

Die auffallenden Unterschiede zwischen α - und γ -Poly-oxymethylen, die von Auerbach und Barschall²⁹⁾ aufgefunden worden sind, sind heute verständlich, nachdem die Konstitution dieser Produkte aufgeklärt ist³⁰⁾. Das γ -Poly-oxymethylen, ein Gemisch von polymer-homologen Poly-oxymethylen-dimethyläthern, wird durch Alkalilauge nicht abgebaut, da keine freien Hydroxylgruppen im Molekül vorhanden sind, sondern nur acetalartige Bindungen. Daraus ist weiter zu folgern, daß der Abbau der Poly-oxymethylen-dihydrate durch Alkali nur vom Ende der Faden-Moleküle her erfolgt, derart, daß eine Formaldehydgruppe nach der anderen aus denselben abgespalten wird. Auf diesen merkwürdigen Einfluß einer kleinen Endgruppe auf den Abbau des gesamten Moleküls wurde schon verschiedentlich aufmerksam gemacht³¹⁾. Da Hydroxylgruppen die Bildung von Acetal-Bindungen nicht katalysieren, so entstehen bei Zusatz von Alkali zu einer konz. Formaldehyd-Lösung auch bei Gegenwart von Methylalkohol nur Poly-oxymethylen-dihydrate, nicht aber Poly-oxymethylen-dimethyläther.

K. Hess spricht von α -, β - und γ -Poly-oxymethylenen so, als ob ihre Konstitution noch unbekannt wäre. So ist seine Arbeit in wesentlichen Punkten überholt.

98. H. Staudinger und E. O. Leupold: Über hochpolymere Verbindungen, 90. Mitteil.¹⁾: Über das Cellopentaose-acetat und die Konstitution der Cellulose.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg i. Brsg.]

(Eingegangen am 14. Februar 1934.)

1. Viscositäts-Messungen an Cellopentaose-acetaten.

In früheren Mitteilungen²⁾ wurde nachgewiesen, daß zwischen der spezifischen Viscosität einer gd-molaren = 28,8-proz. Lösung³⁾ von Cellulose-acetaten und ihrem Molekulargewicht folgender einfacher Zusammenhang besteht:

$$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(28,8\%) = K_m \cdot M \dots\dots\dots (I)$$

Für Cellulose, gelöst in Schweizers Reagens, ergab sich eine analoge Beziehung⁴⁾:

$$\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(16,2\%) = K_m \cdot M \dots\dots\dots (II)$$

²⁹⁾ Auerbach u. Barschall, Arbb. Kaiserl. Gesundh.-Amt. **27**, 183 [1907].

³⁰⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

³¹⁾ A. **474**, 161 [1929]; Buch, S. 152.

¹⁾ 89. Mitteilung voranstehend. 88. Mitteil.: H. Staudinger, Chem.-Ztg. **1934**, Nr. 14. Zugleich 12. Mitteil. über Cellulose; 11. Mitteil. über Cellulose vergl. B. **67**, 84 [1934].

²⁾ vergl. die Arbeiten von H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930]; A. **501**, 162 [1933]; H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 3132 [1930]; ferner die Arbeiten dieser Autoren in H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert.

³⁾ Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß man bei den Messungen natürlich keine gd-molaren Lösungen benutzt, sondern die Viscositäts-Messungen werden an ganz niederviscosen Lösungen ausgeführt, und zwar an Lösungen, deren η_{sp} -Werte zwischen 0,05 und 0,3 liegen. Daraus werden durch Umrechnung die η_{sp} -Werte von gd-molaren Lösungen erhalten.

⁴⁾ H. Staudinger u. H. Scholz, Buch, S. 483.

