

**61. Zur Kenntnis von Dehydrierungsvorgängen IV<sup>1)</sup>.  
Dehydrierung von Cyclo-heptan, Cyclo-octan und methylierten  
Cyclo-heptanen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen**

von L. Ruzicka und C. F. Seidel.

(21. III. 36.)

Vor kurzem konnten wir zeigen<sup>2)</sup>, dass der mit einem Benzolring kondensierte Methyl-cyclopentanring beim Erhitzen mit Selen oder Palladium-Kohle auf etwa 400° unter Bildung von Naphtalin dehydriert wird. Dabei findet also Ringerweiterung statt. Es war daher von Interesse nachzuprüfen, ob sich nicht auch alicyclische Ringe mit mehr als sechs Ringgliedern unter Ringverengung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren lassen.

Nach *Zelinsky*<sup>3)</sup> bleibt Cyclo-heptan ebenso wie Methyl-cyclopentan beim Überleiten über Platinmohr bei 300° unverändert. *Willstätter* und *Kametaka*<sup>4)</sup> beobachteten, dass Cyclo-heptan und Cyclo-octan<sup>5)</sup> beim Überleiten über Nickel im Wasserstoffstrom bei 210—250° in ein Kohlenwasserstoffgemisch von niedrigerem Siedepunkt und kleinerer Dichte verwandelt werden. Diese Autoren vermuten, dass dabei unter Ringverengung methylierte Cyclo-hexane und Cyclo-pentane gebildet werden. *Zelinsky* und *Freimann*<sup>6)</sup> erhitzen Cyclo-octan in Gegenwart von Platin-Kohle auf 300° und beobachteten dabei gleichfalls ein deutliches Sinken von Siedepunkt und Dichte. Da das erhaltene Produkt von Brom oder Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird, zogen die Verfasser die Schlussfolgerung, dass wahrscheinlich ein Gemisch von Bicyclo-octan und Methyl-cycloheptan entstanden sei. Die Bildung von Dimethyl-cyclohexan scheint dagegen ausgeschlossen zu sein, da dieser Kohlenwasserstoff unter den Versuchsbedingungen zu Xylol dehydriert worden wäre.

<sup>1)</sup> III. Mitt. Helv. **19**, 419 (1936).

<sup>2)</sup> Helv. **18**, 676 (1935). Der in dieser Abhandlung beschriebene, durch Cyclisierung von Methyl-isohexenyl-benzofulven (dort IX) bereitete tricyclische Kohlenwasserstoff (dort X) sowie sein Dihydroderivat (dort XI) sind wohl keine hydrierten Fluorenderivate, sondern es dürfte ein anderes tricyclisches Ringsystem vorliegen, da *Cook* und *Hewitt*, Soc. **1936**, 62, inzwischen Hexahydro-fluoren mit Selen zu Fluoren dehydrieren konnten unter Bedingungen, wo unsere erwähnten Kohlenwasserstoffe (X und XI) unangegriffen blieben.

<sup>3)</sup> B. **45**, 3680 (1912).

<sup>4)</sup> B. **41**, 1480 (1908).

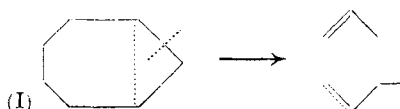
<sup>5)</sup> Das von den Autoren aus Cyclo-octadien bereitete Cyclo-octan war nicht völlig rein. Das oben geschilderte Resultat wird dadurch aber nicht beeinflusst, da die Hauptmenge des angewandten Kohlenwasserstoffs dennoch Cyclo-octan war.

<sup>6)</sup> B **63**, 1485 (1930).

