

22. Sigurd Olsen: Über die Bromdehydrierung einiger einfacher Cyclohexan-Derivate*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Juli 1947.)

Es wird über die Dehydrierung einiger einfacher Cyclohexan-Derivate durch Brom berichtet. In geeigneter Weise bromierte hydroaromatische Verbindungen lassen sich auf thermischem Wege leicht in die entsprechenden aromatischen Grundverbindungen überführen. Die erforderliche Brommenge richtet sich nach der Natur des zu dehydrierenden Stoffs; sie ist am größten bei perhydrierten Systemen, am geringsten bei Verbindungen mit Doppelbindungen und negativen Substituenten. Die Aromatisierung kann sich, je nach dem Charakter des Bromierungsproduktes, unter Bromwasserstoffsäpaltung allein (Beispiele: Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Dipinen) oder unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser oder organischer Säure (Beispiele: Tetrahydrophthalan, Terpineol, Tetrahydrobenzylacetat) vollziehen. Beim Tetrahydrophthalan läßt sich eine Aromatisierung auch ohne vorhergehende Bromierung durch Abspaltung von einem Molekül Wasser erreichen.

Die gebräuchlichen Dehydrierungsverfahren mit Schwefel, Selen und Metallkatalysatoren, die bei mittleren und größeren Molekülen in glatter Reaktion Aromatisierung bewirken, verlangen für einfache, niedrig siedende Verbindungen zur Erreichung der erforderlichen Dehydrierungstemperatur z.Tl. besondere apparative Maßnahmen, wie Erhitzen im Einschlußrohr oder Dehydrierung in der Dampfphase. Bei niedrigeren Temperaturen tritt oft Disproportionierung ein, wodurch neben den dehydrierten auch perhydrierte Stoffe erhalten werden. Die v. Baeyer-Villiger'sche Methode der „erschöpfenden Bromierung“¹⁾, nach welcher Terpene mit Brom „erschöpfend“ beladen und die entstandenen Perbromierungsprodukte durch stufenweise Behandlung mit Reduktionsmitteln in die zugrundeliegenden aromatischen Kohlenwasserstoffe übergeführt werden, wurde wegen ihrer präparativen Schwerfälligkeit von den neueren Verfahren verdrängt. Dabei erscheint das Brom aber bei niedrig siedenden Verbindungen zur Dehydrierung durchaus geeignet, da bei der Bromierung, die bei relativ niedriger Temperatur durchführbar ist, aus der ursprünglich niedrig siedenden hydroaromatischen Verbindung unter bestimmten Bedingungen leicht ein geeignetes hochsiedendes Bromierungsprodukt entsteht, das auf Grund seiner ausgesprochenen Thermolabilität ohne weiteres den Übergang zur aromatischen Grundverbindung gestattet. In dieser Weise vermag also das Brom allein, ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Reduktionsmittel, die Dehydrierung einer hydroaromatischen Verbindung zu bewirken. Im Sinne eines Wasserstoffacceptors wurde das Brom bereits von A. Einhorn und R. Willstätter²⁾ zur Aromatisierung hydroaromatischer Mono- und Dicarbonsäuren (im Rohr) verwendet, jedoch hat auch dieses Verfahren eine allgemeinere Anwendung nicht gefunden.

Es ist seit langem bekannt, daß mono- und dihalogenierte Cyclohexan-Verbindungen sich bei der Destillation z.Tl. unter Bildung von Olefinen zersetzen³⁾. Auch unter den monohalogenierten Perhydrophthalsäure-Derivaten finden sich Beispiele für die leichte

*) Vorgetragen vor der Göttinger Chemischen Gesellschaft am 12. Juli 1947; vergl. Angew. Chem. 59, 181 [1947].

¹⁾ B. 81, 1401, 2067 [1898]; 82, 2429 [1899].

²⁾ A. 280, 88 [1894]; vergl. hier auch Literaturrückzitate.