K_m ist dabei 10.4×10^{-4} . Diese Zusammenhänge zwischen der Viscosität und dem Molekulargewicht von Faden-Molekülen der Cellulose und Cellulose-Derivate lassen sich auch durch folgende Formel darstellen⁵⁾:

$$\eta_{sp} (1.4\%) = 14.5 \times 10^{-3} \cdot n \dots\dots\dots (III)$$

n ist dabei die Zahl der Glucose-Reste im Faden-Molekül der Cellulose. Aus dieser Formel geht hervor, daß die Viscosität proportional n anwächst. Mit Hilfe der Formel (III) läßt sich also die spez. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung berechnen, wenn n bekannt ist, bzw. läßt sich umgekehrt n , also die Zahl der Ketten-Glieder, durch Viscositäts-Messungen bestimmen. So ergibt sich eine einfache neue Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Cellulose und Cellulose-acetaten. Ihre Brauchbarkeit wurde dabei durch Viscositäts-Messungen an Oligosaccharid-Derivaten von Zechmeister und Tóth⁶⁾ nachgeprüft, über die vor kurzem berichtet wurde⁷⁾. Dabei ergab sich, daß die spez. Viscosität eines Glucose-Restes vom Glucose-acetat bis zum Cellotetraose-acetat in regelmäßiger Weise abnimmt und dem bei den hochmolekularen Cellulose-acetaten gefundenen Endwert zustrebt (vergl. Tab. I und Abbild. 1).

Tabelle 1.

Vergleich der bei Oligosacchariden gefundenen Viscosität der Glucose-acetat-Reste mit der bei Cellulose-acetaten gefundenen und berechneten.

Bestimmt an	$\eta_{sp} (1.4\%)$ für eine Glucose- Gruppe	Abweichung der ge- fundenen η_{sp} -Werte vom berechn. Wert (0.0145) in %	K_m -Kon- stante aus $\eta_{sp} (1.4\%)$ ber.
Glucose-pentacetat	0.0282	100	20.1×10^{-4}
Cellobiose-acetat	0.0233	55	16.6×10^{-4}
Cellotriose-acetat	0.0182	25	13.0×10^{-4}
Cellotetraose-acetat	0.0164	13	11.7×10^{-4}
Cellopentaose-acetat	0.0144	0	10.3×10^{-4}
Tetraacetyl-glucose-laurat	0.0140	—	10.0×10^{-4}
Tetraacetyl-glucose-stearat	0.0131	—	9.4×10^{-4}
Heptaacetyl-cellobiose-nonylat	0.0168	—	12.0×10^{-4}
Heptaacetyl-cellobiose-stearat	0.0148	—	10.6×10^{-4}
Cellulose-acetat vom Mol.-Gew. 3000 bis 15000	0.0144	—	10.3×10^{-4}
Cellulose-acetat vom Mol.-Gew. 35000 bis 45000	0.0144	—	10.3×10^{-4}
Berechnet aus Viscositäts-Gesetzen .	0.0145	—	10.4×10^{-4}

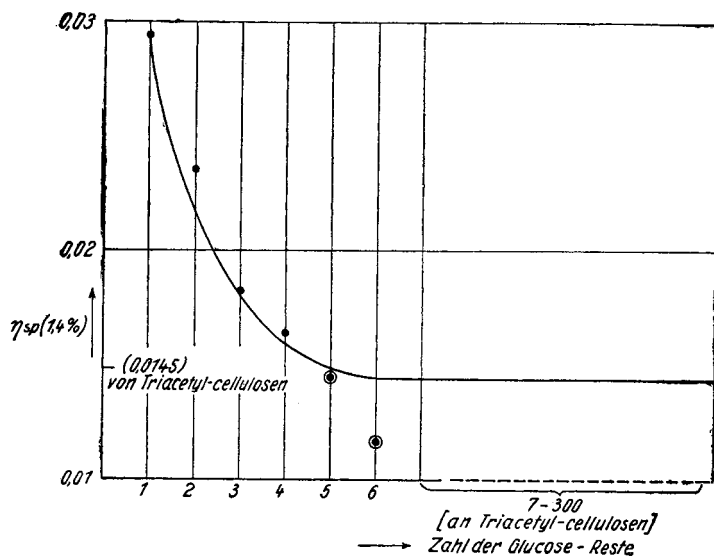
Da die Viscositäts-Gesetze nur für ausgesprochene Faden-Moleküle Gültigkeit besitzen, so ist in der Reihe der Oligosaccharid-acetate die anfängliche Abweichung der gefundenen η -Werte von den berechneten verständlich, denn bei den niederen Gliedern der Reihe ist die gestreckte Form der Moleküle noch nicht genügend ausgeprägt. Es war daher zu erwarten, daß das von Zechmeister und Tóth beschriebene Cellohexaose-acetat einen η_{sp} -Wert für einen Glucose-Rest ergeben würde, der mit dem berech-

⁵⁾ Über die Umrechnung vergl. Buch, S. 74.

