

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

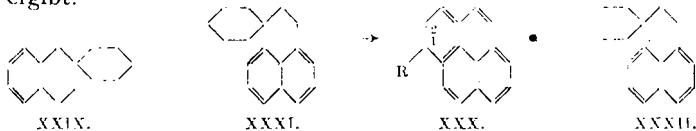
17. Dehydrierungen mit Schwefel, Selen und Platinmetallen

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

(Fortsetzung von S. 137 und Schluß)

Ringerweiterungen. Formal analog den beobachteten Wanderungen von Alkylgruppen lassen sich manche der bekannten Ringerweiterungen formulieren. Besonders die Dehydrierungsergebnisse an Spiro-Verbindungen tragen sehr häufig den Charakter von Retropinakolin-Umlagerungen. Dies gilt beispielsweise für die Bildung¹⁶⁴⁾ von Naphthalin aus Spirocyclopentano-cyclohexanon. Bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, wie des Spiro-cyclopentyl-cyclohexans, ist allerdings die Formulierung als Retropinakolin-Umlagerung nicht möglich. In einigen Fällen ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß entsprechende Umlagerungen bereits bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe erfolgten. Im Zusammenhang mit synthetischen Arbeiten ist die Dehydrierung von Spiro-Verbindungen in neuerer Zeit recht eingehend bearbeitet worden¹⁶⁵⁻¹⁶⁷⁾. Nach Sen-Gupta¹⁶⁸⁾ entstand aus 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin-3,3-spiro-cyclohexan bei der Dehydrierung mit Selen bei etwa 300—350° neben viel Phenanthren auch eine geringe Menge von Anthracen. Offenbar tritt also Spaltung an einer quaternären Bindung und erneuter Ringschluß der entstandenen Seitenkette ein¹⁶⁹⁾. Bemerkenswert ist dabei die relativ tiefe Temperatur, bei der dieser Vorgang eintritt.

Unter den übrigen Beobachtungen Sen-Guptas sei besonders erwähnt, daß 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin-2,2-spiro-cyclohexan (XXIX) unter Verlust von einem C-Atom Phenanthren ergab¹⁷⁰⁾. Analog erhält man nach Cook u. Hewett¹⁶⁶⁾ aus (XXXI) unter Verlust von 2 C-Atomen Pyren, (XXX, R=H), während (XXXII) 1-Methyl-pyren (XXX, R=CH₃) ergibt.



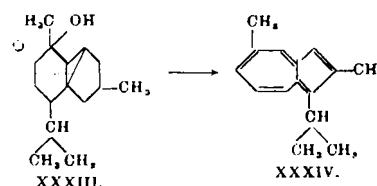
Es liegen aber auch Beobachtungen vor, daß Spirane bei der Dehydrierung nicht umgelagert und dementsprechend nicht aromatisiert wurden^{78,79,103,171,172)}. Bestimmte Regeln sind jedoch aus dem Tatsachenmaterial nicht abzuleiten. Besonders bei vorsichtiger katalytischer Dehydrierung scheinen Spiro-Verbindungen nicht dehydriert zu werden¹²⁵⁾ und lassen sich von anderen dehydrierbaren Isomeren unterscheiden.

Für die Konstitutionsaufklärung der Sterine ist die bei der Dehydrierung auftretende Ringerweiterung zu Chrysen von großer Wichtigkeit gewesen. Diese wurde erstmalig von Diels und Mitarbeitern^{173,174)} bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Palladiumkohle und von Cholsäure mit Selen¹⁷⁵⁾ beobachtet. Auf Grund eingehender Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß diese Art der Ringerweiterung erst bei Temperaturen von mehr als 400° eintritt^{176,177)}. Da in den Fällen, in denen Chrysen entstand, das γ -Methyl-cyclopenteno-phenanthren¹⁷⁸⁾ nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, so ist vielleicht die Annahme berechtigt, daß sich Chrysen aus dem letzteren bei der zu hohen Dehydrierungstemperatur gebildet hat. Wenn auch dieser Übergang bis jetzt experimentell nicht verwirklicht werden konnte⁹⁷⁾, so haben doch entsprechende Modellversuche von Ruzicka u. Peyer⁹⁷⁾ zu interessanten Ergebnissen geführt. α -Methyl-indan bildet sowohl mit Selen als auch mit Palladiumkohle bei etwa 450° reichlich Naphthalin. Naphthalin bildet sich aber auch aus β -Methyl-, α - und β -Äthyl- und sogar aus α -Isooctyl-indan unter diesen Bedingungen. Diese Untersuchung hat gezeigt, daß man mit den Dehydrierungstemperaturen nicht wesentlich über 350° gehen darf, wenn man nicht solche sekundären Reaktionen in Kauf nehmen will. Unterhalb dieser

Temperatur konnten im allgemeinen¹⁷⁸⁾ solche Reaktionen nicht beobachtet werden.

Ringverengerungen. Bei Temperaturen von etwa 400° treten aber auch Ringverengerungen an Cycloheptan- und Cyclooctan-Derivaten ein. Die dabei herrschenden Verhältnisse sind besonders von Ruzicka u. Seidel¹¹⁸⁾ an Modellsubstanzen sehr eingehend untersucht worden. Cycloheptan gab mit Selen (440°) Toluol, Cyclo-octan (390—410°) aber p-Xylo. Auch Alkylderivate dieser Kohlenwasserstoffe und Cyclopentadecan wurden untersucht. Ein einheitliches Reaktionsschema ließ sich nicht aufstellen; jedoch ist bemerkenswert, daß der Cycloheptanring mit Selen schon unter Bedingungen, die nicht wesentlich energischer sind als die zur Überführung von Dekalin in Naphthalin erforderlichen aromatisiert wird. Ältere Erfahrungen von Zelinsky und Mitarb.¹⁰⁸⁾ werden in der zitierten Arbeit¹¹⁸⁾ kurz diskutiert.

Aufspaltung von Ringen. Neben den Ringerweiterungen und Ringverengerungen sind auch Aufspaltung und Neubildung von Ringen Reaktionen, die bei Dehydrierungen häufig beobachtet werden. Die Aufspaltung von Dreiringen in polycyclischen Systemen tritt in Fällen, wo dadurch die Bildung von Dehydrierungsprodukten ermöglicht wird, recht leicht ein. Ein seit langem bekanntes Beispiel hierfür ist die Bildung von Cadalin aus dem tricyclischen Sesquiterpen Copaein¹⁷⁹⁾, welches ja auch bei Behandlung mit Salzsäure leicht in das bicyclische Cadinene-dichlorhydrat übergeht. In neuerer Zeit ist die ähnliche Bildung von Azulen aus tricyclischen Sesquiterpenen beobachtet worden. Nach Komppa¹⁸⁰⁾ entsteht aus Ledol bzw. Leden bei der Dehydrierung neben Cadalin auch ein Azulen. Diese Umsetzung wird von Komppa u. Nyman¹⁸¹⁾ z. B. nach (XXXIII—XXXIV) formuliert.



