

## 50. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

65. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über Dehydrocyclisierung<sup>2)</sup> von vielgliedrigen Cycloparaffinen in der Gasphase an Palladium-Kohle zu aromatischen Kohlenwasserstoffen

von V. Prelog, Valerie Boarland und S. Polyák.

(24. I. 55.)

Cyclodecan lässt sich mit verhältnismässig guter Ausbeute zu Azulen und Naphthalin dehydrocyclisieren, wenn man es unter den von *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard*<sup>3)</sup> für die Dehydrierung von Bicyclo-[0,3,5]-decan zu Azulen ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen in der Gasphase an Palladium-Kohle dehydriert<sup>1)</sup>.

Wir haben nun auch andere ringhomologe Cycloparaffine mit 9 bis 18 Ringgliedern unter analogen Bedingungen dehydrocyclisiert. Die Untersuchung wurde mit kleinen Mengen (0,4–2 g) des Ausgangsmaterials ausgeführt und soll deshalb besonders in bezug auf die Ausbeuten als eine vorläufige betrachtet werden. Da jedoch über das Verhalten der vielgliedrigen Ringverbindungen bei der Dehydrierung sehr wenig bekannt ist<sup>4)</sup> und ein eingehenderes Studium längere Zeit beanspruchen dürfte, glauben wir, dass die bisher erhaltenen Ergebnisse eine Veröffentlichung rechtfertigen.

Die Dehydrierungen wurden in einer Apparatur aus nichtrostendem Stahl ausgeführt, welche derjenigen von *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard* in allen wesentlichen Teilen nachgebildet war. Als Katalysator diente ein 5-proz. Palladium-Kohle-Katalysator, der nach der von denselben Autoren angegebenen Vorschrift hergestellt war. Alle Dehydrierungen wurden bei 400° durchgeführt; die Angaben über weitere wichtige Reaktionsbedingungen befinden sich im experimentellen Teil.

Die Reaktionsprodukte wurden einer sorgfältigen chromatographischen Analyse an Aluminiumoxyd unterworfen. Von den wichtigeren Fraktionen des Chromatogramms hat man das UV.-Absorptionsspektrum aufgenommen. Aus den ersten Eluaten liess sich mei-

<sup>1)</sup> 64. Mitt., *Helv.* **36**, 1181 (1953).

<sup>2)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung über Dehydrocyclisierung von *C. Hansch*, *Chem. Rev.* **53**, 353 (1953). Einige Autoren verwenden für die Dehydrocyclisierung das Synonym Cyclodehydrierung.

<sup>3)</sup> *Helv.* **37**, 983 (1954).

<sup>4)</sup> Vgl. *L. Ruzicka & C. F. Seidel*, *Helv.* **19**, 424 (1936); *D. J. Cram & H. U. Daeniker*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2743 (1954).

stens etwas Ausgangsmaterial regenerieren. Weitere Eluate enthielten ölige ungesättigte nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, die nicht weiter untersucht wurden. Besondere Aufmerksamkeit wurde den späteren Eluaten gewidmet, welche dem Absorptionsspektrum nach aromatische Verbindungen enthielten.

Nach dem Verlauf der Dehydrocyclisierung lassen sich die untersuchten vielgliedrigen Cycloparaffine entsprechend der Zahl der Kohlenstoffatome in vier Gruppen einteilen:

**A.  $C_{5+4n}$ :** Cyclonanon  $C_9H_{18}$ , Cyclotridecan  $C_{13}H_{26}$ , Cycloheptadecan  $C_{17}H_{34}$ ; **B.  $C_{6+4n}$ :** Cyclodecan  $C_{10}H_{20}$ , Cyclotetradecan  $C_{14}H_{28}$ , Cyclooctadecan  $C_{18}H_{36}$ ; **C.  $C_{7+4n}$ :** Cycloundecan  $C_{11}H_{22}$ , Cyclopentadecan  $C_{15}H_{30}$ ; **D.  $C_{8+4n}$ :** Cyclododecan  $C_{12}H_{24}$  und Cyclohexadecan  $C_{16}H_{32}$ .