⁶⁾ L. Zechmeister u. G. Tóth, B. **64**, 854 [1931].

⁷⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberg, A. **501**, 162 [1933].

neten und dem an hochmolekularen Cellulose-acetaten bestimmten noch besser als der des Tetraose-acetates übereinstimmt. Auch dieses Präparat



Abbild. 1. Graphische Darstellung*) der Abnahme der η_{sp} (1.4 %)-Werte für einen Glucose-Rest mit steigender Kettenlänge.

*) Für die beiden durch Kreise eingeschlossenen Punkte (⊗) vergl. die nach Gleichung (IV) berechneten Werte.

wurde uns von den Autoren in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt. Die Viscositäts-Messungen in *m*-Kresol ergaben folgende Resultate (Tab. 2).

Tabelle 2.

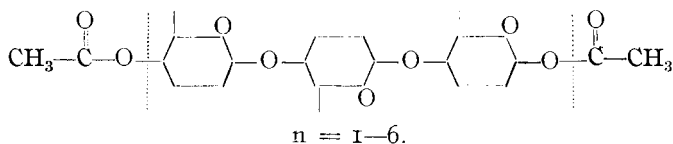
Viscositäts-Messungen an einer 2.75-proz. Lösung von Cellohexaose-acetat I in *m*-Kresol.

Zeit der Messung	Temp.	η_r (2.75 %)	η_{sp} (1.4 %)
sofort nach dem Lösen	20°	1.154	0.0784
	60°	1.110	0.0560
zurück auf			
	20°	1.152	0.0774
nach 48-stdg. Stehen im Viscosimeter ...	20°	1.152	0.0774
	60°	1.110	0.0560
zurück auf			
	20°	1.152	0.0774
nach 150-stdg. Stehen im Viscosimeter ..	20°	1.150	0.0764
	60°	1.110	0.0560
zurück auf			
	20°	1.149	0.0758

Wenn man aus dem gefundenen η_{sp} (1.4 %)-Wert den η_{sp} (1.4 %)-Wert eines Glucose-Restes ausrechnen will, so muß man, wie früher angegeben⁸⁾, den Viscositäts-Wert für die endständigen Acetyl-Reste abziehen und durch *n*,

⁸⁾ vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberg, A. **501**, 162 [1933].

Formel I.



in diesem Falle also durch 6, dividieren:

$$\begin{aligned} \eta_{sp} (1.4\%) \text{ eines Glucose-Restes} &= \frac{\eta_{sp}(1.4\%) \text{ gefunden} - 5 \times 1.3 \times 10^{-3}}{n} \quad (\text{IV}) \\ &= \frac{0.0784 - 6.5 \times 10^{-3}}{6} = 0.0119. \end{aligned}$$

Es ergibt sich also $\eta_{sp} (1.4\%) = 0.0119$, statt wie angegeben 0.0145. Danach würde der η_{sp} -Wert eines Glucose-Restes in dem Cellohexaose-acetat niedriger als in anderen Fällen sein und niedriger als nach dem Viscositäts-Gesetz berechnet. Deshalb fragten wir uns, ob nicht in dem von Zechmeister und Tóth als Cellohexaose-acetat bezeichneten Präparat ein anderes Produkt vorliegt, und ob dadurch die Unstimmigkeit zu erklären ist. Nimmt man an, daß statt des Hexaose-acetats das Cellopentaose-acetat vorliegt, also $n = 5$ ist, erhält man nach Gleichung (IV):

$$\eta_{sp} (1.4\%) = \frac{0.0784 - 6.5 \times 10^{-3}}{5} = 0.0144.$$

also einen Wert, wie er aus der Kurve (Abbild. 1) für das Cellopentaose-acetat erwartet wird. Hier bei dem bereits relativ langen Molekül stimmt also der gefundene Wert mit dem aus den Viscositäts-Gesetzen berechneten überein. Berechnet man weiter die Viscosität einer 1.4-proz. Lösung eines Cellopentaose-acetats in *m*-Kresol, so ergibt sich für:

$$\begin{aligned} 5 \text{ Glucose-Reste} &= 5 \times [(5 \times 1.3 \times 10^{-3}) + 8 \times 10^{-3}] = 72.5 \times 10^{-3} \\ 5 \text{ Ketten-Atome} &= 5 \times 1.3 \times 10^{-3} = 6.5 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

also $\eta_{sp} (1.4\%) = 0.079$; gefunden wurde 0.078.

Die Viscositäts-Messung ergibt also, daß das von Zechmeister und Tóth als Cellohexaose-acetat übermittelte Präparat tatsächlich das Cellopentaose-acetat ist.

Die Konstitution des Cellohexaose-acetats ist von Zechmeister und Tóth durch verschiedene Methoden bewiesen worden; einmal durch Endgruppen-Bestimmung nach der Kupfer-Methode und weiter nach der Bergmann-Machemerschens Methode, endlich direkt durch Molekulargewichts-Bestimmungen des Cellohexaose-acetats in Bromoform. Deshalb schien es fraglich, ob den Resultaten einer Viscositäts-Bestimmung zu trauen war. Die Autoren stellten uns in entgegenkommender Weise ein 2. Präparat, und zwar ihr Originalpräparat, zur Verfügung, das nahezu die gleichen Werte gab, wie folgende Tabelle 3 zeigt. Wir überzeugten uns dabei wieder wie bei der ersten Messung, daß beim Erwärmen auf 60° und nach dem Abkühlen keine Veränderung am Präparat erfolgte; ebenso bleibt es auch bei längerem Stehen in der *m*-Kresol-Lösung unverändert.

Tabelle 3.

Viscositäts-Messungen am Cellohexaose-acetat IIa in *m*-Kresol.

Zeit der Messung	Temp.	η_r (2.186 %)	η_{sp} (1.4 %)
Sofort nach dem Lösen	20°	1.122	0.0782
erwärmt auf	60°	1.091	0.0583
abgekühlt auf	20°	1.123	0.0788
Nach 20-stdg. Stehen im Viscosimeter	20°	1.123	0.0788

Schließlich wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 60–70° abgedampft unter Vorlegung einer auf –80° gekühlten Vorlage. Der Rückstand wurde aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Daß das Präparat unverändert war, zeigte folgende Mikro-analyse⁹⁾:

(Cellopentaose-acetat: $C_{64}H_{86}O_{43}$). Ber. C 49.81, H 5.62. Gef. C 49.56, H 5.76.

Mit diesem Präparat wurde nochmals eine Viscositäts-Messung ausgeführt, die das gleiche Resultat ergab:

Tabelle 4.

Viscositäts-Messungen am aufgearbeiteten Cellohexaose-acetat IIb in *m*-Kresol.

	Temp.	η_r (1.210 %)	η_{sp} (1.4 %)
20°		1.068	0.0786
60°		1.047	0.0544
abgekühlt auf 20°		1.067	0.0776

Es wurde weiter die Temperatur-Abhängigkeit¹⁰⁾ dieses Cellopentaose-acetats bestimmt, um sie mit der Temperatur-Abhängigkeit von anderen höhermolekularen Cellulose-acetaten zu vergleichen. Wie in folgender Tabelle 5 angegeben, ist sie von der gleichen Größenordnung wie die der niedermolekularen und höhermolekularen Cellulose-acetate. Also auch in dieser Hinsicht verhält sich das Cellopentaose-acetat normal.

Tabelle 5.

Substanz	η_{sp} 20°	η_{sp} 60°	Temperatur- Abhängigkeit
			$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
Cellopentaose-acetat I	0.0784	0.0560	0.71
Cellopentaose-acetat IIa	0.0782	0.0583	0.75
Cellopentaose-acetat IIb	0.0786	0.0544	0.69
Niedermolekulares Cellulose-acetat vom Polymerisationsgrad etwa 12 ¹¹⁾	—	—	0.75
Cellulose-acetate ¹²⁾ vom Polymeri- sationsgrad 22—257	—	—	0.78

⁹⁾ Ausgeführt von Dr. S. Kantz, Freiburg i. B.