Ganz analog soll nach Radcliffe u. Short¹⁸²⁾ die Bildung von Guaj-azulen aus Aromadendren vor sich gehen. Überraschend ist, daß in diesen Fällen die Ringsprengung, die zu Azulen führt, der ebenfalls möglichen Bildung von Naphthalinen bevorzugt zu werden scheint. Der primäre Vorgang bei diesen Umsetzungen ist wohl die im wesentlichen auf thermischen Effekten beruhende Aufspaltung einer Ringbildung unter Bildung von ungesättigten Derivaten. Diese werden dann, falls sie eine geeignete Struktur besitzen, dehydriert. Bei Dehydrierungen mit Schwefel und Selen sind aber, abgesehen von den eben angeführten Fällen, solche Erscheinungen kaum beobachtet worden. Die tricyclischen Sesquiterpene z. B. geben im allgemeinen keine oder nur Spuren von aromatischen Dehydrierungsprodukten^{1,183)}.

Bei der katalytischen Dehydrierung dagegen konnte das Verhalten der verschiedenen Ringsysteme von Zelinsky und Mitarb. sehr eingehend untersucht werden. Ihre ersten Versuche zeigten, daß Fünfringe durch metallische Katalysatoren nicht angegriffen wurden. Gewisse Ausnahmen, wie „Cyclohexylmethyl-cyclopentan“¹⁸⁴⁾ und „Dicyclopentyl“¹⁸⁵⁾, die Diphenyl bzw. Naphthalin lieferten, konnten darauf zurückgeführt werden, daß den hydrierten Kohlenwasserstoffen tatsächlich das Kohlenstoffskellet der Dehydrierungsprodukte zukam^{185,186)}. Die katalytische Dehydrierung arbeitete demnach zuverlässig und war zur Aufklärung der Umlagerungen,

¹⁶⁴⁾ Clemo u. Ormston, J. chem. Soc. [London] **1933**, 352.

¹⁶⁵⁾ Nripendra Nath Chatterjee, J. Indian chem. Soc. **14**, 259 [1937].

¹⁶⁶⁾ Derselbe, ebenda **13**, 536 [1936].

¹⁶⁷⁾ Derselbe, ebenda S. 588.

¹⁶⁸⁾ S. C. Sen-Gupta, ebenda **11**, 389 [1934].

¹⁶⁹⁾ Vgl. ¹²²⁾, S. 843, Ann. 2.

¹⁷⁰⁾ S. C. Sen-Gupta, Sci. and Cult. **3**, 57 [1937].

¹⁷¹⁾ Bogert, Science [N. S.] **84**, 44 [1936].

¹⁷²⁾ Perlmann, Davidson u. Bogert, J. org. Chemistry **1**, 300 [1936].

¹⁷³⁾ Diels u. Ödäke, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1231 [1925].

¹⁷⁴⁾ Diels u. Ödäke, ebenda **80**, 140 [1927].

¹⁷⁵⁾ Diels u. Kortens, Liebigs Ann. Chem. **478**, 129 [1930].

¹⁷⁶⁾ Ruzicka, Thonann, Braudonberger, Fürtter u. Goldberg, Helv. chim. Acta **17**, 200 [1934].

¹⁷⁷⁾ Ruzicka u. Goldberg, ebenda **20**, 1245 [1937].

¹⁷⁸⁾ Vgl. aber Venitescu u. Ciocanescu, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1040 [1936].

¹⁷⁹⁾ Henderson, McNab u. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1928**, 3077.

¹⁸⁰⁾ Komppa, Kong. norske Vidensk. Selsk. Skr. **1933**, Nr. 1 (Chem. Ztbl. **1933** II, 3121).

¹⁸¹⁾ C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **22**, 272 [1928] (Chem. Ztbl. **1928** II, 326).

¹⁸²⁾ J. chem. Soc. [London] **1938**, 1200.

¹⁸³⁾ Ruzicka u. Stoll, Helv. chim. Acta **6**, 846 [1923].

¹⁸⁴⁾ Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2755 [1925].

¹⁸⁵⁾ Zelinsky, Titz u. Fatejev, ebenda **59**, 2580 [1926].

¹⁸⁶⁾ Zelinsky u. Titz, ebenda **64**, 183 [1931].

die bei der Herstellung der hydrierten Verbindungen eingetreten waren, sehr wertvoll.

Im Laufe solcher Untersuchungen wurden auch Vertreter einer Reihe bicyclischer Systeme wie des Bicyclo-[1,2,2]-heptans¹⁸⁷), des Bicyclo-[2,2,2]-octans^{189,190} des Bicyclo-[0,3,3]-octans¹⁸⁸ und des Bicyclo-[1,3,3]-nonans¹¹⁴ der Dehydrierung unterworfen. Von diesen sind die Bicyclo-[2,2,2]-octane relativ leicht dehydrierbar, da sie nach einem bekannten Vorgang^{189, 193} in ein Cyclohexan- und ein Äthylen-derivat zerfallen können.

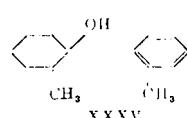
Auch das Verhalten von bicyclischen Terpenen vom Caran-, Pinan- und Thujantypus bei der katalytischen Dehydrierung ist untersucht worden^{55, 190, 192}). In einigen Fällen wurde dabei p-Cymol erhalten; in anderen jedoch bildeten sich unter Aufspaltung eines Ringes Cyclopentanderivate, die der weiteren Dehydrierung widerstanden.

Im allgemeinen ist die Passivität von Cyclopentan-Derivaten^{188, 194, 196} bestätigt worden. Eine eingehendere Untersuchung hat aber ergeben, daß Cyclopentan-Derivate sich doch nicht vollständig resistent verhalten. Cyclopentan z. B. wird in einer Wasserstoffatmosphäre über platinierter Kohle schon bei 300° zu n-Pentan hydriert¹⁸⁷), und auch andere Verbindungen zeigen das gleiche Verhalten¹⁸⁸⁻¹⁹⁰.

Unter gewissen Bedingungen können diese aliphatischen Verbindungen zu Cyclohexanderivaten neu cyclisiert werden und fallen dann der Dehydrierung anheim²⁰⁰). Der angeführte Reaktionsmechanismus wird dadurch gestützt, daß auch aliphatische Verbindungen unter ähnlichen Bedingungen in geringer Menge aromatische Dehydrierungsprodukte liefern. So entstand aus Di-isobutyl p-Xylool und aus Di-isoamyl m-Cymol^{200, 201}.

Der diagnostische Wert der katalytischen Dehydrierung dürfte aber durch diese Beobachtungen kaum einbüßen, da besonders in bezug auf die Ausbeuten ein wesentlicher Unterschied zwischen den normalen Dehydrierungen und den eben beschriebenen Erscheinungen besteht.