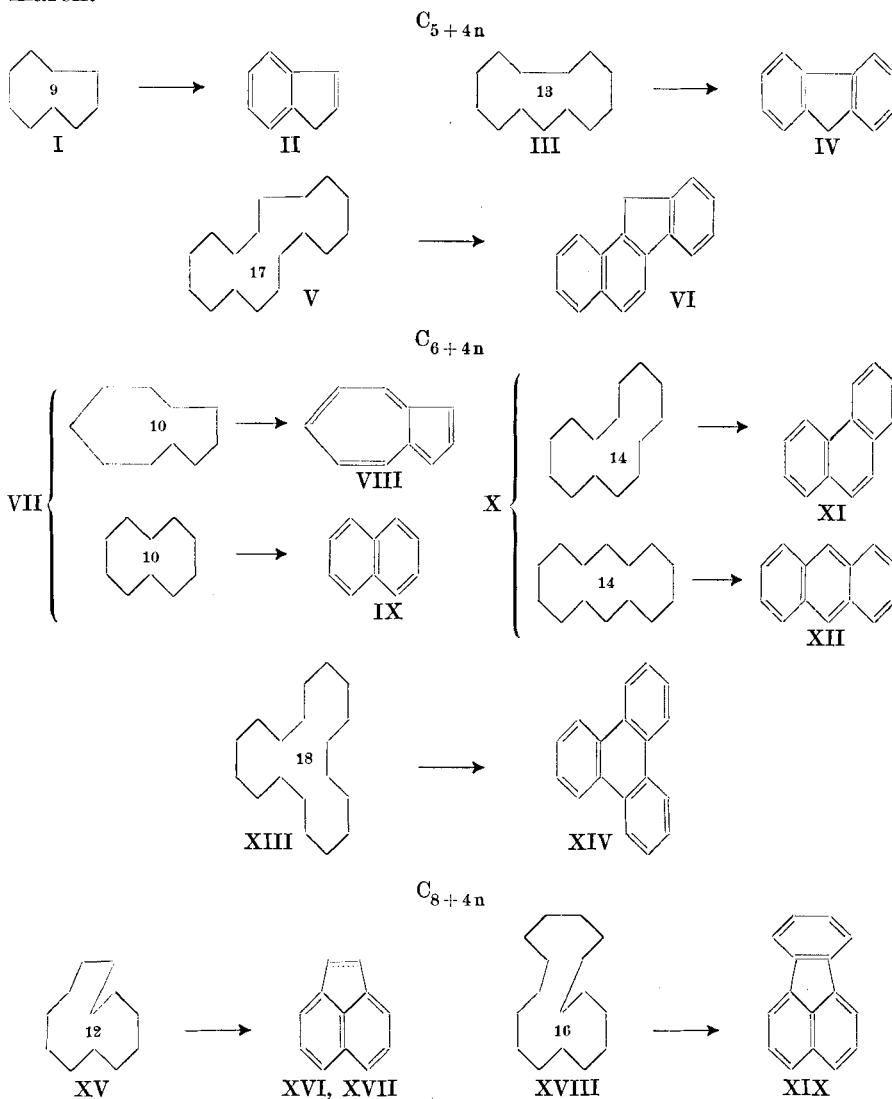
In der Gruppe **A** befinden sich Cycloparaffine, bei welchen nach der Bildung der Benzol-Kerne durch die Dehydrierung ein 5-Ring übrigbleibt. Dieser wird unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen zum Cyclopentadien-Ring dehydriert. Als aromatische Hauptprodukte der Dehydrocyclisierung entstehen aus Cyclonanon (I) das Inden (II), aus Cyclotridecan (III) das Fluoren (IV) und aus Cycloheptadecan (V) das 1,2-Benzfluoren (VI).

Der Gruppe **B** gehören Cycloparaffine an, die sich formell zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren lassen sollten, welche nur aus 1,2-kondensierten Benzol-Kernen bestehen. Trotzdem bildet sich aus Cyclodecan (VII) als Hauptprodukt, statt des zu erwartenden thermodynamisch stabileren Naphthalins (IX), welches nur als Nebenprodukt entsteht, das instabile Azulen (VIII). Dies ist wahrscheinlich auf die besonderen sterischen Verhältnisse im 10-gliedrigen Ring zurückzuführen. Das Cyclotetradecan (X) liefert bei der Dehydrierung ein Gemisch von Phenanthren (XI) und Anthracen (XII), von welchen das Phenanthren überwiegt. Aus Cyclooctadecan (XIII) konnte als einziges wohldefiniertes aromatische Dehydrierungsprodukt das Triphenylen (XIV) erhalten werden.