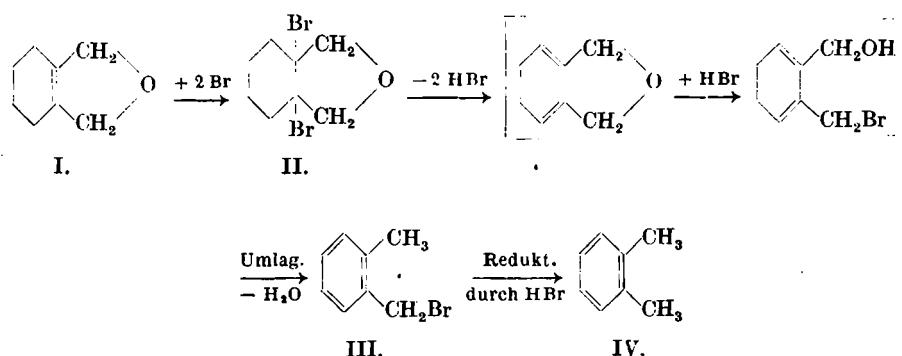
³⁾ W. I. Markownikoff u. W. I. Tscherdynew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 32, 303, C. 1900 II, 630; M. Murat, Ann. chim. [8] 16, 111, C. 1909 I, 850; A. Klages, B. 32, 2568 [1899]; W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. 99, 761, C. 1911 I, 1744.

Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff beim Erhitzen⁴). Hierher gehört auch das Verhalten des *ac*-dibromierten Tetralins und einiger seiner Nitro-Derivate, die bei der Destillation in Naphthalin oder Nitronaphthalin übergehen⁵).

Angesichts dieser Erfahrungen haben wir uns gefragt, ob nicht dreifach kernbromierte Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe oder in geeigneter Weise bromierte Cyclohexan-Derivate allgemein Ausgangspunkte zur Aromatisierung bzw. Dehydrierung auf rein thermischem Wege sein könnten.

Über den ersten derartigen Versuch, die Dehydrierung des Tetrahydrophthalans (I) zu *o*-Xylol, haben wir unlängst berichtet⁶).

Diese Reaktion, aus der bereits das Prinzip der Bromdehydrierung ersichtlich wird, sei etwas näher erläutert. Addiert man an die Doppelbindung des Tetrahydrophthalans zwei Atome Brom, so läßt sich das Dibromid II selbst i. Vak. nicht unzersetzt destillieren. Destilliert man es unter Atmosphärendruck oder kocht man es mit Pyridin, so erhält man *o*- und vielleicht eine geringe Menge *p*-Xylol. Die Reaktion kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Die eingeklammerten Formeln sind hypothetisch und sollen nur die Beteiligung bereits vorhandener Substituenten (in diesem Falle Äthersauerstoff!) am Aromatisierungsvorgang und die Bildung von *o*-Brom-xylol (III) verdeutlichen. Die Aromatisierung wird teils durch Abspaltung von Bromwasserstoff, teils durch Abspaltung von Wasser⁷) bewirkt. Beim Tetrahydrophthalan sind also nur zwei Atome Brom erforderlich, die zudem noch durch Addition aufgenommen werden.

Das Tetrahydrophthalan stellt nun allerdings einen merkwürdig gelagerten Sonderfall dar. In seiner Bruttoformel unterscheidet es sich vom Xylol nur durch einen Mehrgehalt an den Elementen eines Moleküls Wasser. Es erschien daher nicht uninteressant, sein Verhalten gegenüber wasserabspaltenden Mitteln zu untersuchen. Die Umsetzung des Tetrahydrophthalans mit Diphosphorpentoxid lieferte in der Tat ein bemerkenswertes Ergeb-

⁴) O. Diels u. S. Olsen, Journ. prakt. Chem. [2] 156, 291, 306 [1940]; K. Ziegler u. Mitarb., A. 551, 23 [1942].

⁵) J. v. Braun u. Mitarb., B. 54, 597 [1921]; 55, 1687 [1922].

⁶) S. Olsen u. H. Padberg, Ztschr. Naturforsch. 1, 450, 456 [1946]; C. (Verlag Chemie) 1947 I, 320.