Neubildung von Ringen. Die erwähnten Neubildungen von Ringen bei Dehydrierungsreaktionen stehen nicht vereinzelt da. Abgesehen von der Überführung des monocyclischen Zingiberins in ein Naphthalinderivat sind sowohl mit Schwefel und Selen als auch bei katalytischen Dehydrierungen zahlreiche neue Ringschlüsse beobachtet worden. Erwähnt seien die Bildung von Fluoren aus Dicyclohexyl- und Diphenylmethan^{202, 203}) und aus Benzophenon und diejenige von Phenanthren aus Diphenyl-äthan oder Stilben^{100, 202}). Letztere Reaktion²⁰⁴) läßt sich nach *Dewar* und *Read* nur mit einer nach *Zelinsky* hergestellten Palladiumkohle durchführen, während anders hergestellte Platin- und Palladiumkohle keine Cyclisierung verursachten. Nach *Berger* gibt Di-o-tolyl mit Schwefel schon bei 250° Phenanthren²⁰⁵), während mit Selen keine Ringbildung erfolgte. Andere⁶²) erhielten dagegen aus (XXXV) mit 2 Mol Schwefel bei 180-250° zuerst glatt

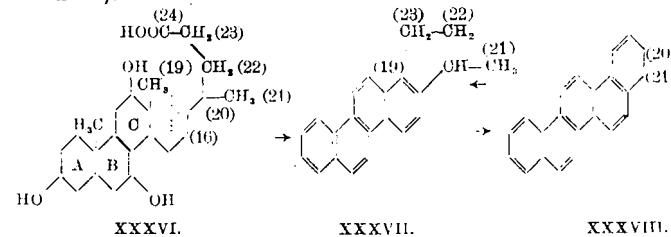


Di-o-tolyl, welches erst durch weiteres Erhitzen mit Schwefel bis zur Destillation Phenanthren gab. Auch 1,2-Diäthyl-cyclohexen-(1) gab bei 24ständigem Erhitzen auf 410-420° im geschlossenen Rohr mit Selen, also unter sehr energischen Bedingungen, Naphthalin⁹⁷). Durch vorsichtiges Arbeiten dürften sich aber solche Nebenreaktionen wohl meist vermeiden lassen.

- ¹⁸⁷) *Zelinsky, Kasanski u. Plate*, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 1415 [1935].
¹⁸⁸) *Barratt u. Linstead*, J. chem. Soc. [London] **1938**, 611.
¹⁸⁹) *Diels, Alder u. Stein*, Ber. dtsc. chem. Ges. **62**, 2337 [1929].
¹⁹⁰) *Zelinsky u. Lexina*, Liebigs Ann. Chem. **476**, 60 [1929].
¹⁹¹) *Zelinsky u. Kasanski*, Ber. dtsc. chem. Ges. **60**, 1036 [1927].
¹⁹²) *Zelinsky*, ebenda **58**, 864 [1925].
¹⁹³) *Alder u. Rickert*, Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 [1936]; Ber. dtsc. chem. Ges. **70**, 1354, 1364 [1937].
¹⁹⁴) *Zelinsky, Michlina u. Ewentowa*, ebenda **68**, 1422 [1935].
¹⁹⁵) *Dentissenko*, Ber. dtsc. chem. Ges. **69**, 2188 [1936].
¹⁹⁶) *Zelinsky, Kasanski u. Plate*, ebenda **68**, 1869 [1935].
¹⁹⁷) *Zelinsky u. Schutkin*, C. R. Acad. Sci. URSS, [russ.] **3**, 255 [1934].
¹⁹⁸) *Dentissenko*, Ber. dtsc. chem. Ges. **69**, 1668 [1936].
¹⁹⁹) *Zelinsky u. Schuchusarowa*, Bull. Acad. Sci. URSS, Ser. chim. **1938**, 571 (Chem. Ztbl. **1938** I, 1508).
²⁰⁰) *Kasanski u. Plate*, Ber. dtsc. chem. Ges. **69**, 1862 [1936].
²⁰¹) *Dieselbo*, J. allg. Chem., Sér. A [russ.] **9**, 496 [1930] (Chem. Ztbl. **1939** II, 3043).
²⁰²) *Zelinsky, Titz u. Gavordovskaja*, Ber. dtsc. chem. Ges. **59**, 2590 [1926].
²⁰³) Vgl. auch *Zelinsky u. Gavordovskaja*, ebenda **61**, 1049 [1928].
²⁰⁴) *Dewar u. Read*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 347 [1936].
²⁰⁵) *Berger*, J. prakt. Chem. [2] **133**, 331 [1932].

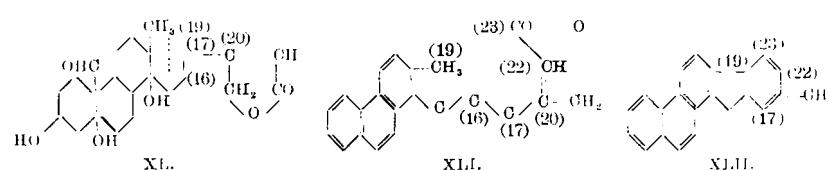
Von etwas anderer Art ist der Ringschluß, der bei der Dehydrierung von Vitamin A mit Selen eintrat²⁰⁶) und zur Bildung von 1,6-Dimethyl-naphthalin führte.

In ähnlicher Weise bilden sich neue Ringe auch bei der Dehydrierung von Sterinen und Gallensäuren. Bei der Dehydrierung der Cholsäure bzw. der Cholatriensäure mit Selen bei 360° konnten *Ruzicka* und Mitarb. *Picen* erhalten^{35, 207}), dessen Entstehung nach Forinel (XXXVI—XXXVIII) erklärt wurde¹⁷⁶.



Ob bei der Dehydrierung von Cholesterin und anderer Sterine ebenfalls *Picen* entsteht, scheint nicht sicher festzustehen. Dagegen wurde sowohl bei der Cholsäure als auch bei den verschiedensten Sterinen noch eine zweite Art der Cyclisierung aufgefunden. Dem entsprechenden aus Cholsäure erhältlichen Dehydrierungsprodukt kommt nach *Bachmann, Cook, Hewett u. Iball*¹²²), die Konstitution eines 5-Methyl-2',1'-naphtha-1,2-fluorens (XXXIX) zu. Die Entstehung dieses Produktes erklärt sich vielleicht durch einfache Cyclisierung der Seitenkette mit dem Kohlenstoff 16 des Sterinskeletts. Die aus Cholesterin, Ergosterin und Phyto-sterinen isolierten homologen Kohlenwasserstoffe^{177, 208}) müßten auf Grund dieses Reaktionsmechanismus einen weiteren Substituenten in 8-Stellung tragen. Sie besitzen jedoch nicht die erwartete Konstitution¹²²), obwohl ihnen auf Grund der Absorptionsspektren¹⁷⁶) ebenfalls die Konstitution von Naphtha-fluoren zukommen dürfte.

Nach *Bergmann*²⁰⁹) handelt es sich um 5,7-disubstituierte Naphthafluorene, deren Entstehung mit der Bildung von 7-Methyl-naphthafluoren bei der Dehydrierung von Strophanthidin²¹⁰) parallel gehen (XL—XLII) würde.

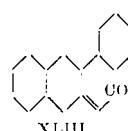


Interessant ist, daß alle diese Cyclisierungen schon bei tieferen Temperaturen eintreten als die bekannte Bildung von Chrysen.

Noch nicht vollkommen aufgeklärt ist die Art der Cyclisierung, die bei der Dehydrierung des monocyclischen Sesquiterpenalkohols Elemol mit Selen oder Schwefel eintritt und zu Eudalin führt²¹¹).