¹⁰⁾ Diese Untersuchungen wurden veranlaßt durch die Mitteilung von K. Hess u. B. Rabinowitsch, B. **65**, 1856 [1932], nach der die Temperatur-Abhängigkeit, also die Änderung der spez. Viscosität beim Erwärmen einer Lösung des „Biosan-acetates“ eines niedermolekularen Cellulose-acetates eine andere sei als die der hochmolekularen Cellulose-acetate. Tatsächlich verhält sich das Biosan-acetat normal; vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **66**, 76 [1933].

¹¹⁾ Vermeintliche Biosan-acetate von K. Hess.

¹²⁾ vergl. Buch, S. 472, Tabelle 340. In obiger Tabelle sind Durchschnittswerte eingesetzt worden, die sich aus Messungen aus den zwei jeweils niedrigst konzentrierten Lösungen berechnen lassen.

Also auch die Viscositäts-Messungen an diesem zweiten Produkt zeigen, daß ein Pentaose-acetat vorliegt.

2. Viscositäts-Messungen an Cellobiose-Derivaten.

Wenn auch heute ein umfassendes Material vorliegt zum Beweis, daß der η_{sp} (1.4 %)-Wert eines Glucose-Restes 0.0145 mit einer Abweichung von höchstens 10 % ist, daß also die K_m -Konstante für die Acetyl-cellulose 10.4×10^{-4} beträgt¹³⁾, so haben wir bei der Bedeutung dieser Frage nochmals auf anderem Wege diesen Wert zu bestätigen gesucht. Von H. Freudenberger wurde aus Viscositäts-Messungen an Tetraacetyl-glucose-laurat und Tetraacetyl-glucose-stearat der Viscositäts-Wert für eine Tetraacetyl-glucose-Gruppe berechnet und mit dem durch Viscositäts-Messungen an Acetyl-cellulose bestimmten in Übereinstimmung gefunden¹⁴⁾. Um einen weiteren Beweis zu erhalten, wurden neue analoge Derivate der Cellobiose hergestellt, und zwar das Heptaacetyl-cellobiose-nonylat und das Heptaacetyl-cellobiose-stearat, denn Cellobiose-Derivate sind natürlich für die Bestimmung der Konstanten noch günstiger als Glucose-Derivate. An diesen Cellobiose-estern wurden Viscositäts-Messungen in *m*-Kresol-Lösung ausgeführt, die in folgender Tabelle enthalten sind.

Tabelle 6.

Viscositäts-Messungen an Heptaacetyl-cellobiose-nonylat in 2.572-proz. *m*-Kresol-Lösung bei 20°.

	η_{sp}	η_{sp} (1.4 %)	η_{sp} (1.4 %) für einen Glucose-Rest	
I	0.093	0.0506	0.0175	ber. 0.0145
II	0.088	0.0479	0.0161	

Viscositäts-Messungen an Heptaacetyl-cellobiose-stearat in 2.896-proz. *m*-Kresol-Lösung bei 20°.

	η_{sp}	η_{sp} (1.4 %)	η_{sp} (1.4 %) für einen Glucose-Rest	
I	0.118	0.057	0.0148	ber. 0.0145

Nach diesen Messungen stimmt der η_{sp} (1.4 %)-Wert für einen Glucose-Rest des Heptaacetyl-cellobiose-stearats mit dem η_{sp} (1.4 %)-Wert des Pentaose-acetats und der hochmolekularen Cellulose-acetate überein. Bei dem Heptaacetyl-cellobiose-nonylat ist der Wert etwas größer als der berechnete. Dieses Molekül ist kürzer. Die Viscosität einer 1.4-proz. Lösung entspricht ungefähr der Viscosität des Cellotetraose-acetats; die Viscosität für einen Glucose-Rest ist in beiden Fällen höher als er berechnet wurde, und zwar nahezu um den gleichen Betrag.