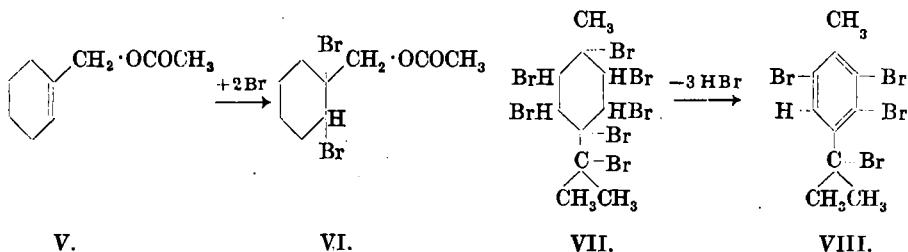
⁷) Zur Veranschaulichung des Aromatisierungsvorgangs ist es belanglos, ob man bezügl. der nach Öffnung des Äthers rings durch Bromwasserstoff entstehenden Hydroxylgruppe zunächst Veresterung durch Bromwasserstoff annimmt.

nis: Es entstand ein Gemisch aus *o*- und *p*-Xylo, wie durch Permanganatoxydation zu Phthal- und Terephthalsäure sichergestellt wurde. Im Tetrahydrophthalan liegt mithin ein Stoff vor, bei dem sich sowohl durch eine Dehydrierung als auch nur durch eine Wasserabspaltung die Aromatisierung erreichen lässt.

Wegen seiner besonderen Neigung zur Aromatisierung konnte das Verhalten des Tetrahydrophthalans nicht ohne weiteres die allgemeine Brauchbarkeit des Bromdehydrierungs-Verfahrens dartun; diese mußte daher an anderen Stoffen erprobt werden.

Wir haben zunächst das Tetrahydrobenzylacetat (V) mit der einer Doppelbindung entsprechenden Menge Brom umgesetzt. Das Bromierungsprodukt VI, das im Vakuum unter nur geringfügiger Zersetzung destilliert werden konnte, wurde einerseits bei gewöhnlichem Druck destilliert, andererseits mit wasserfreiem Pyridin gekocht. In beiden Fällen bildete sich Toluol.

Der Aromatisierungsvorgang läßt sich durch ein ähnliches Schema wie beim Tetrahydrophthalan verständlich machen, in dem an Stelle der Abspaltung von einem Molekül Wasser die Abspaltung von einem Molekül Essigsäure unter Entstehung einer semicyclischen Doppelbindung, die dann in den Kern wandert, angenommen werden könnte. Die Annahme einer abschließenden Reduktion durch Bromwasserstoff erübrigts sich hier.



Als nächstes Beispiel sei das Methylcyclohexan angeführt; dieses wurde mit 3 Mol. Brom pro Mol. Substanz unter Bestrahlen mit Uviol-Licht und Rückflußkühlung allmählich zum Sieden erhitzt. In der ersten Bromierungsphase, die etwa 40 Min. dauerte, beobachtete man heftige Bromwasserstoffentwicklung. Die sich anschließende thermische Bromwasserstoffabspaltung kann durch Erhitzen unter Rückfluß eingeleitet und durch Destillation an einem geeigneten Destillieraufsatz zu Ende geführt werden. Als Endergebnis wurde Toluol erhalten. Der Brombedarf ist hier normal, d. h. es werden 3 Atome Brom durch Substitution eingeführt; die Aromatisierung geschieht durch Abspaltung von 3 Mol. Bromwasserstoff; die Ausbeute betrug etwa 45% d.Theorie.

Bei einer entsprechenden Behandlung des Dimethylcyclohexans wurde hauptsächlich *p*-Xylol neben vielleicht geringen Mengen *o*-Xylol gebildet. Da zur Dehydrierung ein älteres, nicht näher bezeichnetes Präparat von Dimethylcyclohexan verwendet wurde, kann gegenwärtig nicht entschieden werden, ob das Präparat hauptsächlich aus 1,4-Dimethyl-cyclohexan bestand oder ob möglicherweise während der Dehydrierung eine Umlagerung der Methylgruppen erfolgt ist. Die Ausbeute an Xylolgemisch betrug etwa 60% d.Theorie.

Im Hinblick auf die v. Baeyer-Villigersche Methode haben wir auch einige Terpenverbindungen der Bromdehydrierung unterworfen, und zwar ein wahrscheinlich aus mehreren Isomeren bestehendes Präparat von Terpineol und das Dipenten.