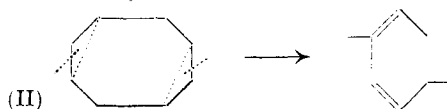
Es war also bisher in keinem einzigen Falle eine einwandfreie Aufklärung des Reaktionsverlaufes gelungen. Wir haben daher die Einwirkung von Selen auf verschiedene, in der Regel gesättigte, Kohlenwasserstoffe mit mehr als sechs Ringgliedern untersucht. Wir machten zwar die Beobachtung, dass analoge ungesättigte Kohlenwasserstoffe leichter vom Dehydrierungsagens angegriffen werden, verzichteten aber vorläufig auf die umfangreichere Untersuchung der Dehydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, da wir zunächst die am schwierigsten dehydrierbaren Beispiele kennen lernen wollten. Ferner waren einige der untersuchten Dehydrierungen als Modellversuche gedacht für analoge Umsetzungen in der Ironreihe<sup>1)</sup>.

Alle hier beschriebenen Dehydrierungen wurden im geschlossenen Rohr durchgeführt, wobei man dafür Sorge trug, dass die Dämpfe ganz auf die angegebene Temperatur erhitzt wurden.

Cyclo-hepten reagierte mit Selen bei 360° noch nicht nennenswert. Cyclo-heptan (I) lieferte bei 440° Toluol, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Benzoesäure nachgewiesen wurde. Der Reaktionsverlauf sei durch folgendes einfaches Schema angedeutet, wobei wir es offen lassen wollen, ob die Sechsringbildung vor oder nach der Sprengung des Siebenringes stattfindet.



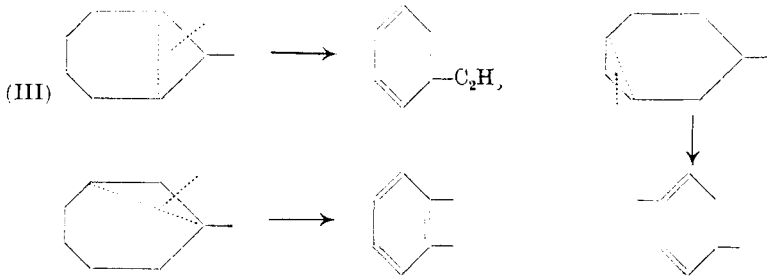
Cyclo-octan (II) gab beim Erhitzen mit Selen auf 390—410° p-Xylol, welches durch Oxydation zu Terephtalsäure identifiziert werden konnte. Den Reaktionsverlauf kann man durch folgende schematische Formulierung andeuten.



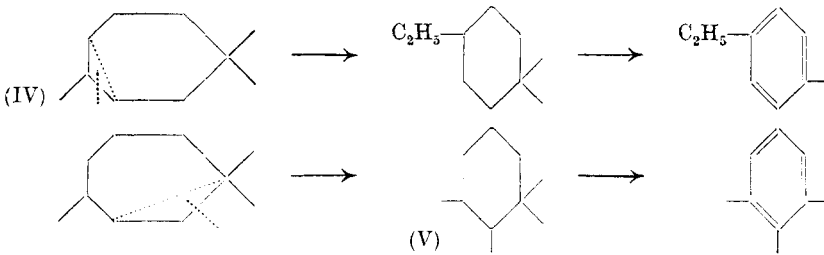
Cyclo-pentadecan lieferte dagegen bei 390—410° mit Selen keinen aromatischen Kohlenwasserstoff.

Um einen vielleicht tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurden methylierte Cyclo-heptane der Dehydrierung unterzogen. Methyl-cycloheptan (III) wurde bei 440° mit Selen in ein Gemisch von Äthyl-benzol, o-Xylol und p-Xylol umgewandelt, deren Oxydationsprodukte, Benzoesäure, Phtalsäure und Terephtalsäure identifiziert wurden. Die Bildung der drei Kohlenwasserstoffe lässt sich nach dem oben angewandten Schema erklären, wobei man nur anzunehmen hat, dass die Sprengung des Siebenringes an verschiedenen Stellen stattfinden kann.

