

Molekulargewichts-Bestimmung: Kryoskopisch in Benzol ($K = 51$).

0.1170 g Sbst. in 15.41 g Benzol: $dT = 0.091^{\circ}$, $M = 426$.

0.2648 g „ „ 15.41 g „ : $dT = 0.189^{\circ}$, $M = 464$.

0.3687 g „ „ 15.41 g „ : $dT = 0.261^{\circ}$, $M = 468$.

0.5244 g „ „ 15.41 g „ : $dT = 0.369^{\circ}$, $M = 470$.

Ebullioskopisch in Benzol ($K = 25.7$): 0.3108 g Sbst. in 17.83 g Benzol: $dT = 0.090^{\circ}$, $M = 497$. — Ebullioskopisch in Aceton ($K = 17$): 0.2209 g Sbst. in 15.17 g Aceton: $dT = 0.053^{\circ}$, $M = 467$. — 0.3858 g Sbst. in 15.17 g Aceton: $dT = 0.089^{\circ}$, $M = 486$.

$[C_9H_8]_4$. Mol.-Gew. ber. 464.

Goodyear Tire and Rubber Co., Akron (Ohio, U. S. A.).

197. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, V.: Kontakt-Umwandlung des Thujens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 21. März 1927.)

In den früher¹⁾ untersuchten Fällen der irreversiblen Katalyse von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit ein oder zwei doppelten Bindungen erhielten wir gewöhnlich einerseits den zugehörigen aromatischen Kohlenwasserstoff als Produkt der Dehydrogenisation und andererseits den hydrierten Kohlenwasserstoff als Hydrierungsprodukt des zur Kontaktreaktion verwendeten Kohlenwasserstoffs. Intermediäre Produkte traten hierbei nicht auf. Das Dihydro-naphthalin²⁾, das unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse in ein Gemisch von Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin — nicht von Naphthalin und Dekahydro-naphthalin — verwandelt wird, bildet in dieser Beziehung keine Ausnahme, da der Kontaktprozeß sich nur auf denjenigen Ring des Dihydro-naphthalins erstreckt, der die leichtbewegliche Äthylen-Bindung enthält.

Das bicyclische α -Pinen wird unter dem Einfluß von Palladium, wie Zelinsky³⁾ bewiesen hat, in ein äquimolares Gemisch von Cymol und Dihydro-pinen verwandelt. Die Kontakt-Umwandlung greift also in diesem Falle gleichzeitig zwei Pinen-Molekeln an: die eine von diesen wird unter Aufspaltung des Picean-Ringes dehydrogenisiert, während die andere, ohne Änderung ihrer Struktur, den von der ersten Molekel abgespaltenen Wasserstoff anlagert und hierdurch in dasselbe Dihydro-pinen verwandelt wird, welches auch durch Reduktion von Pinen über Nickel oder Palladium erhältlich ist. Somit erweist sich das bicyclische System des Pinens als gegen Wasserstoff beständig, und zwar nicht nur unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse, sondern auch bei der Reduktion mit einem Überschuß von Wasserstoff, da die H_2 -Addition hier nur an der doppelten Bindung vor sich geht, ohne den viergliedrigen Ring zu berühren.

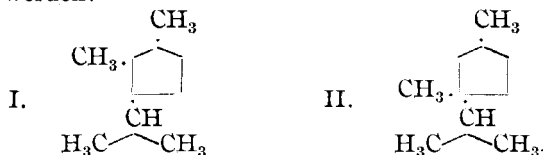
Es war nun von Interesse zu prüfen, wie sich ein Kohlenwasserstoff mit einer weniger beständigen bicyclischen Struktur als die des Pinens bei der irreversiblen Katalyse verhalten würde, z. B. das Thujen, welches einen Trimethylen-Ring enthält. Dies war um so mehr von Interesse,

¹⁾ B. 57, 1066, 2055, 2058 [1924], 58, 185 [1925].

²⁾ B. 57, 1070 [1924].

³⁾ B. 58, 864 [1925].

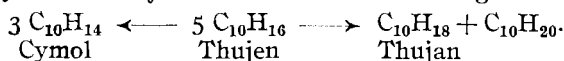
als das Thujen unter den Bedingungen der katalytischen Reduktion unter Aufspaltung des dreigliedrigen Ringes in ein monocyclisches (fünfgliedriges) System übergeht. Diese Umwandlung beobachtete Zelinsky⁴⁾ schon vor längerer Zeit bei der Reduktion des Thujens über Nickel. Hierbei wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ vom Sdp. $160-161^{\circ}$ (740 mm), $d_4^{22} = 0.7891$, $n_D^{22} = 1.4313$ und $M_D = 45.95$ (theor. für $C_{10}H_{20}$ 46.18) erhalten. Auf Grund dieser Konstanten kann dem Kohlenwasserstoff eine der Formeln I oder II zugeschrieben werden:



Unter andern Reduktionsbedingungen bleibt der Thujen-Ring dagegen unverändert. So haben Tschugaeff und Fomin⁵⁾ bei der Reduktion von α - und β -Thujen unter Druck nach Ipatiew in Gegenwart von Platin bei gewöhnlicher Temperatur das bicyclische Dihydro-thujen (Thujan) erhalten. Die Reduktionsprodukte können somit je nach der Natur des Katalysators und besonders je nach der Temperatur verschieden sein.