Das Terpineol wurde mit der einer Doppelbindung entsprechenden Menge Brom umgesetzt und nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es entstand in etwa 65-proz. Ausbeute *p*-Cymol, das sich durch Permanganatoxydation in 4-[α -Oxy-isopropyl]-benzoësäure und Terephthalsäure überführen ließ.

Bezüglich der erforderlichen Brommenge gilt das beim Tetrahydropthalan und Tetrahydrobenzylacetat Gesagte. Die Aromatisierung tritt auch hier durch Bromwasserstoff- und Wasserabspaltung ein.

In Ermangelung des von v. Baeyer und Villiger zu ihren Dehydrierungsversuchen verwendeten Limonens verfolgten wir die Bromdehydrierung an einem uns zur Verfügung stehenden analysenreinen Präparat von Dipententetrabromid. Diese Verbindung ging — wie erwartet — beim Erhitzen auf etwa 270° und anschließender Destillation in etwa 70-proz. Ausbeute an Rohdestillat ebenfalls in das *p*-Cymol über, wobei die Aromatisierung durch Abspaltung von 3 Mol. Bromwasserstoff unter Verlagerung der dabei vermutlich entstehenden semicyclischen Doppelbindung in den Kern erfolgt. Die Reduktion des dann noch verbleibenden, am Kohlenstoffatom 2' anzunehmenden Bromatoms könnte durch einen analogen Mechanismus wie beim Tetrahydropthalan erfolgen.

Bevor man über den Anwendungsbereich des Verfahrens der Bromdehydrierung genauere Angaben machen kann, ist es notwendig, die experimentellen Grundlagen noch wesentlich zu erweitern. Soviel darf man aber wohl den mitgeteilten Befunden entnehmen, daß der Weg der „erschöpfenden“ Bromierung“ von einer irrtümlichen Voraussetzung ausgeht. Die Versuche zeigen, daß zur Dehydrierung des Cyclohexanrings im Höchstfalle drei gebundene Bromatome erforderlich sind, so daß gerade in der unvollständigen Bromierung die Gewähr für den einwandfreien Übergang einer hydroaromatischen Verbindung in den zugrundeliegenden aromatischen Kohlenwasserstoff gegeben ist.

Wie ersichtlich, werden 3 am hydroaromatischen Kern stehende Bromatome leicht als Bromwasserstoff herausgespalten. Eine höhere Bromierung des hydroaromatischen Kerns muß nach der spontanen Abspaltung von 3 Mol. Bromwasserstoff zu Verbindungen mit aromatisch gebundenem Brom führen. Legt man z. B. die von v. Baeyer und Villiger für das Perbromierungsprodukt aus Limonen angenommene Formel VII zugrunde, so verblieben nach dem spontanen Austritt von 3 Mol. Bromwasserstoff noch 4 Bromatome im Molekül (VIII), die dann erst durch geeignete Reduktionsmittel wieder beseitigt werden müßten. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die „erschöpfende“ Bromierung“ gegenüber den eingangs angeführten eleganten Dehydrierungsverfahren nicht hat durchsetzen können.

Für die Methodik der Bromdehydrierung und ihren Anwendungsbereich folgt daraus, daß man einen Bromüberschuß tunlichst vermeiden muß. Die angeführten Beispiele zeigen, daß der Bedarf an Brom bei ursprünglich im Molekül vorhandenen Doppelbindungen

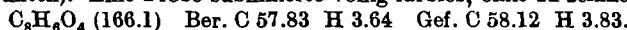
oder Substituenten, wie Halogen, Oxy- oder Acetoxygruppen, die als Halogenwasserstoff, Wasser oder Essigsäure herausgespalten werden können, sehr viel niedriger seih kann als bei einem perhydrierten Kohlenwasserstoff, bei dem sich die Bromdosierung entsprechend der für eine reine Substitution gültigen Stöchiometrie zu vollziehen hat. Aus den geschilderten Beispielen geht ferner hervor, daß u.U. auch Substituenten der Seitenketten bei der Bromzumessung zu berücksichtigen sind, da die durch Wasser-, Bromwasserstoff- oder Essigsäureabspaltung zwischen dem Ring und dem Kohlenstoffatom I der Seitenkette entstehenden semicyclischen Doppelbindungen mit großer Leichtigkeit in den Kern verlagert werden. Die in einigen Fällen angenommene Reduktion von Seitenkettenbrom durch Bromwasserstoff scheint eine Reaktion zu sein, die nicht immer quantitativ verläuft. Besonders bei den Dehydrierungsansätzen mit Hexahydroxylol haben wir uns von der Anwesenheit des ω -Brom-xylols subjektiv durch seine augenreizende Wirkung überzeugen können.