Andere Umlagerungen. Zum Schluß seien noch einige vereinzelte und teilweise noch unübersichtliche Umlagerungen kurz erwähnt, die bei verschiedenen Dehydrierungsreaktionen beobachtet wurden.

Hierher gehören die Bildung von Phenanthren (mit Schwefel) aus einem Kohlenwasserstoff, der als 1-Cyclopentyl-indan betrachtet wird²¹²), sowie die Bildung von Chrysen aus (XLIII) (Platin-Schwarz bei 300-320°²¹³). In beiden Fällen handelt es sich um wenig gesicherte Beobachtungen.



Noch unaufgeklärt ist ferner die Tatsache, daß aus dem einheitlichen Sesquiterpenalkohol Guajol bei der Dehydrierung

- ²⁰⁶) *Heilbronn, Morton u. Webster*, Biochemic. J. **28**, 1494 [1932].
²⁰⁷) *Ruzicka u. Thomann*, Helv. chim. Acta **18**, 216 [1935].
²⁰⁸) *Diels, Gädke u. Körding*, Liebigs Ann. Chem. **459**, 1 [1927].
²⁰⁹) *Bergmann*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2306 [1938].
²¹⁰) *Jacobs u. Elderfield*, J. biol. Chemistry **107**, 143 [1934].
²¹¹) *Ruzicka u. Veen*, Liebigs Ann. Chem. **476**, 70 [1929].
²¹²) *Robinson*, J. chem. Soc. [London] **1936**, 80.
²¹³) *Cook u. Lawrence*, ebenda **1937**, 817.

mit Selen ein anderes Azulen entsteht als bei der Dehydrierung mit Schwefel²¹¹). Es dürfte sich dabei um eine durch die höhere Dehydrierungstemperatur verursachte Alkylverschiebung handeln²¹⁴). Wenig untersucht ist die Entstehung von Naphthalinderivaten bei der Dehydrierung von Sesquiterpenverbindungen mit Azulenstruktur²¹⁵). Ähnliche Umlagerungen treten aber auch bereits beim Erhitzen der Azulene in Abwesenheit von Dehydrierungsreagentien auf²¹⁴).

Partielle Dehydrierung.

Im Anschluß an diese Ausführungen sei noch kurz auf zwei Punkte hingewiesen, die besonders die präparative Verwendung der Dehydrierungsmethode betreffen.

Partielle Dehydrierungen dürften im allgemeinen für analytische Zwecke eher unerwünscht, präparativ hingegen häufig verwendbar sein. Für solche Dehydrierungen ist wohl Schwefel, in entsprechend geringer Menge verwendet, oder allenfalls die katalytische Methode günstiger als Selen.

Von *Braun* u. *Irmisch*²¹⁶) konnten aus Dodekahydrochrysen mit zwei Atomen Schwefel Octahydrochrysen erhalten. Das dimere Cyclohexadien ließ sich in ein Tetralin mit Methylenbrücke überführen¹⁵⁹). Verschiedene Beispiele partieller Dehydrierungen sind in den Arbeiten von *Cook* und Mitarb.^{103, 158, 217}) zu finden. Eines der schönsten Beispiele der Anwendung partieller Dehydrierung ist die Dehydrierung von Neo-ergosterin durch *Honigmann*⁴⁷) (VI—VII).

Disproportionierung.

Von spezieller Bedeutung, besonders im Hinblick auf die katalytische Dehydrierung, sind die sog. Disproportionierungen. Ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Cyclohexadien, gehen in Gegenwart von Platinmetall-Katalysatoren schon bei relativ tiefen Temperaturen in Gemische von aromatischen und vollständig gesättigten Kohlenwasserstoffen über²¹⁸). Solche Reaktionen schienen zuerst von *Knoevenagel* und Mitarb.²¹⁹) beobachtet worden zu sein.

Später zeigte *Wieland*²²⁰), daß Dihydro-naphthalin in Gegenwart von Palladium-Schwarz unter Wärmeentwicklung in Naphthalin und Tetralin übergeht. Thermodynamisch sind diese Übergänge durchaus verständlich, worauf z. B. *Böeseken*²²¹) hingewiesen hat. Am eingehendsten wurden aber solche Disproportionierungen von *Zelinsky* und neuerdings von *Linstead* und Mitarb. untersucht. Cyclohexen²¹⁸), verschiedene Methyl-cyclohexene²²²), Terpene, wie Linonen^{55, 223}) und α -Pinen^{55, 182}) und auch Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten^{101, 102}) wurden in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen. Besonders die Arbeiten von *Linstead*^{54, 55, 113, 116}) zeigen, daß in der Praxis der katalytischen Dehydrierung die Disproportionierungen eine äußerst wichtige Rolle spielen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß die Dehydrierungstendenz des Tetralins zur Hydrierung der verschiedenen ungesättigten Verbindungen ausgenutzt werden konnte^{224, 225}), was einem Disproportionierungsvorgang zwischen ungleichartigen Molekülen entspricht.

Ähnliche Dismutationen¹⁰⁶) können aber auch bei Dehydrierungen mit chemischen Mitteln eintreten und sind im Abschnitt über Hydrierungseffekte behandelt worden. So ist es verständlich, daß bei Dehydrierungen nicht nur aromatische, sondern auch vollständig gesättigte Reaktionsprodukte auftreten. In der Praxis der katalytischen Dehydrierung erreicht man in der Tat selten die Entbindung der theoretisch berechneten Wasserstoffmenge. Aber sogar bei katalytischen Dehydrierungen im Einzelrohr, wo Hydrierungen naturgemäß in großem Maßstabe eintreten müssen, genügen die durch Disproportionierung erhaltenen Ausbeuten an aromatischen Produkten meist zur Identifizierung des „Dehydrierungsproduktes“.

²¹⁴) Unveröffentl. Versuche des VI.

²¹⁵) *Pfau* u. *Platner*, Helv. chim. Acta **23**, 770 [1940].

²¹⁶) Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 883 [1932].

²¹⁷) *Cook* u. *Huslewood*, J. chem. Soc. [London] **1934**, 428.

²¹⁸) *Zelinsky* u. *Pawluk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1420 [1933].

²¹⁹) *Knoevenagel* u. *Heckel*, ebenda **38**, 2816 [1903]; *Knoevenagel* u. *Fuchs*, ebenda S. 2848; *Knoevenagel* u. *Bergdolt*, ebenda S. 2861.

²²⁰) Ebenda **45**, 484 [1912].

²²¹) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **37**, 255 [1918].

²²²) *Zelinsky*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 2055 [1924]. ²²³) *Zelinsky*, ebenda S. 2058.

²²⁴) *Akbari* u. *Suzuki*, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **5**, 255 [1929]; vgl. Chem. Ztrbl. **1929** II, 2033.

²²⁵) Vgl. auch *Kindler* u. *Peschke*, Liebigs Ann. Chem. **501**, 191 [1933].

Heterocyclische Verbindungen.