Bei Cycloparaffinen der Gruppe **C** sollte bei der Dehydrocyclisierung nach der Bildung der Benzol-Kerne ein 7-Ring übrigbleiben. Aus Cycloundecan und Cyclopentadecan wurden Reaktionsgemische erhalten, aus welchen keine einheitlichen aromatischen Kohlenwasserstoffe erhalten werden konnten. Aus dem UV.-Absorptionsspektrum und Smp. eines nichteinheitlichen kristallinen Dehydrocyclisierungsproduktes von Cyclopentadecan folgt, dass es sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Phenanthren mit Methyl-phenanthrenen handelt.

Die Dehydrocyclisierung der beiden Cycloparaffine der Gruppe **D**, bei welchen nach der Bildung der Benzol-Kerne ein 8-Ring zurückbleiben sollte, verläuft mit einer interessanten Umlagerung. Aus Cyclododecan (XV) entstehen das Acenaphthen (XVI) und Acenaphtylen (XVII) und aus Cyclohexadecan (XVIII) das Fluoran-

then (XIX). Es sei daran erinnert, dass das Cyclooctatetraen und Cyclooctatrien leicht in Bicyclo-[0, 2, 4]-octan-Derivate übergehen<sup>1</sup>). Wenn man solche Derivate als Zwischenprodukte bei der Dehydrocyclisierung des Cyclododecans und Cyclohexadecans annimmt, wie durch die Faltung in den Formeln XV und XVIII angedeutet ist, so kann man die Entstehung von XVI, XVII und XIX plausibel erklären.



<sup>1)</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager & T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948); A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp & E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 (1952).

Der Reaktionsmechanismus, für den es in dem qualitativen Verlauf der Dehydrocyclisierung der vielgliedrigen Cycloparaffine manche Hinweise gibt, wird von uns zur Zeit eingehender untersucht.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* für die Unterstützung dieser Arbeit.

*V. Boarland* dankt den *Royal Commissioners for the Exhibition of 1851* für das Senior Studentship, welches ihr die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichte.

## Experimenteller Teil.

### Allgemeines.

Die von *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard*<sup>1)</sup> eingehend beschriebene Dehydrierungsapparatur aus nichtrostendem Stahl wurde für unsere Dehydrierungsversuche sinngemäss verkleinert und in einigen unwesentlichen Punkten vereinfacht. Der Katalysator-Raum hatte einen Durchmesser von 50 mm und wurde mit 29 g Katalysator beschickt, was eine Katalysatorschicht von 32 mm Höhe ergab.

Als Trägergas diente aus einer Bombe entnommener Glühlampenstickstoff, der bei allen Versuchen mit einer Geschwindigkeit von  $2,21 \text{ min}^{-1}$  durchgeleitet wurde, was bei  $400^\circ$  einer mittleren Frontwanderungsgeschwindigkeit von etwa  $40 \text{ mm sec}^{-1}$  entspricht.

Die zu dehydrierende Verbindung wurde in den Katalysator-Raum mit Hilfe einer durch Synchrongenerator betriebenen Injektionsspritze mit der bei allen Versuchen konstanten Geschwindigkeit von  $0,384 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  eingespritzt. Die festen Cycloparaffine hat man zu diesem Zwecke in etwa gleicher Menge Benzol gelöst.

Zur Kondensation der Dehydrierungsprodukte dienten ein Wasserkühler und ein auf  $-80^\circ$  gekühltes Spiralrohr. Am Ende der Apparatur war ein Wattefilter angebracht, welches zum Auffangen der in Form feinen Staubes kondensierten Dehydrierungsprodukte diente. Auf eine Messung der Wasserstoffausbeute wurde verzichtet, da sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen mit grossen Fehlern behaftet ist.

### Herstellung, Prüfung und Voraktivierung des Katalysators.

Der 5-proz. Palladium-Kohle-Katalysator wurde nach den Angaben von *Kováts, Plattner & Günthard*, ausgehend von der Aktivkohle Desorex R 1–3 mm hergestellt.