Das Indikationsgebiet der Dehydrierung mittels Broms scheint sich in erster Linie auf einfache partiell- und perhydrierte Systeme zu erstrecken. Zur Umwandlung komplizierterer gemischt aromatisch-hydroaromatischer Verbindungen in die zugrundeliegenden aromatischen Kohlenwasserstoffe dürfte das Verfahren naturgemäß weniger geeignet sein, da sich die Bromierung sowohl auf den aromatischen als auch auf den hydroaromatischen Kern erstrecken und die dann folgende Bromwasserstoffabspaltung zu den Brom-Derivaten des zugrundeliegenden aromatischen Kohlenwasserstoffs führen könnte. Doch mag dieser Umstand einer allgemeineren Anwendung zum Zweck der Konstitutionsbestimmung nicht unbedingt Abbruch tun, da auch Brom-Derivate komplizierterer kondensierter Ringsysteme und ihre Konstanten weitgehend beschrieben sind. Zudem bleibt in jedem Falle die Möglichkeit, unerwünschte Bromatome nachträglich zu entfernen.

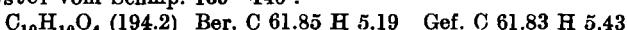
Beschreibung der Versuche.

Wasserabspaltung aus Tetrahydropthalan mit Diphosphorpenoxyd zu *o*- und *p*-Xylol: 10 g Tetrahydropthalan (Sdp.₁₃ 62—63°) wurden mit 12 g Diphosphorpenoxyd vermischt und das Gemisch, das bald eine dunklere Farbe annahm, unter Rückfluß allmählich erwärmt. Bei etwa 80° setzte eine sehr heftige exotherme Reaktion ein; nach deren Abklingen erhitzte man noch 15 Min. zu schwachem Sieden und destillierte dann bei 740 Torr. Dabei gingen von 132—138° etwa 3 g einer farblosen, nach Xylol riechenden Flüssigkeit über.

2 g des Destillats wurden mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen des Mangandioxyds säuerte man die heiße Lösung mit 10-proz. Salzsäure an, wobei sich sofort ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag von Terephthalsäure (0.8 g) abschied (Aufarbeitung des Filtrats (A) s. unten). Eine Probe sublimierte völlig farblos, ohne zu schmelzen.



Eine Probe des Sublimats wurde mit absol. Methanol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gekocht, wobei allmähliche Auflösung erfolgte. Aus der etwas eingegangenen Lösung krystallisierten nach dem Erkalten farblose Blättchen von Terephthalsäure-dimethylester vom Schmp. 139—140°.



Nach dem Eindampfen der von der Terephthalsäure abfiltrierten Lösung (Filtrat A) auf etwa 30 ccm krystallisierte beim Erkalten Phthalsäure (0.80 g). Sie wurde durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt. Die langen charakteristischen Nadeln schmolzen bei 129—131°; der Misch-Schmp. mit einem authentischen Präparat ergab keine Erniedrigung.

Bromdehydrierung von Tetrahydropthalan zu Xylol. 1.) Thermisch: 10 g Tetrahydropthalan wurden unter Eiskühlung vorsichtig mit 4.1 ccm Brom versetzt und das Reaktionsprodukt 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei man lebhafte Bromwasserstoffentwicklung und sehr bald auch die Abscheidung von Wassertropfen im Kühler

beobachtete. Nun wurde an einem etwa 15 cm hohen Destillieraufsatz bei gewöhnl. Druck destilliert. Auch während der Destillation, die 80 Min. dauerte, entwickelte sich lebhaft Bromwasserstoff, der mit der Wasserstrahlpumpe ohne Erzeugung eines Unterdrucks in der Apparatur kontinuierlich abgesaugt wurde. Man erhielt 7.3 g eines aus 2 Schichten bestehenden rötlichen Destillats, das an der Luft stark rauchte. Beim Schütteln des Destillats mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung schied sich an der Oberfläche ein nach Xylool riechendes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Waschen und Trocknen der Ätherlösung erhielt man bei der Destillation des Ätherrückstands 3.15 g einer bei 139—141°/749 Torr siedenden farblosen, etwas trüben Flüssigkeit.