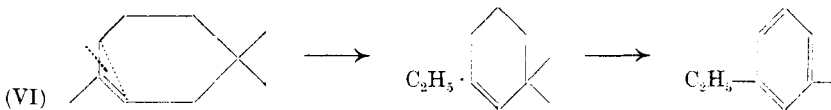
<sup>1)</sup> Vgl. Helv. 16, 1143 (1933) und noch zu veröffentlichende Arbeiten.



Weiter wurden einige Cyclo-heptanderivate mit quaternärem Ringglied untersucht. 1,1,4-Trimethyl-cycloheptan (IV) lieferte bei 390—400° mit Selen einen p-dialkylierten und einen vic.-trialkylierten Benzolkohlenwasserstoff, wohl p-Methyl-äthyl-benzol und 1,2,3-Trimethyl-benzol. Wir lassen die schematische Erklärung des vermutlichen Reaktionsverlaufes folgen, der durch den Nachweis von Terephtalsäure und Hemi-mellithsäure als Oxydationsprodukte gestützt wurde.

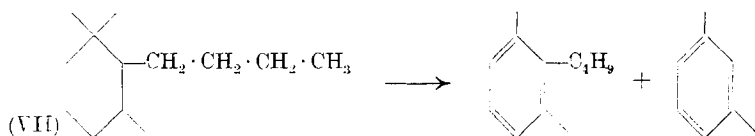


Dass analoge gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe nicht unbedingt das gleiche Resultat liefern müssen, folgt aus der Dehydrierung des 1,1,4-Trimethyl-cycloheptens (VI), dessen Doppelbindung an der Methylgruppe in 4 nach beiden Richtungen hin liegen kann. Erhitzen mit Selen auf 370° lieferte ein Kohlenwasserstoffgemisch, welches beim Oxydieren Isophtalsäure gab. In der unten gegebenen Formulierung wurde die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff 3 und 4 angenommen, da diese Lage der Herstellung des Kohlenwasserstoffs durch Wasserabspaltung aus Tetrahydro-eucarveol entspricht. Die Anwesenheit der Doppelbindung an dieser Stelle könnte die Ursache der Bildung des m-Derivats gewesen sein (vielleicht m-Methyl-äthyl-benzol), die im Gegensatz steht zu der des p-Derivats aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff (IV).

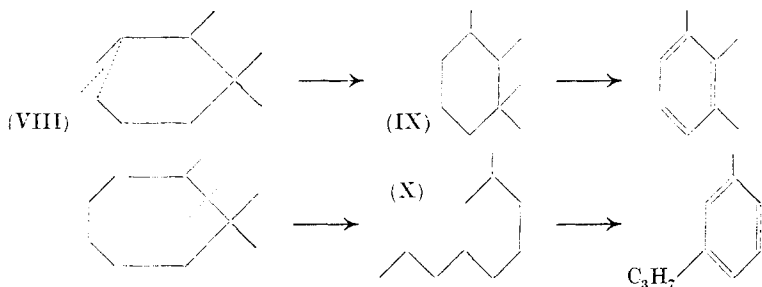


Letzterer Mechanismus ist aber keineswegs sichergestellt. Es könnte die Bildung eines m-Dialkyl-benzols (m-Xylol) auch durch Ab-

sprengung des mittleren Methyls (bei V) vor sich gegangen sein. Ein Hinweis auf eine solche Möglichkeit wird geboten durch den Verlauf der Dehydrierung des 1,1,3-Trimethyl-2-butyl-cyclohexans (VII), welches aus dem Semicarbazon des Tetrahydro-jonons durch Erhitzen mit Natriumäthylat bereitet wurde. Der Kohlenwasserstoff (VII) bleibt bei 350° von Selen in der Hauptsache unangegriffen, lieferte aber bei 390—400° ein Gemisch von m-dialkyliertem und 1,2,3-trialkyliertem Benzolkohlenwasserstoff (wohl m-Xylol und 1,3-Dimethyl-2-butylbenzol), die durch Oxydation zu Isophtalsäure und Hemi-mellithsäure nachgewiesen wurden. Dabei ist also die Butylgruppe abgespalten worden. Vorläufig bleibt es fraglich, ob man im oben diskutierten Fall (ausgehend von V) eine Abspaltung der mittelständigen Methylgruppe bei V annehmen darf.