Wir haben bisher fast ausschließlich die Dehydrierung isocyclischer Verbindungen betrachtet. In neuerer Zeit sind die verschiedenen Dehydrierungsmethoden, besonders aber die katalytische, mit Erfolg auch auf heterocyclische Verbindungen angewandt worden. Vor allem stickstoffhaltige Heterocyclen wurden ziemlich eingehend untersucht. Das Verhalten von Piperidin beim Überleiten über Platin- und Palladiumkatalysatoren ist ausführlich beschrieben worden²²⁶). Pyrrolidin^{227, 228} und Pyrrolidinderivate^{229–231} lassen sich sehr leicht zu Pyrrolen dehydrieren. Dementsprechend geht auch Nicotin rasch in Nicotyrin über²³²). Für diese letztere Dehydrierung wurde auch Schwefel verwendet, wobei allerdings die Ausbeuten sehr unbefriedigend waren²³³). Decahydro-chinoline^{234, 235} und Decahydro-isochinoline^{236, 237} dehydrieren sich sehr leicht. Interessant ist dabei, daß durch partielle Dehydrierung der Decahydro-chinoline *Bz*-Tetrahydro-chinolin erhalten werden kann²³⁴). Der stickstoffhaltige Kern zeigt also die größere Dehydrierungstendenz. Das Verfahren ist präparativ sehr wertvoll, da durch Hydrierung von Chinolin insbesondere *Py*-Tetrahydro-chinolin erhalten wird. In anderen Fällen treten Ringsprengungen, neue Ringschlüsse und Umlagerungen ein^{202, 238}). Besonders *Späth* und Mitarbeiter haben katalytische Dehydrierungen bei ihren Untersuchungen über Alkaloide mit viel Erfolg angewendet²³⁹).

Auch über sauerstoff- und schwefelhaltige Heterocyclen liegen einige Erfahrungen vor. Dihydro-cumarin²⁴⁰ lassen sich zu Cumarene dehydrieren, Hydrofuran gehen in Furane über, und auch Tetrahydro-thiophen läßt sich zu Thiophen dehydrieren^{241, 242}).

Nebenreaktionen.

Im vorangehenden wurden im wesentlichen nur diejenigen Vorgänge bei Dehydrierungsreaktionen ins Auge gefaßt, die zu aromatischen Dehydrierungsprodukten führen. Es finden aber, besonders bei der Einwirkung von Schwefel auf organische Verbindungen, noch verschiedene andere Eingriffe statt, wodurch z. B. auch die Ausbeuten an den „normalen Dehydrierungsprodukten“ in vielen Fällen stark herabgesetzt werden. Eine Zusammenstellung älterer Literatur über solche Beobachtungen findet sich in der mehrfach zitierten Abhandlung von *L. Ruzicka*²⁴³). An neueren Beobachtungen sei die Isolierung eines schwefelhaltigen Produktes bei der Dehydrierung von Elemol erwähnt²¹¹). Über eine ähnliche Erfahrung berichtet auch *L. F. Fieser*²⁴⁴). Da solche Nebenprodukte das Herausarbeiten der aromatischen Kohlenwasserstoffe aber im allgemeinen kaum erschweren, so wird durch ihre Anwesenheit das Bild der Dehydrierung nicht weiter gestört.

Selen nistet sich bei Dehydrierungen offenbar weniger leicht in organische Moleküle ein²³) und verdankt wohl in der Hauptsache diesem Umstand seine vielseitige Verwendbarkeit.

Die Praxis der Dehydrierungen.

Schwefel.

Dehydrierungen mit Schwefel werden auch heute noch im wesentlichen nach der ursprünglich von *Ruzicka* und Mitarb.¹⁹) gegebenen Vorschrift durchgeführt. Man arbeitet dabei stets mit der genau berechneten Menge von Schwefel. Ein Überschuß ist wegen der Gefahr des Eintretens von Nebenreaktionen zu vermeiden. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beginnt meist bei etwa 180° und ist in wenigen Stunden beendet. Rasche Temperatursteigerung ist zu Beginn der Reaktion zu vermeiden, da besonders bei größeren Ansätzen die Gefahr des Überschäumens besteht. Gegen Ende der Reaktion kann, wenn nötig, die Temperatur bis ungefähr 260° gesteigert werden, jedoch ist längeres Erhitzen auf höhere Temperatur in Gegenwart von unverbrauchtem Schwefel zu ver-

²¹⁴) *Zelinsky* u. *Borisow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 150 [1924].

²¹⁵) *Zelinsky* u. *Jurjev*, ebenda **64**, 101 [1931].

²¹⁶) *Wibaut*, *Molster*, *Kauffmann* u. *Lessens*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1127 [1930].

²¹⁷) *Zelinsky* u. *Jurjev*, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2589 [1929].

²¹⁸) *Ehrenstein*, ebenda **64**, 1137 [1931].

²¹⁹) *Jurjev* u. *Schenjan*, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **4**, 1258 [1934] (Chem. Ztrbl. **1938** I, 4293).

²²⁰) *Wibaut* u. *Oberhoff*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 935 [1928].

²²¹) *Morton* u. *Horwitz*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1860 [1935].

²²²) *Ehrenstein* u. *Bunge*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1715 [1934].

²²³) *Jurjev* u. *Mironenko*, Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **6**, 277 [1936]; Chem. Ztrbl. **1937** II, 2356.

²²⁴) *Späth* u. *Polgar*, Mh. Chem. **51**, 190 [1929].

²²⁵) *Späth*, *Berger* u. *Kuntara*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 134 [1930].

²²⁶) *Ehrenstein* u. *Margraff*, ebenda **67**, 486 [1934].

²²⁷) Vgl. die Zusammenfassung bei *Späth* u. *Galimovsky*, ebenda **69**, 2059 [1936].

²²⁸) Dieselben, ebenda **70**, 235 [1937].

²²⁹) *Jurjev* u. *Borisson*, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.] **7**, 138 [1937].

²³⁰) Dieselben, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1395 [1936].

²³¹) Vgl. 1), Seite 12.

²³²) J. Amer. chem. Soc. **55**, 4977 [1933].

meiden. Als normal wird eine Temperatur von etwa 200–220° angeschen. In manchen Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Dehydrierung in schwachem Vakuum vorzunehmen^{245).}

Aufgearbeitet wird fast stets durch direkte Vakuumdestillation des gesamten flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte. Das Destillat ist meist etwas schwefelhaltig. Es ist jedoch nicht ratsam, die Befreiung von Schwefel durch Destillation über Natrium vorzunehmen, da dabei auch ein Teil der aromatischen Kohlenwasserstoffe zerstört wird. Meist werden nach einer nochmaligen Destillation die einzelnen Fraktionen genügend rein sein für eine Herstellung der Pikrate oder Trinitrobenzolate oder für eine andersartige Aufarbeitung.

Selen.