Um nun den Verlauf der Hydrierung des Thujens in Gegenwart von Palladium, d. h. nahezu unter den Bedingungen (Temperatur und Katalysator) der irreversiblen Katalyse, kennen zu lernen, wurde der Kohlenwasserstoff bei 155° durch ein Röhrchen mit palladinierter Kohle geleitet. Das Reaktionsprodukt war ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der in seinen Eigenschaften dem Produkt der Reduktion des Thujens über Nickel sehr nahe kommt. Thujan geht unter Einwirkung von Wasserstoff und palladinierter Kohle in denselben Kohlenwasserstoff über, d. h., es erweist sich unter diesen Bedingungen, analog dem Thujen, als gegen Wasserstoff unbeständig und als unter Sprengung des dreigliedrigen Ringes reduktionsfähig. Diese Tatsachen führten zur Annahme, daß das Thujen auch bei der irreversiblen Katalyse sich nicht wie das α -Pinen verhalten würde; d. h. es stand zu erwarten, daß der bei der Umwandlung des Thujens in Cymol frei werdende Wasserstoff sich in diesem Falle nicht nur an der Stelle der doppelten Bindung — und zwar unter Bildung von Thujan — anlagern, sondern auch die weitere Reduktion des letzteren als eines gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffs hervorrufen würde. Der hierzu erforderliche Wasserstoff könnte auf Kosten der Bildung einer im Vergleich zu den übrigen Bestandteilen des Katalysats relativ größeren Menge Cymol entstehen.

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Es stellte sich nämlich heraus, daß das Produkt der irreversiblen Katalyse (Katalysat) des Thujens unter Beibehaltung der Zusammensetzung des Thujens drei Körper enthält: Cymol, Thujan und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ als Produkt der weiteren Reduktion des Thujans. Die relativen Mengen der einzelnen Bestandteile des Katalysats ließen sich nicht feststellen, und zwar wegen der Unmöglichkeit einer Isolierung des Thujens aus dem Katalysat. Die irreversible Katalyse des Thujens verlief mithin nach folgendem Schema:



⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 718 [1904].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 1058 [1910].

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des Thujens in Gegenwart von Palladium.

Das Ausgangs-Thujen wurde nach Tschugaeff⁶⁾ dargestellt, und zwar aus *d*-Thujon von Schimmel & Co. über den Thujylalkohol und den Methyl-ester der Thujyl-xanthogensäure. Behufs vollständiger Reinigung des Kohlenwasserstoffs von den beigemischten, schwer zu entfernenden Schwefelverbindungen, die den Katalysator vergiften könnten, wurde das Thujen nach Behandlung mit starkem Alkali und Erwärmen mit metallischem Natrium mit einer geringen Menge Kupferbronze (Natur-Kupfer) gekocht und alsdann umdestilliert. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als völlig rein und hatte folgende Eigenschaften: Sdp._{739.7} 149–151° (hauptsächlich 150°); $d_4^{20} = 0.8254$; $n_D^{20} = 1.4486$; $M_D = 44.21$ (theor. für $C_{10}H_{16} = 43.51$); Inkrement der Molekularrefraktion 0.70; $[\alpha]_D = +12.92^\circ$. Wir haben es somit mit einem Gemenge von α - und β -Thujen zu tun.

6 g des Kohlenwasserstoffs wurden 3-mal im Wasserstoff-Strom bei 155° mit einer Geschwindigkeit von 4–5 Tropfen pro Minute zuerst durch ein Röhrchen mit Pd-Asbest und dann über palladinierte Kohle geleitet, und zwar bis zum konstanten Brechungsindex. Nach jeder Reduktion wurde die Substanz aus dem Röhrchen mittels eines CO_2 -Stroms verdrängt, wobei die Temperatur des Ofens auf 190–200° gesteigert wurde. Das Reduktionsprodukt siedete bei 160–162° (771 mm) und hatte einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.4339$; $d_4^{20} = 0.7903$; $M_D = 46.18$ (theor. für $C_{10}H_{20} = 46.18$). Der Kohlenwasserstoff verhielt sich passiv gegen Brom und Permanganat, reagierte gar nicht mit Salpeter-Schwefelsäure und war unlöslich in rauchender (7%) Schwefelsäure. Somit weist der Kohlenwasserstoff dieselben Eigenschaften auf, wie sie Zelinsky für das Produkt der Reduktion des Thujens bei Gegenwart von Nickel angegeben hat.