Von Interesse war auch das Resultat der Dehydrierung des 1,1,2-Trimethyl-cyclo-heptans (VIII), welches mit Selen bei 420° ein Kohlenwasserstoffgemisch gab, dessen Oxydationsprodukte Isophtalsäure und Hemi-mellithsäure waren. Letztere dürfte aus dem 1,2,3-Trimethyl-benzol entstanden sein, dessen Bildung dem bisher angenommenen Reaktionsmechanismus entsprechen würde. Für die Bildung des m-Derivates kommt Abspaltung des mittelständigen Methyls (bei IX), oder aber Aufspaltung des Siebenringes (zu X) und Bildung von m-Methyl-propyl-benzol in Betracht.



Der Kohlenwasserstoff VIII wurde auch mit Palladium-Kohle bei 420° dehydriert. Das erhaltene Gemisch lieferte als Oxydationsprodukt Hemi-mellithsäure.

Es sei noch allgemein hervorgehoben, dass wir uns zwar bemüht haben, alle entstandenen aromatischen Carbonsäuren zu isolieren, aber dennoch keineswegs sicher sind, dass keine anderen als die erwähnten Säuren entstanden waren. Dazu müsste man die Versuche mit grösseren Materialmengen wiederholen.

Das Hauptergebnis dieser Arbeit ist der Nachweis der Dehydrierbarkeit des Cyclo-heptanringes zu Benzolkohlenwasserstoffen unter Bedingungen, die nicht wesentlich energischer sind als die zur Überführung von Dekalin in Naphtalin erforderlichen. Vergleichsweise sei angeführt, dass *Barrett, Cook* und *Linstead*<sup>1)</sup> bei 350° mit Selen aus trans-2-Methyl-decalin in schlechter Ausbeute 2-Methyl-naphtalin gewinnen konnten. Wir überzeugten uns davon, dass trans-Dekalin bei 350° von Selen tatsächlich nur unbedeutend angegriffen wird, und erst bei zweitägigem Erhitzen auf 390° in reichlichen Mengen Naphtalin bildete. Palladium-Kohle erwies sich als wesentlich geeigneter für diese Umsetzung, da wir in zwei Tagen schon bei 340° eine annähernd quantitative Naphtalinbildung beobachten konnten.

Um den Mechanismus der Dehydrierung des Siebenringes besser kennen zu lernen, wird es erforderlich sein, geeignete aliphatische gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Selen oder Palladium-Kohle zu erhitzen und zu sehen, ob sich dabei aromatische Kohlenwasserstoffe bilden. Wir werden bei späterer Gelegenheit auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Der Firma *Firmenich & Co.*, vormals *Chuit, Naef & Co.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil.

#### Allgemeine Bemerkung.

Alle hier beschriebenen Dehydrierungen wurden im geschlossenen Rohr durchgeführt, wobei man den ganzen Inhalt auf die angegebene Temperatur erhitzte.

#### *Dehydrierung von Cyclo-heptan (I) mit Selen.*

Durch Reduktion von reinem Cyclo-heptanon mit Natrium und Alkohol wurde Cyclo-heptanol hergestellt und daraus durch Kochen mit einer geringen Menge Naphtalin- $\beta$ -sulfosäure am Rückfluss Wasser abgespalten. Das Cyclo-hepten wurde durch Destillation über Natrium gereinigt.

Sdp. 112—114° (720 mm),  $d_4^{20} = 0,8254$ ,  $n_D^{20} = 1,4585$ .