Zur Bestimmung der Aktivität des Katalysators verwendete man die Dehydrocyclisierung von Cyclodecan, die unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die späteren Dehydrocyclisierungsversuche mit anderen Cycloparaffinen ausgeführt wurde. Nach einer Injektionsperiode von 30 Min. hat man 30 Min. desorbiert, worauf die Reaktionsprodukte in Xylol aufgenommen und bei  $580 \text{ m}\mu$  mit dem *Beckman-Spektrophotometer* kolorimetriert wurden. Die kolorimetrisch bestimmte, in Prozenten ausgedrückte Ausbeute an Azulen ( $\epsilon = 349$ )<sup>2)</sup> A% diente als Mass für die Aktivität des Katalysators.

Der frisch bereitete Palladium-Kohle-Katalysator besitzt eine geringe Aktivität und muss voraktiviert werden. Zur Voraktivierung wurde ebenso wie zur Aktivitätsbestimmung, die Dehydrocyclisierung von Cyclodecan verwendet.

Die Voraktivierungsperiode diente auch zur Feststellung der Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von seiner Vorgeschichte. Zur gleichen Zeit hat man bei zwei verschiedenen Dehydrierungstemperaturen,  $t_1 = 350^\circ$  und  $t_2 = 400^\circ$ , und als Testsubstanzen mit zwei verschiedenen Cyclodecan-Präparaten  $S_1$  und  $S_2$  gearbeitet.  $S_1$  wurde direkt durch Reduktion nach *Clemmensen* aus Sebacoin gewonnen und enthielt noch Cyclodecen,  $S_2$  wurde durch Hydrierung von  $S_1$  mit einem Platinoxyd-Katalysator erhalten.

Die Planung der 4tägigen Voraktivierungsperiode, während der man vier Versuche täglich ausführte, geht aus dem in Tab. 1 dargestellten  $4 \times 4$  lateinischen Quadrat hervor, in dem auch die entsprechenden Azulen-Ausbeuten eingetragen sind.

<sup>1)</sup> *Helv.* **37**, 983 (1954).

<sup>2)</sup> Vgl. *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner, Helv.* **30**, 910 (1947).

Tabelle 1.

$A = A(D, \nu, t, S)$ .  $D = \text{Tag}$ ;  $\nu = \text{Laufzahl der an einem Tag ausgeführten Versuche}$ ;  
 $t_1 = 350^\circ$ ,  $t_2 = 400^\circ$ ;  $S_1$  und  $S_2$  = verschiedene Cyclodecan-Präparate.

$\begin{array}{c} \nu \\ \backslash \\ D \end{array}$	1	2	3	4
1	$t_1 S_2$ 12,2	$t_2 S_1$ 14,6	$t_2 S_2$ 16,5	$t_1 S_1$ 11,2
2	$t_2 S_1$ 22,8	$t_2 S_2$ 19,9	$t_1 S_1$ 11,6	$t_1 S_2$ 8,9
3	$t_2 S_2$ 17,3	$t_1 S_1$ 12,6	$t_1 S_2$ 11,2	$t_2 S_1$ 24,3
4	$t_1 S_1$ 15,0	$t_1 S_2$ 11,4	$t_2 S_1$ 30,3	$t_2 S_2$ 27,1

Bei der statistischen Auswertung der Ergebnisse erwies sich der Effekt der Laufzahl  $\nu$  als nicht signifikant, so dass der Versuch als sog. vollständiger Block weiter analysiert werden konnte. Die Varianzanalyse, die hier nicht wiedergegeben werden soll, führte zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Aktivität des Katalysators änderte sich von Tag zu Tag.

2. Die höhere Temperatur  $t_2 = 400^\circ$  war günstiger als die niedrigere  $t_1 = 350^\circ$  (Signifikanz 1–5%). Dieser Temperatureinfluss war um so ausgeprägter, je aktiver der Katalysator war (Signifikanz der Wechselwirkung  $t \times D$  1%).

3. Das teilweise ungesättigte Testpräparat  $S_1$  gab etwas höhere Ausbeuten an Azulen als das gesättigte  $S_2$  (Signifikanz 5–10%).

