

409. Otto Diels und Anna Karstens: Über Dehydrierungen mit Selen (II. Mitteilung¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1927.)

Zur Aufklärung der Struktur komplizierter Naturprodukte hat man sich in der neuesten Zeit mit Erfolg der Dehydrierungsmethoden bedient. Vor allem hat sich die Verwendung von Schwefel bewährt, der bei höherer Temperatur imstande ist, hydro-aromatischen Systemen Wasserstoff zu entziehen, so daß man vielfach zu definierten, aromatischen Verbindungen gelangt.

Der Verwendung des Schwefels sind indessen mitunter dadurch Grenzen gesetzt, daß dieses Element leicht eine zu weitgehende, bis zur Verkohlung führende Wirkung ausübt und nicht selten in die betreffenden Moleküle eintritt.

So machen sich z. B. bei dem Versuche der Dehydrierung des Cholesterins mit Schwefel diese beiden Übelstände in dem Maße geltend, daß keine brauchbaren Resultate erhalten werden. Dagegen hat sich beim Cholesterin und seinen Abkömmlingen eine verhältnismäßig sehr glatt verlaufende Dehydrierung mit Selen durchführen lassen, das dem Schwefel ähnlich, aber nicht so energisch wirkt und auch eine geringere Neigung verrät, in die organischen Moleküle einzutreten. Über den Verlauf der Dehydrierung des Cholesterins mit Selen und die Schlüsse, die man aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der dabei entstehenden aromatischen Kohlenwasserstoffe auf die Struktur des Cholesterins zu ziehen hat, wird in der I. Mitteilung berichtet. An dieser Stelle soll — zunächst an wenigen Beispielen — gezeigt werden, daß die überraschend günstigen Resultate bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Selen auch bei anderen Stoffen beobachtet werden. Wie es scheint, ist uns in der Verwendung von Selen bei höherer Temperatur ein neues, vorzügliches Dehydrierungsmittel in die Hand gegeben, das berufen sein dürfte, bei der Konstitutionsaufklärung kompliziert gebauter Stoffe eine wichtige Rolle zu spielen.

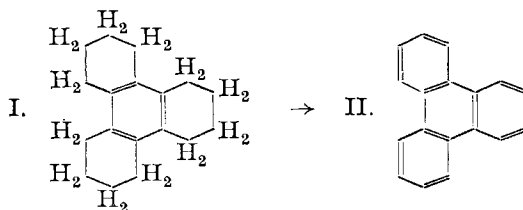
Bekanntlich ist es Vesterberg²⁾ zuerst gelungen, bei der Dehydrierung von Abietinsäure mit Schwefel die Bildung von Reten (= 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren) festzustellen, allein die nach dieser Methode erzielten Ausbeuten an dem aromatischen Kohlenwasserstoff lassen sehr zu wünschen übrig. Die Dehydrierung der Abietinsäure mit Selen hat gleich beim ersten Versuch eine Ausbeute an Reten geliefert, die das Vielfache der mit Schwefel erhaltenen beträgt.

Nicht ganz so glatt, aber immerhin auch mit beträchtlicher Ausbeute, verläuft die Dehydrierung des Dodekahydro-tri-*o*-phenylens³⁾ (I) zum Tri-*o*-phenylen (II):

¹⁾ Die I. Mitteilung ist in einer Untersuchung enthalten, die der eine von uns (O. Diels) gemeinsam mit den HHrn. Dr. W. Gädke und Dr. P. Körding ausgeführt und über deren Ergebnisse er bei der „Tagung der Südwestdeutschen Dozenten“ in Frankfurt a. M. am 2. Oktober d. J. kurz berichtet hat. Sie befindet sich zurzeit im Druck und wird in „Liebigs Annalen“ erscheinen.

²⁾ B. 36, 4200 [1903].

³⁾ B. 40, 153 [1907].



Auch das Cadinen, das von Ruzicka und J. Meyer⁴⁾ mit Schwefel in Cadalin (= 1.6-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalin) übergeführt worden ist, läßt sich mit Selen in besserer Ausbeute zu demselben Stoff dehydrieren.

Die Vorteile des Selen gegenüber dem Schwefel treten in zweifacher Hinsicht hervor. Einmal gibt es, wie das Beispiel des Cholesterins zeigt, hydro-aromatische Systeme, die von Schwefel völlig zerstört werden, von dem milder wirkenden Selen dagegen zu einheitlichen Dehydrierungsprodukten abgebaut werden. Ein zweiter Vorteil des Selen, der vermutlich in derselben Ursache begründet ist, wie der erste, liegt darin, daß die Ausbeuten an Dehydrierungsprodukten erheblich bessere sind, als bei der Verwendung von Schwefel. Es kann dies in praktischer Hinsicht von Bedeutung werden.

Wie die Dinge im einzelnen liegen, wird eine systematische Bearbeitung der neuen Dehydrierungsmethode ergeben. Sowohl diese, wie die Anwendung des Selen-Dehydrierungsverfahrens auf Stearinsäure und ähnliche Stoffe, ferner bei der Konstitutions-Aufklärung komplizierter Naturprodukte, wie z. B. der Sterine, Gallensäuren, Terpene, Sesquiterpene usw., wie endlich das Studium sekundärer, mit der Dehydrierung mit Selen verbundener Vorgänge — wie z. B. Ringschließungen bei längeren hydrierten Ketten — behalten wir uns vor.