1 g Cyclo-hepten wurde mit 4 g Selen 45 Stunden auf 350—360° erhitzt. Nach dem Destillieren des Reaktionsproduktes über Natrium wurden 0,6 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 110—114° (720 mm) zurückgewonnen mit  $d_4^{19} = 0,814$ ,  $n_D^{19} = 1,4512$ .

Aus dem Cyclo-hepten stellte man durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid in wenig Äther Cyclo-heptan her. Der Kohlenwasserstoff war gegen Brom sowie gegen Tetranitromethan gesättigt.

Sdp. 116—118° (730 mm),  $d_4^{24} = 0,8079$ ,  $n_D^{24} = 1,4419$ .  $M_D$  Ber. für  $C_7H_{14} = 32,32$ . Gef. 32,08

<sup>1)</sup> Soc. 1935, 1067.

2 g Cyclo-heptan erhitzte man 30 Stunden mit 7 g Selen auf 440°. Der Siedepunkt des über Natrium destillierten Reaktionsproduktes (= 0,4 g) lag bei 95—110°,  $d_4^{23} = 0,866$ . 0,4 g dieses Gemisches kochte man 6 Stunden am Rückfluss mit einer Lösung von 3,2 g Kaliumpermanganat und 2 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natronlauge in 30 cm<sup>3</sup> Wasser. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure, Sättigen der Lösung mit Ammoniumsulfat und Ausschütteln mit Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man 0,1 g krystallisierten Rückstand, der sich als reine Benzoesäure (Smp. und Mischprobe 120—121°) erwies. Durch Extraktion mit Äther konnte noch etwas Oxalsäure erhalten werden.

*Dehydrierung von Methyl-cyclo-heptan (III) mit Selen.*

11 g Cyclo-heptanon wurde in ätherischer Lösung mit einer Grignard-Lösung von 28 g Methyljodid 3 Stunden gekocht. Beim Destillieren des Reaktionsproduktes bei 100 mm Druck tritt Wasserabspaltung ein, und man erhielt 8,8 g des bei 74—75° (100 mm) siedenden Methyl-cyclo-heptens.

$$\text{Sdp. } 133\text{—}135^\circ \text{ (720 mm), } d_4^{22} = 0,8243, n_D^{22} = 1,4575.$$

Das daraus durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Platinoxydkatalysator hergestellte Methyl-cyclo-heptan war gegen Tetranitromethan gesättigt.

$$\text{Sdp. } 133\text{—}135^\circ, d_4^{20} = 0,8052, n_D^{20} = 1,4410.$$

Methyl-cyclo-heptan blieb nach 25-stündigem Erhitzen mit Selen auf etwa 410° grösstenteils unverändert. Es wurden daher 2 g desselben mit 6 g Selen 27 Stunden auf 440° erhitzt, wonach man 0,7 g einer Fraktion vom Sdp. 120—140° (720 mm) und  $d_4^{20} = 0,868$  mit Xylolgeruch abtrennen konnte. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat (wie oben) lieferte nach der Umsetzung des Gemisches mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure 0,3 g einer in Wasser schwerlöslichen Säure, die abfiltriert wurde. Durch Extraktion mit Äther wurden 0,5 g Substanz erhalten. Beim Trocknen des schwerlöslichen Präparates im Vakuum sublimierte ein kleiner Teil und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe (121°) als Benzoesäure. Der Rückstand nach der Sublimation wurde mit Diazomethan verestert und lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Terephtalsäure-dimethylester von Smp. und Mischprobe 139—140°. Das durch Extraktion gewonnene Gemisch wurde mit Petroläther wiederholt ausgekocht, wodurch 0,2 g reine Benzoesäure abgetrennt werden konnten. Der in Petroläther unlösliche Anteil schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol und wenig Äther bei 193° und war nach der Mischprobe mit o-Phtalsäure identisch.