Nach 4tägiger Voraktivierung war der Katalysator so aktiv, dass man mit der Dehydrocyclisierung anderer Cycloparaffine beginnen konnte, wobei durchwegs die günstigere Temperatur von  $400^\circ$  eingehalten wurde. Die Desorptionszeiten betrugen  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Std., da besonders bei höheren Cycloparaffinen die Dehydrocyclisierungsprodukte schwer desorbierbar sind.

Während der Untersuchung wurde von Zeit zu Zeit die Aktivität des Katalysators mit Cyclodecan nachgeprüft. Es konnte dabei festgestellt werden, dass sie während der ganzen Versuchsreihe nicht wesentlich kleiner wurde.

#### Einzelne Verbindungen<sup>1)</sup>.

Cyclonanon (I). Ein Präparat vom Sdp. 53–56/11 mm,  $d_{20} = 0,882$  wurde während 90 Min. in den Katalysator-Raum eingepresst, worauf man 40 Min. lang desorbierte. Das Dehydrocyclisierungsprodukt zeigte ein  $\lambda_{\text{max}}$  bei  $250 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,77$ )<sup>2)</sup>. Zum Nachweis des Indens (II) wurde das Rohprodukt mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung und Benzaldehyd in das 1-Benzal-3-(oxybenzyl)-inden übergeführt. Die erhaltene Verbindung vom Smp. 132–133<sup>3)</sup> ( $C_{23}H_{18}O$  Ber. C 89,00 H 5,85% Gef. C 89,06 H 5,99%) gab mit einem Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung und besass das gleiche UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\text{max}}$  in  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon$ ): 240 (4,14); 286 (4,26); 342 (4,33)]<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Smp. sind korrigiert. Die Vergleichs-Smp. wurden Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry entnommen. Die UV.-Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer Modell DU in alkoholischer Lösung gemessen. Die Vergleichsspektren wurden, wenn nichts anderes vermerkt ist, dem Werke R. A. Friedel & M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York und London 1951, entnommen.

<sup>2)</sup> Friedel & Orchin, Nr. 189:  $\lambda_{\text{max}}$  bei  $250 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,10$ ).

<sup>3)</sup> Elsevier, Vol. 12 A. S. 165: Smp. 135<sup>o</sup>.

<sup>4)</sup> Vergleichspräparat  $\lambda_{\text{max}}$  in  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon$ ): 240 (4,12); 286 (4,23); 342 (4,29).

Cycloundecan. Aus 0,65 g Ausgangsmaterial konnten nur 26 mg ölige Reaktionsprodukte erhalten werden, die nicht weiter untersucht wurden.

Cyclododecan (XV). 0,94 g Ausgangsmaterial gaben 188 mg eines Öls, die an 90 g Aluminiumoxyd<sup>1)</sup> chromatographiert wurden (Elution in Fraktionen von 25 cm<sup>3</sup>). Aus dem Petroläther-Benzol-(1:2)-Eluat Nr. 30 konnten 5 mg Kristalle erhalten werden, die nach Sublimierung im Hochvakuum bei 84–85° schmolzen. Das UV.-Absorptionspektrum [ $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 228 (4,85); 280 (3,78); 290 (3,82); 320 (3,14)] zeigte, dass es sich um nicht ganz reines Acenaphthen (XVI)<sup>2,3)</sup> handelt. Das UV.-Absorptionsspektrum des nächsten kristallinen Eluates Nr. 31, 2 mg, Smp. 63,5–65,5° [ $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 228 (4,63); 266 (3,44); 312 (3,84); 322 (3,93); 340 (3,51)] wies darauf hin, dass ein Gemisch von Acenaphthen und Acenaphtylen (XVII)<sup>4,5)</sup> vorliegt.

Cyclotridecan (III). 1,00 g Ausgangsmaterial lieferten 262 mg eines teilweise kristallisierenden Öls, aus dem durch Chromatographie an 120 g Aluminiumoxyd (Fraktionen von 25 cm<sup>3</sup>) in den Petroläther-Benzol-(1:2)-Eluaten Nr. 30 und 31 33 mg farblose Kristalle isoliert wurden. Diese schmolzen nach Sublimation im Hochvakuum bei 110–111° und gaben mit Fluoren<sup>6)</sup> keine Smp.-Erniedrigung. Die Analyse (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 93,94 H 6,06% Gef. C 93,66 H 6,15%) und das UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 262 (4,24); 290 (3,74); 300 (3,87)]<sup>7)</sup> bestätigten, dass es sich um das Fluoren (IV) handelt.