Die Herstellung der Fettsäure-ester der Heptaacetyl-cellobiose ist nicht ganz einfach, da diese Produkte sehr schwer krystallisieren und hauptsächlich von beigemengter Säure nicht leicht zu befreien sind. Wir gewannen diese Ester durch Umsetzung von Aceto-bromcellobiose¹⁵⁾ mit den Silbersalzen der entsprechenden Fettsäuren. Die Silbersalze der Nonylsäure und Stearinsäure wurden nach einer von H. Freudenberger ausgearbeiteten Vorschrift durch Umsetzung der Natriumsalze der

¹³⁾ vergl. die Zusammenstellung von H. Staudinger, B. 67, 97 [1934].

¹⁴⁾ H. Staudinger u. H. Freudenberger, Buch, S. 467.

¹⁵⁾ E. Fischer, B. 43, 2536 [1910].

Säuren in methylalkohol. Lösung mit der äquivalenten Menge wäßriger Silbernitrat-Lösung hergestellt¹⁶⁾; dann wurden äquivalente Mengen dieser Produkte mit Aceto-bromcellobiose in trockenem Toluol bei sorgfältigem Feuchtigkeits-Ausschluß 1 Tag auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zusatz von Tierkohle wird dann heiß abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Äther gelöst, mit Petroläther versetzt und der schleimig ausfallende Niederschlag abzentrifugiert. Die Operation wird 1—2-mal wiederholt.

1) Heptaacetyl-cellobiose-nonylat, Schmp. 116—118°.

$C_{35}H_{52}O_{19}$. Ber. C 54.10, H 6.75. Gef. C 54.09, H 6.69.

2) Heptaacetyl-cellobiose-stearat, Schmp. 130—132°.

$C_{44}H_{70}O_{19}$. Ber. C 58.50, H 7.82. Gef. C 58.42, H 7.79.

3. Molekulargewichts-Bestimmungen an Oligosaccharid-acetaten.

Nach der Molekulargewichts-Bestimmung durch Viscositäts-Messungen ist das früher als Cellohexaose-acetat angesprochene Produkt tatsächlich ein Cellopentaose-acetat. Um dieses Ergebnis weiter sicherzustellen, wurden Molekulargewichts-Bestimmungen nach der von Pregl ausgearbeiteten Mikro-methode nach Rast in Campher ausgeführt. Wir überzeugten uns, daß β -Glucose-pentaacetat, Cellobiose-octaacetat, weiter Cellotri- und Cellotetraose-acetat, die uns in freundlicher Weise von Zechmeister und Tóth zur Verfügung gestellt wurden, dabei richtige Werte ergaben, daß also trotz der hohen Temperatur des schmelzenden Camphers während der Dauer der Messung keine Zersetzung eintrat. Das von Zechmeister und Tóth als Cellohexaose-acetat bezeichnete Präparat ergab dabei Werte, die wieder für das Vorliegen von Cellopentaose-acetat sprachen (Tab. 7; für das Hexaose-acetat berechnet sich ein Molekulargewicht von 1830).

Tabelle 7.

Molekulargewichts-Bestimmung der Oligosaccharid-acetate nach Pregl-Rast in Campher

Substanz	Ein- waage	Campher mg	Δ	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. berechnet
β -Glucose-pentaacetat ...	0.210	2.880	7.7°	379	
	0.165	2.365	7.3°	382	390
Cellobiose-octaacetat	0.335	2.890	6.9°	671	
	0.215	1.680	8.2°	624	678
Cellotriose-acetat.....	0.125	2.160	2.6°	891	
	0.205	1.945	4.3°	981	966
	0.243	2.825	3.8°	906	
Cellotetraose-acetat	0.215	2.580	2.6°	1282	
	0.335	3.465	2.8°	1381	1254
	0.160	2.455	2.0°	1304	
Cellopentaose-acetat	0.305	2.770	3.4°	1295	
I.	0.460	3.635	3.3°	1534	
	0.360	2.730	3.5°	1507	
	0.235	1.720	3.8°	1438	1542
	0.174	2.163	2.1°	1530	
	0.189	3.273	1.5°	1540	
Cellopentaose-acetat	0.145	1.500	2.75°	1406	
IIb	0.160	2.068	2.15°	1440	1542
	0.065	1.305	1.40°	1424	
Cellohexaose-acetat.....	—	—	—	—	1830

¹⁶⁾ vergl. Buch, S. 467.

Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden kostbaren Materials war es uns leider nicht möglich, die von Zechmeister und Tóth ausgeführten Analysen zu wiederholen, so daß wir nicht angeben können, warum diese für ein Hexaose-acetat sprechen. Für das Vorliegen eines Pentaose-acetats spricht endlich auch die Darstellungsart des freien Oligosaccharids: Es wird aus dem Gemisch der niedermolekularen Spaltprodukte durch Umkrystallisieren isoliert. Wahrscheinlich wird, neben der Triose und Tetraose, beim fraktionierten Umkrystallisieren eher die Pentaose als die Hexaose gewonnen.

Durch die Befunde dieser Arbeit wird die Bedeutung der Zechmeister-schen Arbeiten für die Konstitutions-Aufklärung der Cellulose in keiner Weise berührt.

99. Maximilian Ehrenstein und Ilse Marggraff: Über die katalytische Dehydrierung cyclischer Basen¹⁾ (II. Mitteil.²⁾).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Februar 1934.)

Zelinsky hat in einer Reihe von Arbeiten dargelegt, daß sich hexa-hydro-aromatische Verbindungen glatt zu den entsprechenden Benzol-Derivaten dehydrieren lassen. Voraussetzung ist natürlich, daß es sich nicht um *gem*-disubstituierte Abkömmlinge des Cyclohexans³⁾ handelt: An jedem Ring-Kohlenstoffatom muß sich wenigstens ein Wasserstoffatom direkt gebunden befinden. Cyclopentan und seine Derivate lassen sich unter keinen Umständen dehydrieren⁴⁾. Das Cycloheptan⁵⁾ verhält sich ebenfalls resistent. Entsprechende Versuche beim Cyclooctan⁶⁾ führten nicht zu dem Benzol-Analogon Cyclooctatetraen; augenscheinlich entsteht (neben anderen Produkten) unter Abspaltung von nur einem Mol H₂ das Bicyclo-[0,3,3]-octan. Noch höhergliedrige Ringsysteme sind anscheinend bislang nicht untersucht worden. Es wäre interessant, in dieser Richtung das Verhalten des kürzlich von Hückel dargestellten Cyclodecans⁷⁾ zu prüfen. Möglicherweise gelangt man hier durch Dehydrierung zum Naphthalin.

Von den stickstoff-haltigen hydrierten Ringsystemen lassen sich Piperidin und seine Derivate zu Pyridin-Abkömmlingen dehydrieren, *gem*-disubstituierte, sowie *N*-alkylierte Piperidine⁸⁾ sind wohl ausgenommen. Der eine von uns konnte inzwischen das Alkaloid Anabasin, das *l*-2-[β -Pyridyl]-piperidin (I), durch Dehydrierung in das α,β' -Dipyridyl (II)

¹⁾ Vorgetragen von M. Ehrenstein in der 377. Sitzung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft zu Berlin am 19. Mai 1933.

²⁾ I. Mitteil.: M. Ehrenstein, B. **64**, 1137 [1931].

³⁾ So läßt sich z. B. das 1,1-Dimethyl-cyclohexan nicht dehydrieren; vergl. N. Zelinsky u. N. Delzowa, B. **56**, 1716 [1932].

⁴⁾ N. D. Zelinsky, S. E. Michlina u. M. S. Eventowa, B. **66**, 1422 [1933].

⁵⁾ N. D. Zelinsky, J. Titz u. L. Fatejew, B. **59**, 2580 [1926]. „Vier-, fünf- und siebengliedrige Ringe lassen sich überhaupt nicht dehydrieren usw.“ Ein Hinweis auf eine Experimental-untersuchung betr. den Siebenering fehlt.

⁶⁾ N. D. Zelinsky u. M. G. Freimann, B. **63**, 1488 [1930].

⁷⁾ W. Hückel, A. Gercke u. A. Groß, B. **66**, 563 [1933].

⁸⁾ Versuche in dieser Richtung sind scheinbar noch nicht ausgeführt.