*Dehydrierung von 1,1,2-Trimethyl-cyclo-heptan (VIII).*

2,5 g Semicarbazon des 1,1,2-Trimethyl-cyclo-heptan-7-ons<sup>1)</sup> wurden mit einer Lösung von 3 g Natrium in 40 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 20 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von etwas Wasser unter Anwendung eines Siedeaufsatzes destilliert, wobei der gebildete Kohlenwasserstoff mit den Alkoholdämpfen übergeht, während im Rückstand ein nicht genauer untersuchtes höhersiedendes Produkt zurückblieb, das bei 90—110° (10 mm) siedete. Das aus 10 g Semicarbazon gewonnene mit Alkoholdämpfen flüchtige Produkt wurde mit viel Wasser versetzt, mit Äther ausgezogen und die gut getrocknete ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand lieferte beim Destillieren 4,7 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 102—106° (100 mm). Nach zweimaligem Destillieren über Natrium blieben noch 4 g vom Sdp. 104—105° (100 mm) übrig.

$$d_4^{20} = 0,8243, n_D^{20} = 1,4527$$

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C 85,63	H 14,37%
	Gef. „ 85,83	„ 14,17%

Dehydrierung mit Selen. 30-stündiges Erhitzen mit Selen auf 400° führte zu einer sehr unvollständigen Dehydrierung. Es wurden daher 1,9 g des Kohlenwasserstoffs mit 7 g Selen 30 Stunden auf 420° erhitzt. Eine bei 150—170° (720 mm) siedende Fraktion (= 0,4 g) des Dehydrierungsgemisches, dessen Vorlauf bei 120° zu sieden beginnt, zeigte  $d_4^{20} = 0,881$ . Nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat (wie oben) erhielt man daraus 80 mg einer in Wasser schwerlöslichen Säure, deren Methylester nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 65—67° schmolz und nach der Mischprobe mit Isophtalsäure-dimethylester identisch war. Das durch Extraktion gewonnene wasserlösliche Säuregemisch wurde mit Diazomethan verestert. Man erhielt so etwa 0,1 g einer teilweise krystallisierenden Fraktion vom Sdp. 180—190° (10 mm). Umkrystallisieren aus Methylalkohol lieferte ein bei 102—103° schmelzendes Präparat, das nach der Mischprobe mit Hemi-mellithsäure-trimethylester identisch war.

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 57,12	H 4,80%
	Gef. „ 57,05	„ 4,85%

Dehydrierung mit Palladium. Da auch hier bei 400° nur unvollständige Umsetzung beobachtet wurde, erhitze man 2,5 g 1,1,2-Trimethyl-cycloheptan 27 Stunden auf 420°. Die bei 150—170° (720 mm) siedende Hauptfraktion (= 0,55 g) des Dehydrierungsgemisches zeigte  $d_4^{20} = 0,864$ . Nach der Oxydation wurde wie oben

<sup>1)</sup> Der Smp. desselben ist 169—170°. Das Keton ist beschrieben im D. R. P. 580 713 der Firma *M. Naef & Co., A.-G.* in Genf. Wir kommen auf diese Verbindungen in einer späteren Publikation zurück.

Hemi-mellithsäure-trimethylester (Smp. und Mischprobe 102°) erhalten.

*Dehydrierung von Eucarven (VI) und Eucarvan (IV).*

1,1,4-Trimethyl-cyclo-hepten-(3) (Eucarven). 4 g Tetrahydro-eucarveol wurden mit 5 g Kaliumbisulfat 1 Stunde in einem Ölbad von 210° erhitzt, wobei der entstandene Kohlenwasserstoff langsam abdestillierte. Das durch Destillieren über Natrium gereinigte Produkt siedete bei 161—165° (720 mm).

$$d_4^{20} = 0,8185, \quad n_D^{20} = 1,4561.$$

Da 40-stündiges Erhitzen mit Selen auf 340° nur geringe Umsetzung bewirkte, dehydrierte man 2 g des Kohlenwasserstoffs mit 5,5 g Selen 26 Stunden bei 370°. Aus dem Vorlauf des Dehydrierungsgemisches, das übrigens nur unvollständig aufgearbeitet wurde, erhielt man beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat eine schwerlösliche Säure, deren Methylester bei 67—68° (aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert) schmolz und nach der Mischprobe mit Isophthalsäure-dimethylester identisch war.