Cyclotetradecan (X). Das kristalline Dehydrocyclisierungsprodukt (754 mg) aus 1,89 g Cyclotetradecan chromatographierte man an 123 g Aluminiumoxyd (Fraktionen von 25 cm<sup>3</sup>).

Aus dem Petroläther-Benzol-(2:3)-Eluat Nr. 29 erhielt man 30 mg farblose Kristalle, die nach Sublimation im Hochvakuum bei 95–97° schmolzen. Nach Reinigung über das Pikrat blieb der Smp. konstant 96–97°. Durch Misch-Smp., Analyse (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,29 H 5,62%) und UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 250 (4,77); 292 (4,06)] wurde die Verbindung als Phenanthren (XI)<sup>8,9)</sup> erkannt.

Die vereinigten Eluate Nr. 33–39, 46 mg, wurden fraktioniert im Hochvakuum sublimiert und nochmals an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei schliesslich farblose, violett fluoreszierende Kristalle vom Smp. 215–216° erhalten werden konnten. Der Misch-Smp., Analyse (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,09 H 5,61%) und das UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 252 (5,23); 340 (3,66); 356 (3,84); 376 (3,74)] zeigten, dass es sich um das Anthracen (XII)<sup>10,11)</sup> handelt.

Bei einem Vorversuch wurde das rohe Dehydrocyclisierungsprodukt mit Kalium-dichromat-Schweifelsäure oxydiert<sup>12)</sup> und das Gemisch der Chinone durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Aktivität II–III) getrennt. Zuerst wurde das Anthrachinon vom Smp. 275–280°<sup>13)</sup> und dann das Phenanthrenchinon vom Smp. 208–209°<sup>14)</sup> eluiert.

<sup>1)</sup> Zur Chromatographie der Dehydrocyclisierungsprodukte wurde ein Aluminiumoxyd, Aktivität I, nach H. Brockmann & H. Schodder, Ber. deutsch. chem. Ges. **74**, 73 (1941), verwendet.

<sup>2)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 135: Smp. 95°.

<sup>3)</sup> Vergleichspräparat  $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 228 (4,69); 280 (3,72); 290 (3,76); 320 (3,01).

<sup>4)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 138: Smp. 92–93°.

<sup>5)</sup> Friedel & Orchin, Nr. 234:  $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 266 (3,35); 312 (3,84); 324 (3,98); 334 (3,60); 340 (3,60).

<sup>6)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 25: Smp. 116–117°.

<sup>7)</sup> Vergleichspräparat  $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 262 (4,22); 290 (3,72); 300 (3,85).

<sup>8)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 789: Smp. 99,5°.

<sup>9)</sup> Vergleichspräparat  $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 252 (4,78); 294 (4,09).

<sup>10)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 199: Smp. 216,2–216,4°.

<sup>11)</sup> Vergleichspräparat  $\lambda_{\text{max}}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 252 (5,29); 340 (3,78); 356 (3,90); 376 (3,86).

<sup>12)</sup> R. P. Linstead & P. Levine, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2023 (1942).

<sup>13)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 388: Smp. 286°.

<sup>14)</sup> Elsevier, Vol. 13, S. 911: Smp. 205°.

Cyclopentadecan. 60 mg eines gelblichen, mit Kristallen durchsetzten Öls, die durch Dehydrocyclisierung von 0,54 g Cyclopentadecan erhalten worden waren, gaben bei der chromatographischen Analyse an 20 g Aluminiumoxyd (Fraktionen von 10 cm<sup>3</sup>) und Sublimation der Petroläther-Benzol-(1:1)-Eluate Nr. 24—30 im Hochvakuum 10 mg eines teilweise kristallinen Produktes. Durch Waschen mit kaltem Methanol und nochmalige Sublimation wurden farblose Kristalle vom Smp. 81—86° isoliert, die sowohl mit Phenanthren als auch mit 1-Methyl-phenanthren keine Smp.-Erniedrigung gaben. Das UV.-Absorptionsspektrum war demjenigen von Phenanthren ähnlich [ $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 250 (4,74); 294 (4,02); 324 (2,39); 346 (2,31); 360 (1,88)]<sup>1)</sup>. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Phenanthren mit Methyl-phenanthrenen.