Reduktion des Thujans bei Gegenwart von Palladium.

Das Thujan wurde durch Zersetzung des Thujon-hydrazons nach Kishner⁷⁾ dargestellt und wies folgende Eigenschaften auf: Sdp.₇₆₉ 156–158°; $d_4^{18.5} = 0.8178$; $n_D^{18.5} = 1.4408$; $M_D = 44.58$ (theor. für $C_{10}H_{18} = 43.98$); Inkrement der Molekularrefraktion = 0.60. Der Kohlenwasserstoff reagiert lebhaft mit Brom unter Ausscheidung von Bromwasserstoff; in der Kälte entfärbt er sehr langsam Permanganat, während in der Wärme eine merkliche Oxydation stattfindet. Konz. Schwefelsäure löst Thujan unter starker Verharzung, aber nicht restlos (es bleibt eine geringe Schicht von verändertem Geruch übrig). Rauchende Schwefelsäure (7%) zerstört Thujan unter Wärme-Entwicklung und Verharzung. Mit Salpeter-Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. HNO_3 + 1.5 Gew.-Tle. H_2SO_4) reagiert Thujan, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Tschugaeff⁸⁾, erst nach einiger Zeit, dann aber sehr stürmisch, fast unter Explosion, wobei die Flüssigkeit nach der Reaktion klar und homogen bleibt. Ein Tropfen Thujan, in 1 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, ruft auf Zusatz von 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure eine rhodanrote Färbung der Lösung hervor; die gleiche Reaktion gibt auch Thujen⁹⁾.

5 g Thujan wurden bei 160–162° 2-mal im Wasserstoff-Strom durch ein Röhrchen mit palladinierter Kohle geleitet. Nach dem zweiten Über-

⁶⁾ B. 33, 3118 [1900].

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1669 [1910].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences, loc. cit.

⁹⁾ B. 33, 3121 [1900].

leiten fand keine Änderung des Brechungsvermögens mehr statt. Das Reaktionsprodukt siedete bei $159.5-160.5^{\circ}$ (771 mm); $n_D^{17} = 1.4344$; $d_4^{17} = 0.7910$; $M_D = 46.18$ (theor. für $C_{10}H_{20}$ 46.18). Gegen Brom, Permanganat, Schwefelsäure und Nitrierungsgemisch verhält sich der Kohlenwasserstoff genau wie das Produkt der vollständigen Reduktion des Thujens. Somit geben sowohl Thujen, als auch Thujan bei der Reduktion in Gegenwart von Palladium ein und denselben monocyclischen Grenzkohlenwasserstoff.

Das Produkt der vollständigen Reduktion des Thujens und Thujans steht dem von Kishner¹⁰⁾ aus Thujan über dessen Hydrobromid dargestellten Kohlenwasserstoff sehr nahe, über dessen Konstitution der Entdecker keine bestimmten Angaben gemacht hat; auf Grund des Übergangs von Thujon in Isothujon¹¹⁾ ist Kishner allerdings zur Annahme geneigt, daß die Umwandlung des Thujans über das Hydrobromid zur Bildung von 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan (I) führt. Doch unterscheidet sich das von Godchot¹²⁾ beschriebene 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan seinen Eigenschaften nach stark von dem Kohlenwasserstoff aus Thujan. Es wurde nach zwei Methoden erhalten: 1. aus Dihydro-camphoron durch Umwandlung desselben in den tertiären Alkohol und Reduktion der aus letzterem entstandenen Kohlenwasserstoffe und 2. aus Thuja-menthon durch Reduktion über Nickel bei 280° . Der Kohlenwasserstoff von Godchot weist folgende Konstanten auf: Sdp. $148-149^{\circ}$; $d^{15} = 0.793$; $n_D^{15} = 1.4364$; $M_D = 45.85$.

Somit bleibt die Frage nach der Konstitution des aus Thujen oder Thujan durch direkte Reduktion oder über das Hydrobromid entstehenden Kohlenwasserstoffs vorläufig noch offen.

Die irreversible Katalyse des Thujens.