Das zu dehydrierende Material wird mit der berechneten Menge von amorphem oder kristallisiertem gepulvertem Selen¹⁸⁰⁾ in einem Kolben mit angesehmolzenem Steigrohr erhitzt. Die Verwendung eines Überschusses von Selen ist im allgemeinen ohne Nachteil. Die Selenwasserstoffentwicklung beginnt bei etwa 250–280° und läßt sich an einem vorgesetzten Chlorkalkturni an der fortschreitenden Verfärbung gut verfolgen. Die Temperatur, die durch Verwendung eines Metallbades stets sehr zu kontrollieren ist, wird nach Bedarf langsam gesteigert. Temperaturen bis zu 350° können noch als ungefährlich betrachtet werden. Geht man wesentlich über diese Grenze hinaus, so ist erfahrungsgemäß mit manigfachen Unlagerungen zu rechnen. Dehydrierungen mit Selen scheinen im allgemeinen bedeutend langsamer als Schwefeldehydrierungen zu verlaufen, und meist werden recht lange Reaktionszeiten verwendet (20–109 h). Man muß jedoch bedenken, daß ein zu langes Erhitzen auf hohe Temperatur unter Umständen eine unnötige Überbeanspruchung der Reaktionsprodukte bedeutet. Für die präparative Herstellung von Reten aus Harzöl z. B. sind nach Nagel u. Körnchen²⁴⁶⁾ eine Temperatur von 280–305° und eine Dauer von 12 h die optimalen Bedingungen. In manchen Fällen dürften auch noch kürzere Reaktionszeiten genügen.

Für das Arbeiten mit relativ leichtflüchtigen Substanzen oder mit sehr kleinen Mengen hat sich die Dehydrierung mit Selen im Einschlußrohr praktisch recht gut bewährt^{49, 97, 118).} Nach beendigter Dehydrierung wird das Reaktionsgut meist mit Äther oder Benzol extrahiert und darauf der Rückstand der Extrakte fraktioniert und weiterverarbeitet.

Katalytische Methode.

Die Erfahrung zeigt, daß die Herstellungsart der Dehydrierungskatalysatoren einen wesentlichen Einfluß auf ihre Aktivität und in manchen Fällen auch auf ihre Wirkungsweise besitzt. Systematische Untersuchungen in dieser Beziehung sind besonders von Zelinsky und Mitarb. durchgeführt worden^{18, 226, 247, 248)}. Auf Grund dieser Untersuchungen hat sich besonders der Gebrauch von Palladiumkohle eingebürgert. Genaue Vorschriften zur Herstellung von Dehydrierungskatalysatoren haben z. B. Zelinsky u. Turowa-Pollak¹⁸⁾, Diels u. Gädke¹⁷³⁾, sowie Packendorff u. Leder-Packendorff²⁴⁹⁾ gegeben. In neuester Zeit haben Linstead und Mitarb. die Aktivität verschieden hergestellter Katalysatoren unter Bedingungen, die in vortrefflicher Weise den praktischen Bedürfnissen angepaßt sind, systematisch verglichen^{118, 116)}. Sie gelangten dabei zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Sehr aktive Katalysatoren werden nach der Methode von Willstätter u. Waldschmidt-Leitz (Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 123 [1921]) hergestellt, aber man erhält etwas höhere Aktivität und bessere Reproduzierbarkeit, wenn das Metall in etwas höherer Verdünnung gefällt wird.
2. Platin- bzw. Palladium-Katalysatoren, die unter gleichen Umständen hergestellt wurden, haben sehr ähnliche Aktivität. Palladium scheint etwas mehr zur Verursachung von Nebenreaktionen zu neigen.
3. Die Aktivität beider Metalle ist stark von der Natur der Träger abhängig und nimmt in folgender Reihenfolge ab: Metall auf Aktiv-Kohle > Metall auf Asbest > Metall als „Schwarz“.
4. Der Verlauf der Dehydrierung von Substanzen mit quaternären, cyclischen Kohlenstoffatomen wird stark vom Katalysator-Träger beeinflußt, aber nicht von der Wahl des Metalls.

Apparate zur katalytischen Dehydrierung in Dampfphase sind von verschiedener Seite beschrieben worden^{24, 250)}. In der Praxis der Konstitutionsermittlung wird man im allgemeinen das Bestreben haben, mit apparativ einfacheren Mitteln auszukommen und die Dehydrierung in flüssiger Phase, d. h. durch einfaches Erhitzen in Gegenwart des Katalysators, versuchen^{173, 251)}. Da es sich im wesentlichen nur darum handelt, die zur Dehydrierung notwendige Temperatur zu erreichen, so dürfte dieses Verfahren für alle Substanzen, die bei gewöhnlichem Druck bei 300° und mehr sieden, ohne weiteres gute Resultate geben. Es ist praktisch von Bedeutung, daß auch viele leichter flüchtige Verbindungen, wie Terpene und Sesqui-

²⁴⁵⁾ Melville, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2462 [1933].

²⁴⁶⁾ Chem. Umschau. Gebiete Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 1 [1932].

²⁴⁷⁾ Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 156 [1926].

²⁴⁸⁾ Zelinsky u. Paulov, ebenda **58**, 1250 [1928].

²⁴⁹⁾ Ebenda **67**, 1388 [1934].

⁵⁰⁾ Vgl. z. B. Ruzicka u. Stoll, Helv. chim. Acta **7**, 84 [1924].

⁵¹⁾ Vgl. Anm. ¹²⁹⁾ und Waldmann, Diss. Eidg. Tech. Hochsch. Zürich 1935.

terpene, in dieser Art behandelt werden könnten, da sie bereits bei ihrem Siedepunkt zu aromatischen Verbindungen dehydriert bzw. disproportioniert werden⁵⁵⁾. Solche Disproportionierungen können mit gutem Erfolg im Einschlußrohr vorgenommen werden, ein Verfahren, das sich besonders beim Arbeiten mit kleinsten Mengen empfiehlt.

Dehydrierungstemperatur und Dauer schwanken bei katalytischen Dehydrierungen naturgemäß innerhalb weiter Grenzen. Zur Orientierung sei angeführt, daß Tetralin bereits bei 180°, Dekalin und 9-Methyl-dekalin aber erst bei 300–350° glatt dehydriert wurden^{113, 116)}. Geht man wesentlich über eine Temperatur von 350° hinaus, so ist auch hier mit manigfachen Sekundärreaktionen zu rechnen.

Bei Dehydrierungen in flüssiger Phase wird im allgemeinen mit 10–50% vom Gewicht der Substanz an Palladiumkohle, die ihrerseits gewöhnlich 10–30% an Metall enthält, gearbeitet. Bei dem relativ hohen Preis der Platinmetalle ist es von Bedeutung, daß sie aus verbrauchten Katalysatoren regeneriert und ohne Nachteil wieder verwendet werden können. Nach Linstead¹⁶⁾ gibt in dieser Hinsicht für Platin die Methode von Baldeschwiler u. Mikeska²⁵²⁾, für Palladium diejenige von Keiser u. Breed²⁵³⁾ gute Resultate.

Lösungsmittel.

Gelegentlich sind Dehydrierungen mit Schwefel und Selen, besonders solche mit präparativem Ziel, in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Naphthalin⁴⁸⁾, Chinolin^{264, 255)} und Acetanilid²⁵⁶⁾ durchgeführt worden. Eine Reihe anderer Solventien wurden von Morton u. Horwitz²³³⁾ bei der Dehydrierung von Nicotin mit Schwefel untersucht. Mehr Interesse dürfte aber die Verwendung von Lösungsmitteln bei katalytischen Dehydrierungen besitzen. Besonders die Ausbeuten an Phenolen aus Alkoholen und Ketonen ließen sich durch Verwendung von Mesitylen oder p-Cymol als Verdünnungsmittel wesentlich erhöhen⁵⁴⁾. Sehr eingehend untersucht wurde auch der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Dehydrierung von 1- und 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren zu 1- und 4-Phenanthrol^{164, 257)}.