1,1,4-Trimethyl-cyclo-heptan (Eucarvan). Aus 8,8 g Semicarbazon von Tetrahydro-eucarvon (Smp. 165—167°) stellte man in der oben beschriebenen Weise den Kohlenwasserstoff her, der nach dem Destillieren über Natrium bei 162—163° (720 mm) siedete (= 2,3 g).

$$d_4^{20} = 0,8011, \quad n_D^{20} = 1,4420$$

C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C 85,63	H 14,37%
	Gef. „ 85,79	„ 14,33%

1,9 g dieses Kohlenwasserstoffs erhitzte man 26 Stunden mit 6 g Selen auf 390—400°. Vom über Natrium destillierten Umsetzungsprodukt siedeten (bei 720 mm) 0,25 g bei 130—160° ( $d_4^{20} = 0,815$ ) und 0,65 g bei 160—170° ( $d_4^{20} = 0,852$ ). Beide Fraktionen oxydierte man zusammen mit Kaliumpermanganat. An in Wasser schwerlöslicher Säure wurden 50 mg erhalten, deren Methylester nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 139—140° schmolz und nach der Mischprobe mit Terephtalsäure-dimethylester identisch war. Das durch Extraktion mit Äther gewonnene wasserlösliche Oxydationsprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol auf einen Smp. von 188—189° (unter Gasentwicklung) gebracht. Die Mischprobe mit Hemi-mellithsäure gab keine Depression. Der aus diesem Präparat gewonnene Methylester war nach Smp. und Mischprobe 101—102° mit dem Hemi-mellithsäure-trimethylester identisch.



*Dehydrierung von Cyclo-octan (II).*

Das benützte Cyclo-octan wurde nach den Angaben von *Zelinsky* und *Freimann*<sup>1)</sup> hergestellt. Die Daten waren:

$$d_4^{24} = 0,829, \quad n_D^{24} = 1,455.$$

2 g Cyclo-octan wurden mit 2 g Selen 30 Stunden auf 390—410° erhitzt. Das Reaktionsgemisch aus mehreren solchen Versuchen wurde mit Äther ausgezogen und bei 720 mm Druck destilliert. Es wurden dabei folgende 2 Fraktionen abgetrennt:

$$1) \text{ Sdp. } 100\text{--}120^\circ, \quad d_4^{23} = 0,812, \quad n_D^{23} = 1,458$$

$$2) \text{ Sdp. } 120\text{--}135^\circ, \quad d_4^{23} = 0,843, \quad n_D^{23} = 1,478$$

Daten und Geruch der letzteren Fraktion machten die Anwesenheit von Xylol wahrscheinlich.

0,3 g der Fraktion 2 wurden mit einer Lösung von 4,5 g Kaliumpermanganat und 2,5 g Natriumhydroxyd in 90 cm<sup>3</sup> Wasser 4 Stunden in einem Ölbad von 140° am Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde durch Zusatz von Schwefelsäure und Natriumbisulfit entfärbt. Dabei blieb ein feinflockiger Niederschlag ungelöst. Derselbe wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen (= 0,11 g). Beim Erhitzen sublimiert die Substanz ohne zu schmelzen. Bei der analogen Oxydation der Fraktion 1 erhielt man 0,03 g der gleichen Substanz. Dieselbe wurde in ätherischer Suspension mit Diazomethan verestert. Umkrystallisieren aus Methylalkohol führte zu dem bei 140° schmelzenden Terephtalsäure-dimethylester.