10 g Thujen wurden in einem schwachen Kohlensäure-Strom bei $197-200^{\circ}$ durch ein mit palladiniertem Asbest gefülltes Quarzröhrchen mit der Geschwindigkeit von 4–5 Tropfen pro Minute geleitet. Nach einmaligem Überleiten wurde ein Katalysat erhalten, welches $n_D^{21} = 1.4698$ aufwies, schwach alkalische Permanganat-Lösung in der Kälte nicht entfärbte, aber mit Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff reagierte. Nach dem zweiten Überleiten bleibt der Brechungsindex unverändert ($n_D^{21} = 1.4695$). Die übrigen physikalischen Konstanten waren die folgenden: Sdp. $160-167^{\circ}$; $d_4^{21} = 0.8333$; die optische Aktivität verschwand, ebenso wie der Thujen-Geruch, während der charakteristische Cymol-Geruch zum Vorschein kam. Gemäß der Analyse entspricht die Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches der Formel $C_{10}H_{16}$, d. h. die Umwandlung verlief ohne Abspaltung von freiem Wasserstoff.

0.1032 g Subst.: 0.3343 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.35, H 11.92.

Zur Isolierung des entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffs aus den Produkten der irreversiblen Katalyse bei den von Zelinsky früher beschriebenen Versuchen wurde mit Erfolg rauchende (7%) Schwefelsäure benutzt. Im gegebenen Falle aber konnte Cymol auf diese Weise nicht abgeschieden werden, da das Thujan, im Gegensatz zum Pinan, durch Schwefelsäure dieser Art rasch zerstört wird; auch versprach die Tren-

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1759 [1912]. ¹¹⁾ A. **286**, 101 [1895].

¹²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 594; C. **1921**, III 301.

nung durch Oxydation keinen Erfolg, da das Thujan, wie bereits erwähnt, beim Erwärmen mit alkalischer Permanganat-Lösung ebenfalls leicht oxydiert wird.

Wegen der genannten Schwierigkeiten blieb mithin nichts anderes übrig, als die Gegenwart von Thujan im Katalysat mittels der Essigsäure-anhydrid-Reaktion nachzuweisen; hierbei stellte sich heraus, daß das Katalysat, analog dem Thujan selbst, diese Reaktion intensiv gibt, während weder Cymol, noch das Produkt der vollständigen Reduktion des Thujans ($C_{10}H_{20}$) diese Reaktion zeigen. Die Gegenwart von Thujan im Katalysat war somit bewiesen.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der irreversiblen Katalyse auch das Reduktionsprodukt $C_{10}H_{20}$ des Thujans entsteht, wurde folgender Weg eingeschlagen: Das Katalysat wurde vorsichtig, unter ständiger Kühlung mit kaltem Wasser und unter Umschütteln mit kleinen Portionen des Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches (1 Tl. HNO_3 + 1.5 Tle. H_2SO_4) behandelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg hierbei nicht über $30-40^\circ$, doch war die Entwicklung von Stickoxyden recht stark, und es fielen halb feste, klebrige Oxydations- und Kondensationsprodukte aus. Aus dem auf der Säure-Schicht schwimmenden Kohlenwasserstoff wurden mittels einer Capillarpipette 3-mal kleine Proben entnommen (1–2 Tropfen), mit denen die oben erwähnte Reaktion auf Thujan ausgeführt wurde. Sobald das Resultat negativ geworden war, wurde die Säure-Schicht abgehoben, das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade mit Zinn und starker Salzsäure behufs Reduktion der durch Einwirkung des Nitriergemisches etwa entstandenen Nitroprodukte erwärmt. Nach beendeter Reduktion zeigte der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff-Rest deutlichen Cymol-Geruch; er wurde mit Dampf aus der sauren Lösung abgetrieben, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und 3-mal mit rauchender Schwefelsäure (7%) behandelt. Zuerst war eine recht starke Erwärmung und Verharzung zu bemerken, wobei die Kohlenwasserstoff-Schicht geringer wurde; nach der dritten Behandlung jedoch verschwand der Cymol-Geruch. Der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff wurde gewaschen, getrocknet und über Natrium umdestilliert. Erhalten wurden 0.6 g Sbst. vom Sdp.₇₄₅ $158.5-161.5^\circ$; $d_4^{20} = 0.7920$; $n_D^{16} = 1.4388$.

Die Analyse ergab: 0.1275 g Sbst.: 0.4017 g CO_2 , 0.1622 g H_2O .

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.92, H 14.23.

Der so in geringer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff steht seinen Eigenschaften nach dem Reduktionsprodukt des Thujans so nahe, daß der Schluß begründet erscheint, daß auch bei der irreversiblen Katalyse des Thujens drei Kohlenwasserstoffe entstehen: Cymol, Thujan, als Zwischenstufe der Reduktion des Thujens, und ein cyclischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ als Reduktionsprodukt des Thujans.