1 g des vorstehend beschriebenen Präparats wurde mit 6 g Kaliumpermanganat oxydiert. Nach Entfärbung des überschüss. Permanganats durch einige Tropfen Ameisensäure, Abfiltrieren des Mangandioxyds, Ansäuern des klaren, farblosen Filtrats mit 10-proz. Salzsäure in der Siedehitze und mäßigem Einengen schieden sich in der Wärme 0.05 g eines farblosen Stoffs aus. Dieser sublimierte, ohne zu schmelzen (Terephthalsäure?). Aus dem weiter eingeengten Filtrat krallisierte ein farbloser Stoff, der bei etwa 192° schmolz. Durch Sublimation ließ er sich in Phthalsäureanhydrid überführen (Mischprobe).

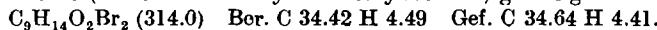
2.) Mit Pyridin: Eine Mischung von 10 g Tetrahydrophthalan und 10 ccm Chloroform wurde unter Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 4.5 ccm Brom in 10 ccm Chloroform versetzt, bis die Farbe des freien Broms eben bestehen blieb. Der so entstandene geringe Bromüberschuß wurde durch Zusatz einiger Tropfen Tetrahydrophthalan beseitigt und das Chloroform i. Vak. abgedampft. Das Bromierungsprodukt löste man in 19.8 g wasserfreiem Pyridin (entspr. 3 Mol.) und kochte 2 Stdn. unter Rückfluß. Der Kolbeninhalt bestand dann zum größten Teil aus einem krallisierten schwarzbraunen Stoff, auf dem sich eine dunkle Flüssigkeit abgeschieden hatte. Bei der Destillation gingen zwischen 115 und 139°/744 Torr 15.6 g einer farblosen Flüssigkeit über, die mit Äther und verd. Schwefelsäure (zur Entfernung des Pyridins) behandelt wurde. Die Ätherlösung wurde mit Natriumcarbonat- und Natriumsulfat-Lösung durchgeschüttelt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand lieferte 3.5 g einer bläß gelblichen, nach Xylool riechenden Flüssigkeit vom Sdp.₇₄₁ 140°. Das Präparat war noch nicht ganz einheitlich.

Beim Eindampfen der in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydations-Lösung schied sich eine geringe Menge eines farblosen Stoffs aus (Terephthalsäure?); dessen ungeachtet wurde weiter auf etwa 15 ccm eingeengt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene farblose Verbindung wurde sublimiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln gaben bei der Mischprobe mit Phthalsäureanhydrid keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Bromdehydrierung von Tetrahydrobenzylacetat zu Toluol. a) Thermisch: 20 g Tetrahydrobenzylacetat (Sdp.₁₂ 82°, VZ. 360.7, ber. 364.4) wurden in 50 ccm Chloroform tropfenweise unter Kühlung solange mit einer Lösung von 21 g Brom in 50 ccm Chloroform versetzt, bis das Bromierungsgemisch eben rot gefärbt war. Hierzu war fast die ganze Bromlösung erforderlich. Der geringe Bromüberschuß wurde durch Zusatz einiger Tropfen Tetrahydrobenzylacetat beseitigt. Nach dem Vertreiben des Chloroforms i. Vak. wurden durch Destillation folgende Fraktionen erhalten:

- 1.) Sdp.₁₃ 78—164°, etwa 4 cem, gefärbt; 2.) Sdp.₁₃ 140—166°, 8.05 g, hell olivbraun;
- 3.) Sdp.₁₃ 166—168°, 21.48 g, farblos; 4.) Rückstand, 1.9 g schwarzbraunes Öl.