Aufarbeitung und Identifizierung der Dehydrierungsprodukte.

Werden bei einer Dehydrierung komplexe Gemische verschiedener Dehydrierungsprodukte erwartet, wie es beispielsweise stets bei den Triterpenen der Fall ist, so ist in erster Linie eine sehr sorgfältige fraktionierte Destillation zu empfehlen. Die einzelnen Fraktionen werden dann, wenn nötig, von Phenolen befreit und schließlich durch Kristallisation der Pikrate oder Trinitro-benzolate weiter gereinigt. Eine annähernd quantitative Trennung solcher Gemische ist eine langwierige und experimentell recht schwierige Aufgabe. Während früher zur Isolierung der einzelnen Dehydrierungsprodukte vorzugsweise die Pikrate, die sich durch Lauge oder Ammoniak leicht wieder zerlegen lassen, verwendet wurden, werden in neuerer Zeit auch die Trinitrobenzolate häufig herangezogen. Diese scheinen im allgemeinen eher schwerer löslich und etwas beständiger zu sein und lassen sich chromatographisch an Aluminiumoxyd ebenfalls leicht zerlegen. Diese letztere Art der Zerlegung und Regenerierung der freien Kohlenwasserstoffe ist übrigens wegen ihrer Sauberkeit und Einfachheit auch für Pikrate bestens zu empfehlen¹²⁾. Sind aus den fraktionierten Dehydrierungsprodukten mit alkoholischer Pikrinsäurelösung direkt keine Pikrate zu erhalten, so läßt man nach L. Ruzicka¹⁾ den Alkohol in einer Porzellanschale verdampfen. In dem zurückbleibenden Öl sind dann Spuren von Pikraten, die fast aushalblos in Nadelchen kristallisiert, von der in beinahe farblosen Blättchen kristallisierenden Pikrinsäure gut zu unterscheiden und lassen sich durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Öl befreien.

Die sichere Identifizierung auch bereits bekannter Dehydrierungsprodukte stößt manchmal auf Schwierigkeiten. So haben die Arbeiten von Ruzicka und Mitarbeit^{44, 268)} gezeigt, daß die Pikrate und Trinitrobenzolate der verschiedensten Trimethylnaphthaline keine oder nur sehr schwache Depressionen geben. Wenn immer möglich, sind deshalb auch die Styphnate und Trotylate oder Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe wie Chinone zu einer sicheren Entscheidung beizuziehen.

Zur Orientierung über das Ringsystem höher kondensierter Dehydrierungsprodukte sind die Absorptionsspektren von größter Bedeutung geworden.

Schlußbetrachtungen.

Die Brauchbarkeit der Dehydrierungsmethoden zur Konstitutionsermittlung ist schon oft und von verschiedener Seite bezweifelt worden. Besonders wegen der zahlreichen Veränderungen am Kohlenstoffskellet, die oben systematisch zusammengestellt wurden, sind die Dehydrierungsergebnisse als unübersichtlich und unzuverlässig hingestellt worden. In derselben laufen auch diese Vorgänge meist nach bestimmten

²⁵²⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 977 [1935].

²⁵³⁾ Amer. chem. J. **16**, 20 [1894].

²⁵⁴⁾ Winterstein, Vetter u. Schön, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1079 [1935].

²⁵⁵⁾ Fieser, Fieser u. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1463 [1936].

²⁵⁶⁾ Diels u. Stephan, Liebigs Ann. Chem. **527**, 279 [1937].

²⁵⁷⁾ Mosettig u. David, J. Amer. chem. Soc. **59**, 367 [1937].

²⁵⁸⁾ Ruzicka u. Ehmann, Helv. chim. Acta **15**, 140 [1932].

gesetzmäßig formulierbaren Reaktionen ab. Manchmal haben sich übrigens bei genauerem Studium die Ergebnisse der Dehydrierung als zuverlässig erwiesen, und die Umlagerungen waren lediglich eine Folge der angewendeten synthetischen Methoden. Sehr oft sind ferner solche Sekundärreaktionen durch vorsichtiges Arbeiten, z. B. genaue Einhaltung bestimmter Temperaturen, zu verhindern, und es wird weiterhin eine wichtige Aufgabe methodischer Untersuchungen sein, in dieser Hinsicht an Hand von Modellversuchen die an Naturprodukten erzielten Ergebnisse zu überprüfen. Zweifellos sind die Dehydrierungsbedingungen und insbesondere die Dehydrierungstemperaturen von wesentlicher Bedeutung für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse, und genaue Kenntnis ihres Einflusses kann vor Fehlschlüssen bewahren.

Zur raschen Orientierung über die allgemeine Natur alicyclischer Verbindungen leistet die Dehydrierung große Dienste. Die Verwandtschaft der herzwirksamen Aglucone mit den Sterinen ist z. B. erstmals durch Dehydrierung sichergestellt

worden, und auch über die Zugehörigkeit der verschiedenen Sapogenine zur Sterin- bzw. Triterpen-Reihe ist auf Grund der Dehydrierungsresultate leicht zu entscheiden^{259, 260}.

Die Rolle, welche die Dehydrierung neben der Isoprenhypothese und den Abbaumethoden bei der Erforschung der Polyterpene und insbesondere auch der pentacyclischen Triterpene gespielt hat, ist von L. Ruzicka vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift⁶ eingehend gewürdigt worden. Wenn hier auch heute noch einige Unsicherheiten bestehen, die vielleicht nur durch systematischen Abbau beseitigt werden können, so hat doch die Dehydrierung ein tieferes Eindringen in dieses früher unübersichtliche Gebiet erst ermöglicht. Ihre große Bedeutung auch auf anderen Gebieten ist heute allgemein anerkannt, gibt es doch wenige Methoden, die bei der Ermittlung des Kohlenstoffgerüstes komplizierter Naturstoffe mit ihr in Wettbewerb treten können.

Eingeg. 18. August 1941. [A. 71.]

^{259) Ruzicka u. van Veen, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 184, 69 [1929].}

^{260) Schulze, ebenda 238, 35 [1936].}

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

497. Sitzung am 20. November 1941 im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Gedächtnissitzung für Eduard Zintl¹.

O. Höngschmid: Aus Zintls Münchener Zeit².

Kurzer Bericht über die wissenschaftliche Tätigkeit Zintls am hiesigen chemischen Universitätslaboratorium als Student, Assistent und Privatdozent.

F. Laves, Göttingen: Zintls Arbeiten über Aufbau und Chemie metallischer Verbindungen.

498. Sitzung am 27. November 1941 im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Prof. Dr. P. Koenig, Reichsanstalt für Tabakforschung, Forchheim i. B.: Physiologisch-chemische Probleme des Tabaks und des Rauchens.