Beschreibung der Versuche.

Dehydrierung der Abietinsäure.

Die zu dem Versuch verwendete Abietinsäure wurde nach der Vorschrift von H. Mach⁵⁾ gewonnen. Sie war rein weiß und krystallinisch und schmolz bei 139°.

50 g Abietinsäure werden etwa 30–35 Stdn. unter allmählicher Zugabe von 70 g amorphem oder krystallinischem, fein pulverisiertem Selen in einem Bade auf eine Temperatur von etwa 280–340° (Bad-Temperatur) erhitzt. Hierbei entwickeln sich große Mengen von Selenwasserstoff, zunächst sehr lebhaft, allmählich langsamer. Nach dem Erkalten wird die harte, schwarze Schmelze in der Reibschale fein zerrieben und so lange mit Äther extrahiert, bis dieser farblos abläuft. Der Äther wird dann abgedampft und der Rückstand im Vakuum bei 12 mm destilliert. Das sofort erstarrende Destillat besteht aus Reten, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Acetonitril den scharfen Schmp. 96° zeigte. Die Ausbeute beträgt 22 g, während von Vesterberg bei der Dehydrierung mit Schwefel aus 50 g Abietinsäure nur 3.2 g reines Reten erhalten wurden.

Tri-*o*-phenylen (Benzo-9.10-phenanthren).

15 g Dodekahydro-tri-*o*-phenylen — dargestellt nach der Methode von Mannich⁶⁾ — werden mit 25 g pulverisiertem Selen etwa 25 Stdn.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **4**, 505 [1921].

⁵⁾ Monatsh. Chem. **14**, 192 [1893].

⁶⁾ B. **40**, 153 [1907].

in einem Bade auf 280—290° (Badtemperatur) erhitzt. Die Entwicklung des Selenwasserstoffs verläuft in diesem Falle schneller und lebhafter, als bei der Abietinsäure, und die Badtemperatur braucht nicht über 290° gesteigert zu werden. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie bei der Abietinsäure durch Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren des krystallinen Rohprodukts aus siedendem Benzol. Die Ausbeute an Tri-*o*-phenylen beträgt 4.5 g = 32% der Theorie.

Cadalin.

Zur Darstellung des für die Dehydrierung nötigen Cadinens wurde die von Schimmel & Co. bezogene, cadinen-haltige Fraktion des afrikanischen Copaivabalsamöls nach der Vorschrift von L. Ruzicka und J. Meyer⁷⁾ verarbeitet.

12 g reines Cadinen werden mit 20 g pulverisiertem Selen etwa 25 Stdn. in einem Bade auf etwa 280° (Badtemperatur) erhitzt. Da die Entwicklung des Selenwasserstoffes sehr lebhaft von statten geht, so muß man bei diesem Versuch die Temperatur nicht zu rasch steigern und auf die angegebene Höhe bringen. Nach dem Abkühlen wird die harte Schmelze zerrieben, mit Äther ausgezogen, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 13 mm geht die Hauptmenge bei 154—159° über und besteht aus nahezu reinem Cadalin. Ausbeute 7—8 g. Sie übertrifft ein wenig die bei der Dehydrierung mit Schwefel erzielte. Es ist aber zweifellos, daß, wenn die Dehydrierung des Cadinens in größerem Maßstabe vorgenommen wird, so daß die Verluste kleiner werden und die Fraktionierung besser gelingt, die Ausbeute an Cadalin sich noch erhöht.

Zur Charakterisierung des Cadalins wurden Pikrat und Styphnat dargestellt, deren Schnmp. 115° bzw. 138° mit den in der Literatur für diese Verbindungen angegebenen übereinstimmen.

410. E. Wedekind und K. A. Klatte: Über die Aktivierung einer asymmetrischen Tertiärbase in Gestalt von Salzen mit optisch-aktiven Säuren. (54. Mitteilung¹⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule in Hann.-Münden.]
(Eingegangen am 28. September 1927.)

Wenn man die Aktivierung von Abkömmlingen des dreiwertigen Stickstoffs diskutiert, muß man sich immer vor Augen halten, daß hiervon in den meisten Fällen nur die Rede sein kann durch Vermittlung eines geeigneten Salzes mit einer optisch-aktiven Säure, also nach älterer Auffassung mit Hilfe oder in Gestalt des fünfwertigen Stickstoffs²⁾. Bis zu diesem Stadium handelt es sich dann zunächst nur um die Frage, ob auch nicht-quartäre Salze aktivierbar sind, d. h. ob das an Stelle eines Alkylradikals vorhandene Wasserstoffatom des quartären Salzes wesentlich ist für das Bestehen optisch-

⁷⁾ Helv. chim. Acta 4, 507 [1921].

¹⁾ Die letzte (53.) Mitteilung s. A. 442, 119 ff. [1925].

²⁾ Abgesehen von den w. u. zitierten Versuchen Meisenheimers und anderer Forscher, die Aktivierung durch Einführung von Carboxylgruppen und anschließende Fraktionierung der entsprechenden Salze mit optisch-aktiven Basen zu erreichen.