Cyclohexadecan (XVIII). 0,38 g Cyclohexadecan lieferten bei der Dehydrocyclisierung 88 mg gelbliche Kristalle, die an 50 g Aluminiumoxyd (Fraktionen von 20 cm<sup>3</sup>) chromatographiert wurden. Die Petroläther-Benzol-(1:4)-Eluate Nr. 21—23 wurden vereinigt und zweimal im Hochvakuum sublimiert. Die farblosen, blau fluoreszierenden Kristalle schmolzen bei 101—103° und wurden durch ihr UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 236 (4,63); 276 (4,30); 288 (4,46); 308 (3,52); 324 (3,74); 342 (3,84); 358 (3,87)] als Fluoranthen (XIX)<sup>2)</sup> identifiziert.

Cycloheptadecan (V). 1,00 g Ausgangsmaterial ergab 260 mg eines gelblichen, ölichen, mit Kristallen durchsetzten Dehydrocyclisierungsproduktes. Durch Chromatographie an 120 g Aluminiumoxyd (Fraktionen von 25 cm<sup>3</sup>) liessen sich aus den Benzol-Äther-(49:1)-Eluaten Nr. 38—40 7 mg farblose Kristalle abtrennen, die nach Sublimation im Hochvakuum bei 175—176° schmolzen. Durch das UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 254 (4,62); 258 (4,56); 262 (4,82); 294 (4,07); 314 (3,94); 334 (2,72); 344 (2,92)] konnte gezeigt werden, dass es sich wahrscheinlich um nicht ganz reines 1,2-Benzfluoren (VI)<sup>4)</sup> handelt.

Cyclooctadecan (XIII). Durch Dehydrocyclisierung von 0,50 g Cyclooctadecan wurden 61 mg gelbliche, mit Öl vermischtene Kristalle erhalten, aus welchen durch Chromatographie an 30 g Aluminiumoxyd (Fraktionen von 25 cm<sup>3</sup>) in Petroläther-Benzol-(2:3)-Eluaten Nr. 17—30 insgesamt etwa 20 mg farbloser, blau fluoreszierender Kristalle isoliert werden konnten. Diese wurden mit wenig Methanol gewaschen und im Hochvakuum sublimiert, wobei der Smp. auf 192° stieg. Wie das UV.-Absorptionsspektrum [ $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 250 (4,89); 258 (5,12); 285 (4,18); 320 (2,68); 336 (2,58)] zeigte, handelt es sich um ein nicht ganz reines Triphenylen (XIV)<sup>6)</sup><sup>7)</sup>.

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

#### SUMMARY.

Aromatic polycyclic hydrocarbons have been obtained by gas-phase dehydrocyclisation of cycloparaffins with 9, 12, 13, 14, 15, 16, 17, and 18 ring-members, using a 5 % palladium-charcoal catalyst at 400°.

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

<sup>1)</sup> Vgl. S. 439, Fussnote 9.

<sup>2)</sup> Elsevier, Vol. 14, Suppl., S. 54 S, Smp. 111°.

<sup>3)</sup> Friedel & Orchin, Nr. 439:  $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 235 (4,60); 276 (4,35); 286 (4,50); 308 (3,55); 324 (3,75); 342 (3,90); 358 (3,91).

<sup>4)</sup> Elsevier, Vol. 14, S. 299: Smp. 189—190°.

<sup>5)</sup> Friedel & Orchin, Nr. 415:  $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 254 (4,75); 258 (4,65); 262 (4,92); 294 (4,18); 304 (4,15); 314 (4,08); 336 (2,92); 344 (3,03).

<sup>6)</sup> Elsevier, Vol. 14, S. 357: Smp. 199°.

<sup>7)</sup> Friedel & Orchin, Nr. 445:  $\lambda_{\max}$  in m $\mu$  (log  $\epsilon$ ): 248 (4,95); 256 (5,18); 274 (4,34); 284 (4,26); 320 (2,93); 326 (2,90); 334 (2,85).