Die Fraktion 3 (Dibrom-hexahydrobenzylacetat) gab folgende Analysenwerte:



Dehydrierung des Dibrom-hexahydrobenzylacetats: 19 g der vorstehend beschriebenen Fraktion 3 wurden in einem Claisen-Kolben mit schräg aufwärts gestelltem und mit Kühler versehenem Destillierrohr 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit und der darauffolgenden Destillation beobachtete man lebhafte Bromwasserstoffentwicklung. Dabei gingen zwischen 94 und 104°/740 Torr 10.7 g eines aus 2 Schichten bestehenden Destillats über, das mit gesättigter Natriumcarbonat-

Lösung geschüttelt wurde, wobei sich eine gelbe, nach Toluol riechende Flüssigkeit als obere Schicht abschied. Sie wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, kurze Zeit mit einigen Stückchen Natrium gekocht und vom Natrium abdestilliert. Man erhielt 2.12 g einer nach Toluol riechenden farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 103—109°/740 Torr.

0.9 g dieses Präparats wurden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Nach dem Ansäuern krystallisierte Benzoesäure vom Schmp. 115—122° (Mischprobe).

b) Mit Pyridin: 10 g Tetrahydrobenzylacetat wurden wie unter a) beschrieben bromiert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms i. Vak. kochte man das zurückgebliebene Bromierungsprodukt mit 16 ccm wasserfreiem Pyridin (entspr. 3 Mol.) $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß. Ungeachtet der eingetretenen Schichtenbildung wurde nun destilliert, wobei etwa zwischen 110 und 145°/743 Torr 12.6 g eines nach Pyridin riechenden Destillats übergingen. Dieses wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttet und die Ätherlösung in üblicher Weise gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation erhielt man etwa 2 ccm einer zwischen 109 und 110.5°/746 Torr siedenden farblosen, nach Toluol riechenden Flüssigkeit. Die Identifizierung erfolgte durch Oxydation zu Benzoesäure.

Bromdehydrierung von Methylcyclohexan: Ein Gemisch aus 12 g Methylcyclohexan (Präp. von Th. Schuchardt, Görlitz) und 19 ccm Brom (entspr. 6 Atomen) wurde allmählich zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig bestrahlte man aus etwa 10 cm Entfernung mit einer 150-Watt-Quarzlampe. Die Bromwasserstoffentwicklung setzte sofort ein und blieb während der Bromierung äußerst lebhaft. Nach 40 Min. war die Farbe des freien Broms verschwunden.

Das dunkelgefärbte Bromierungsprodukt wurde $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß kräftig gekocht, wobei ein großer Teil des gebundenen Broms als Bromwasserstoff entwich. Wegen der bei fortschreitender Toluolbildung eintretenden Erniedrigung der Siedetemperatur der Reaktionsflüssigkeit erwies es sich als zweckmäßig, das gebildete Toluol kontinuierlich abzudestillieren. Beim allmählichen Erhitzen im Metallbad auf 230—260° destillierten im Verlauf von etwa 1 Stde. unter noch immer lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff zwischen 57 und 111°/749 Torr 10 g einer gelblichen, an der Luft rauchenden blaßgelben Flüssigkeit, die mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, mit einigen Natriumstückchen etwa 10 Min. unter Rückfluß gekocht und dann vom Natrium abdestilliert wurde. Man erhielt 5.3 g einer farblosen, etwas trüben Flüssigkeit vom Sdp.₇₄₉ 103—111°, die noch schwach an der Luft rauchte und deutlich nach Toluol roch. Durch Permanganatoxydation wurde Benzoesäure erhalten (Mischprobe).

Bromdehydrierung von Dimethylcyclohexan: 14 g Dimethylcyclohexan (älteres Präp. von Th. Schuchardt, Görlitz) wurden unter Kühlung mit 19.1 ccm Brom versetzt, mit Uviol-Licht (150 Watt, Abstand 15 cm) bestrahlt und allmählich unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Bromwasserstoffentwicklung setzte sofort ein und nach 45 Min. war die Farbe des freien Broms verschwunden. Das klare, gelbe Reaktionsgemisch wurde nun noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei es unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung schnell eine dunkle Farbe annahm. Die Destillation erbrachte etwa 10 bis 12 ccm eines uneinheitlich zwischen etwa 85 und 143°/748 Torr übergehenden Destillats, das in Äther aufgenommen und wie üblich gewaschen und getrocknet wurde. Der Ätherrückstand lieferte 8 g eines etwas trüben, nach Xylol riechenden Destillats vom Sdp.₇₄₉ 126—134°.