Nach einem einleitenden Überblick über die Geschichte des Tabaks von den Zeiten der Mayas (Entwicklung des Rauchens aus dem Räuchern zu religiösen Zwecken) bis zur Gegenwart ging Vortr. zunächst ausführlicher auf die physiologische Chemie der nahrhaften, giftigen und heilbringenden Familie der Nachtschattengewächse (Kartoffeln, Tomaten, Tabakpflanzen, Petunien usw.), speziell der Tabakpflanze ein: Rolle des Kalis, der Phosphorsäure, des Magnesiums, Calciums, Eisens, Stickstoffs, Chlors und der Spurenelemente bei der lebenden Pflanze, die Entstehung und Bildung des Nicotins und seiner Nebenalkaloide im Tabakblatt der verschiedenen Arten und Sorten, die Züchtung von natürlich nicotinfreiem Tabak durch die „bioselektive Analyse“ des Vortr. (Auf- und Abbau des Nicotins unter verschiedenen genetischen und selektiven, morphologischen und physiologischen Bedingungen), Entstehung anderer wichtiger Bestandteile des Tabakblatts (Citronensäure, Chlorogensäure, Kaffeesäure, Galakturonsäure, Eiweißkörper, Aminosäuren).

Einen breiten Raum nahm anschließend die interessante chemische Physiologie des Rauchens ein. „Rauchen ist die Zersetzung von Tabakblättern mit Genuß in Rauch und Asche“, wobei der physiologische Faktor des Genusses (der bei vielen komplizierteren Definitionen des Rauchens fehlt) besonders wichtig ist. Als charakteristisch wurden hervorgehoben: die großen Unterschiede in der Zusammensetzung und Wirkung des Rauchens beim Verglimmen von Zigarren, Zigaretten und Pfeifentabak („Vitalität“, „saurer und alkalischer Rauch“, „Zusammenballung“, „Nicotinschub“, „Feuchte“ des Rauchmaterials, „Führung der Glutzone“ usw.), die wichtige Rolle der den Raucher umgebenden Luft, des Klimas, des physiologischen Zustandes des Rauchers, die Wirkung der neben dem Nicotin vorhandenen sonstigen giftigen Bestandteile des Rauches (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Blausäure, Rhodanwasserstoff, Schwefelwasserstoff usw.). Während Mittel wie die Zwischenhaltung von Spitzten, Filtern, Chemikalien usw. den Nicotingehalt und seine toxischen Wirkungen kaum oder nur wenig beeinflussen, setzt das kunstgerechte Rauchen sowie die Verwendung von natürlich nicotinfreiem Tabak die Giftigkeit des Rauchens bis zum Nullpunkt herab, ohne den Genuß zu beeinträchtigen.

Kaum eine Pflanze bietet dem Chemiker, Physiologen, Mediziner, Botaniker (Zytologen) so viele interessante Forschungsprobleme dar wie die Tabakpflanze. Trotz des Fortschritts der Forschungen stehen wir noch am Anfang unserer Erkenntnisse. Auf unsere junge

Generation wartet daher noch eine überrauschend interessante erfolgversprechende Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der physiologischen Chemie dieser einzigartigen Vertreterin der Nachtschattengewächse — der Tabakpflanze.

499. Sitzung am 10. Dezember 1941 in der Technischen Hochschule.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Prof. Dr. K. Quasebart, Auergesellschaft Berlin: Chemische Technik im Gebiet der 5. Dezimale³.

500. Sitzung am 12. Dezember 1941 im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: E. Wiberg.

Anlässlich der 500. Sitzung der Gesellschaft wurde vom Vorsitzenden zunächst kurz auf die große Bedeutung hingewiesen, die die Münchener Chemische Gesellschaft in den 64 Jahren ihres Bestehens im wissenschaftlichen Leben Deutschlands erlangt hat. An bedeutenderen Vorträgen wurden hervorgehoben: Die Berichte A. v. Baeyers über seine Indigosynthesen, die Emil Fischers über das Phenylhydrazin, ferner die Vorträge Pechmanns über das Diazomethan, Curtius' über den Diazoessigester und das Hydrazin, Königs über die Chinaalkaloide und Thielers über seine Partialvalenztheorie, sowie viele ungenannte der neueren und neuesten Zeit. Anschließend sprach als Festredner des Abends:

Prof. Dr. G. Komppa, Helsinki, über: Neuere synthetische Arbeiten in der Campher- und Terpengruppe⁴.

Anschließend Begrüßungsabend im Regina-Palast-Hotel.

Bemerkung der Redaktion:

Über diese Veranstaltungen wurde bereits knapp in Heft 7/8 vom 14. Februar auf Seite 68 berichtet. Indessen wurden sie irrigerweise als Veranstaltungen des Bezirksvereins Südbayern unter dem Vorsitz von Prof. Scheibe angekündigt, während sie, wie nochmals hervorgehoben sei, Veranstaltungen der Münchener Chemischen Gesellschaft unter dem Vorsitz Prof. Wibergs waren. Der Bezirksverein Südbayern war lediglich eingeladen.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

Colloquium am 6. Februar 1942.

K. E. Stumpf, Greifswald: Über die Zersetzung von Eisenpentacarbonyl-Dampf mit Sauerstoff und die Bildung von Primärteilchen aerokolloider Systeme.

Nach einer kurzen Übersicht über die prinzipiellen Möglichkeiten der Darstellung aerokolloider Systeme und ihrer allgemeinen Eigenschaften⁵ wird an einer Reihe von Beispielen der Einfluß erläutert, den der Ablauf der Kondensation aus der Dampfphase zu kolloiden Primärteilchen auf die Eigenschaften des Aerosols hat. Dieser Einfluß ist bei der Darstellung von Eisenoxyd-Aerosolen aus Eisenpentacarbonyl-Dampf und Sauerstoff besonders deutlich. Es entstehen hierbei je nach den Reaktionsbedingungen Aerosole verschiedener Teilchengröße von röntgenamorphem Eisenoxyd bis zu γ -Eisenoxyd⁶. Der Vorgang der Kondensation kann allein schon wegen seines äußerst schnellen Verlaufs nicht direkt beobachtet werden. Bei der Eisenpentacarbonyl-Zersetzung wird er aber wesentlich von deren Verlauf beeinflußt, da ja die Bildung von „Eisenoxyd-Dampf“, die Kondensation zu Primärkeimen und deren Aggregation zu größeren Teilchen zeitlich nebeneinander erfolgen. Die Kenntnis

^{1) Vgl. diese Ztschr. 50, 719 [1937].}

^{2) Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, A, 1 [1942].}

^{3) Vgl. K. E. Stumpf u. G. Jander, Trans. Faraday Soc. 33, 1048 [1937]; K. E. Stumpf, Kolloid-Z. 86, 339 [1939].}

^{4) Vgl. A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 828 [1938]; diese Ztschr. 52, 441 [1939]; Th. Schoon u. R. Haul, Z. physik. Chem., Abt. B, 44, 109 [1939]; D. Beischer, Kolloid-Z. 96, 127 [1941]; vgl. a. Haul, diese Ztschr. 51, 492 [1938].}

^{5) Vgl. der Nachruf auf Zintl, diese Ztschr. 54, 525 [1941].}

^{6) Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, A, 110 [1941].}