*Versuch einer Dehydrierung von Cyclo-pentadecan.*

Eine analoge Umsetzung von Cyclo-pentadecan mit Selen bei 390—410° führte zu einem flüssigen Dehydrierungsprodukt, das durch Destillation über Natrium gereinigt wurde. Eine oberhalb 100° unscharf siedende Fraktion desselben zeigte folgende Daten:

$$d_4^{23} = 0,808, \quad n_D^{23} = 1,452$$

Die Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit Kaliumpermanganat erlaubte nicht die Isolierung einer Benzol-carbonsäure.

*Dehydrierung von 1,1,3-Trimethyl-2-butyl-cyclo-hexan (VII).*

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus dem Semicarbazon des Tetrahydro-jonons in der oben beschriebenen Weise gewonnen. Aus 5 g Semicarbazon erhielt man 2,2 g einer bei 94—95° (10 mm) siedenden Fraktion, die nach dem Destillieren über Natrium den Siedepunkt nicht änderte.

$$d_4^{19} = 0,8292, \quad n_D^{19} = 1,4563$$

C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	Ber. C	85,61	H	14,37%
	(Gef. „	85,53	„	14,28%

<sup>1)</sup> B. 63, 1485 (1930).

Erhitzen mit Selen auf 350° liess das Produkt zum grossen Teil unverändert. Man dehydrierte daher 1,3 g Kohlenwasserstoff 32 Stunden bei 390—400°. Das über Natrium destillierte Umsetzungsprodukt lieferte 0,15 g Öl vom Sdp. 50—70° (50 mm) und 0,45 g vom Sdp. 65—100° (10 mm) ( $d_4^{20} = 0,891$ ). Nach der Oxydation des ganzen Gemisches mit Kaliumpermanganat erhielt man 50 mg schwerlösliche Säure, die oberhalb 300° sublimierte und die durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Dimethylesters als Isophtalsäure erkannt wurde. Durch Extraktion mit Äther wurden 0,4 g wasserlösliche Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 190—191° schmolz und durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Trimethylesters (101—102°) als Hemi-mellithsäure identifiziert wurde.

*Dehydrierung von trans-Dekalin<sup>1)</sup>.*

Ausgegangen wurde vom trans- $\beta$ -Dekalol, das aus käuflichem Dekalol bereitet wurde. Durch Oxydation mit Chromsäure bereitete man daraus das trans- $\beta$ -Dekalon<sup>2)</sup>. Letzteres wurde nach *Clemmensen* reduziert<sup>3)</sup>. Die Daten des so erhaltenen trans-Dekalins

$$\text{Sdp. } 60\text{--}61^\circ \text{ (12 mm), } d_4^{22} = 0,869, \quad n_D^{22} = 1,469$$

stimmen mit den Literaturangaben gut überein.

a) Mit Selen. 1,3 g trans-Dekalin wurden mit 6 g Selen 1 Tag im geschlossenen Rohr auf 340—360° erhitzt. Da danach fast kein Druck im Rohr war, wurde noch 1 Tag auf 370—390° erhitzt, wonach sich beim Öffnen des Rohres ein ziemlicher Druck bemerkbar machte. Nach nochmals 1-tägigem Erhitzen auf 390° wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen blieb fast reines Naphtalin zurück, das nach Smp. und Mischprobe 79,5—80° identifiziert wurde. Das Pikrat schmolz bei 151°.

b) Mit Palladium-Kohle. 1,4 g trans-Dekalin wurden mit 0,7 g 10-proz. Palladium-Kohle 2 Tage in einem Metallbade von 320—340° am Rückfluss erhitzt und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Nach dieser Zeit war die Wasserstoffentwicklung beendet. Die Bildung von Naphtalin war dabei fast quantitativ. Der Nachweis wurde durchgeführt wie unter a) beschrieben ist.

Die Analysen wurden in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von H. Kilcher.

<sup>2)</sup> Vgl. nähere Angaben in *Helv.* **14**, 1162 (1931).

<sup>3)</sup> *Hückel*, *A.* **451**, 126 (1926).