftner<sup>2</sup>) 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 Veröffentlichung<sup>3</sup>) eine ganze Reihe von Fabriken

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, Herault, Aude und Pyrénées-orientales) werden jährlich bereits 1036000 Zentner Traubenkerne gesammelt und aus diesen bei einem durchschnittlichen Ölgehalt von 15% 155000 Zentner Öl gewonnen<sup>4</sup>). Aber auch in anderen Ländern wird man auf das Traubenkernöl aufmerksam, so z. B. in Spanien<sup>5</sup>) und in Californien<sup>6</sup>). 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 angeordnet bzw. eingeleitet. Auch in Italien

- <sup>1</sup>) Mitt. Gesch. Med., Naturwiss. Techn. **16**, 188 [1917].  
<sup>2</sup>) Chem. Revue **10**, 219 [1903].  
<sup>3</sup>) Memoria sulla maniera di estrare l'olio dei vinaccioli dalle granelle dell'uva, Rom 1787, Société Geographique.

- <sup>4</sup>) Rev. géo. chim. **14**, 186 [1911].  
<sup>5</sup>) Nach einem Bericht von Wilson, Daily Consular & Trade Reports **16**, 27 [1913].  
<sup>6</sup>) Nach Darner, N. Dakato Station, Spec. Bull. **21**, 370 [1913].