2.11 g dieser Fraktion wurden wie üblich mit Kaliumpermanganat oxydiert und aufgearbeitet. Die nach dem Abfiltrieren des Mangandioxyds erhaltene klare, farblose Flüssigkeit wurde siedend mit 10-proz. Salzsäure kongosauer gemacht, wobei sich sofort ein feinkristalliner farbloser Niederschlag (A) abschied (1.85 g). Das Filtrat wurde auf etwa 15 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab (etwa 0.2 g); die Sublimation ergab strahlige, wie Phthalsäureanhydrid aussehende Krystallspieße. Das Präparat vom Schmp. 115.5—141° war noch nicht einheitlich. Die Substanz A, die sich, ohne vorher zu schmelzen, bei hoher Temperatur sublimieren ließ, wurde zur Iden-

tifizierung durch Kochen mit überschüss. absolut. Methanol, wie beschrieben, in den Terephthalsäure-dimethylester übergeführt; flache, glänzende Nadeln vom Schmp. 139—140° (Mischprobe).

Bromdehydrierung von Terpineol zu *p*-Cymol: 10 g Terpineol (Schimmel & Co., Leipzig; bei Zimincrtemp. flüssig) wurden unter Kühlung vorsichtig mit 3.4 ccm Brom versetzt. Man kochte dann 1 Stde. unter Rückfluß und destillierte anschließend langsam ab. Dabei gingen unter starker Bromwasserstoffentwicklung zwischen etwa 100 und 143°/749 Torr 12.5 g einer aus 2 Schichten bestehenden gelben Flüssigkeit über, die an der Luft rauchte. Diese wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung in üblicher Weise aufgearbeitet und 10 Min. mit einigen Stücken Natrium gekocht. Nach dem Abdampfen des Äthers destillierten 5.51 g einer noch etwas rötlichen Flüssigkeit (*p*-Cymol) beim Sdp.₇₄₈ 175—175.5°.

1.77 g des erhaltenen Präparats wurden mit der ber. Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Die filtrierte Oxydations-Lösung wurde mit verd. Salzsäure kongosauer gemacht, wobei sich sofort 0.1 g eines farblosen Stoffs (Terephthalsäure) ausschied, der ohne vorher zu schmelzen sublimierte.

$C_8H_{10}O_4$ (166.1) Ber. C 57.83 H 3.64 Gef. C 58.28 H 3.76.

Das Filtrat wurde mit 15-proz. Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf etwa 50 ccm eingedampft. Die erhaltene blaßgelbe Lösung säuerte man nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure an, wobei sich sofort farblose Krystalle von 4-[α -Oxy-isopropyl]-benzoësäure ausschieden, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 156 bis 158.5° schmolzen.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.53 H 6.72.

Thermische Bromwasserstoffabspaltung aus Dipententetrabromid: 12 g Dipententetrabromid (Schmp. 124.5—125.5°) wurden unter Rückfluß allmählich auf 270° erhitzt. Während des Erhitzons, das 90 Min. dauerte, trat lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein. Das braune Reaktionsgemisch wurde langsam destilliert, wobei noch immer Bromwasserstoffentwicklung erfolgte. Man erhielt 2.6 g eines hellbraun-violetten, nach *p*-Cymol riechenden Destillats, das im wesentlichen zwischen 165 und 175°/744 Torr überging.

1 g des noch nicht ganz einheitlichen Destillats wurde, wie bei der Bromdehydrierung des Terpineols beschrieben, mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die erhaltene 4-[α -Oxy-isopropyl]-benzoësäure (Schmp. 151—154.3°) ergab mit dem aus Terpineol erhaltenen Präparat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Die aus der Oxydations-Lösung weiter erhaltene Terephthalsäure wurde in den Dimethylester übergeführt (Mischprobe).

Bei der Durchführung der Versuche haben mich die Herren Klaus-Dietrich Friedberg und Götz Domagk aufs beste unterstützt, wofür ihnen an dieser Stelle gedankt sei.