

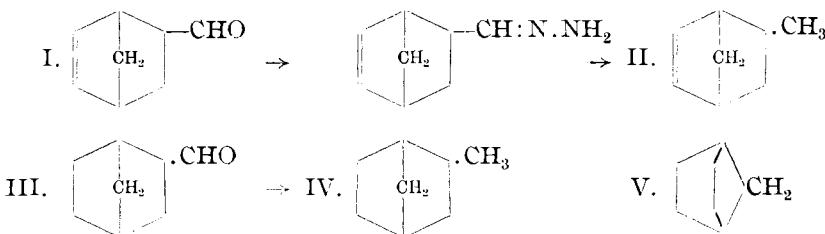
295. N. D. Zelinsky, B. A. Kazansky und A. F. Plate:
Über 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan und dessen Verhalten bei der
Dehydrogenisations- und Hydrogenisations-Katalyse. Aufspaltung
des Cyclopentan-Ringes durch katalytische Hydrierung.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 24. Juli 1933.)

Das Ringsystem des *bicyclo-[1.2.2]-Heptans* (*endo*-Methylen-cyclohexans) liegt vielen wichtigen Kohlenwasserstoffen, wie Camphan, Fenchan, Isobornylan, Camphenylan, zugrunde; jedoch war das *bicyclo-[1.2.2]-Heptan* (Nor-camphan) selbst, sowie dessen nächstes Homologes, das *Methyl-bicyclo-heptan*, bisher unbekannt. Gerade diese Kohlenwasserstoffe besitzen aber als erste Glieder der Reihe ein besonderes Interesse in Bezug auf ihre räumliche Struktur, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Zur Darstellung des *2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5)* (aus *endo*-Methylen-tetrahydro-benzaldehyd) und des *2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptans* (aus *endo*-Methylen-hexahydro-benzaldehyd), die bisher in der Literatur nicht beschrieben worden sind, bedienten wir uns der eleganten Dien-Synthese von Diels und Alder¹⁾:



Der ungesättigte Kohlenwasserstoff (II) entsteht aus *endo*-Methylen-tetrahydro-benzaldehyd (I) ohne Schwierigkeiten und wird dabei nicht isomerisiert. Letzteres geht daraus hervor, daß er mit dem Pd-Mohr-Katalysator in der Kälte leicht hydriert wird und das erhaltene Produkt mit dem aus *endo*-Methylen-hexahydro-benzaldehyd (III) dargestellten *2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan* (IV) identisch ist.

In erster Linie interessierte uns das Verhalten des *2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptans* bei der Dehydrogenisations-Katalyse. Die katalytische Dehydrierung der bi- und tricyclischen Terpen-Kohlenwasserstoffe, die Tri- und Tetramethylenringe enthalten, verläuft unter Aufspaltung dieser Ringe²⁾. Im Gegensatz hierzu sind die Pentamethylenringe des Fenchans und Isobornylans beständig und erleiden unter den Bedingungen der Dehydrogenisations-Katalyse keinerlei Veränderung.

Betrachtet man diese Kohlenwasserstoffe als Derivate des Norcamphans (*endo*-Methylen-cyclohexans), so muß der in ihnen enthaltene Cyclohexanring besondere Eigenschaften besitzen, da er der katalytischen Dehydrierung nicht zugänglich ist.

Sollte im Falle des Fenchans die Dehydrierung durch die Anwesenheit zweier *gem.-Methylgruppen*, die an einem Kohlenstoffatom haften, das am

¹⁾ A. 460, 98, 470, 62 [1928], 486, 202 [1931].

²⁾ Zelinsky u. Lewina, A. 476, 66 [1929].

Aufbau des Cyclohexanringes beteiligt ist, behindert werden — *gem.-*Dimethylcyclohexan wird bekanntlich nicht dehydriert³⁾ —, so sollte die Dehydrierung des Isobornylans möglich sein, denn bei diesem Kohlenwasserstoff haben die *gem.-*Methylgruppen ihren Sitz am Brücken-Kohlenstoffatom. Die Ursache für das passive Verhalten des Fenchans und Isobornylans bei der Dehydrogenisations-Katalyse könnte auch die räumliche Anordnung der *endo*-Methylen-cyclohexan-Moleköl sein. An einem Modell angestellte Betrachtungen haben ergeben, daß durch die eingebaute Methylenbrücke der Cyclohexanring zwangsläufig in der *cis*-Stellung verbleibt, wobei gleichzeitig 2-Fünfringe unter einem Winkel zueinander eingeordnet entstehen (s. Formel V).

endo-Methylen-cyclohexan ist als tricyclisches System zu betrachten, dem eine bedeutende Spannung eigen ist. Die beiden im System enthaltenen Pentamethylenringe lassen sich nicht dehydrieren, ebenso wenig der in *cis*-Stellung fixierte Hexamethylenring, der hier keine ebene Konfiguration besitzt, weshalb die Symmetrie-Elemente seines Ringes und die des Katalysators nicht kongruent sind⁴⁾.

Für die experimentelle Nachprüfung dieser theoretischen Erwägungen erschien es uns zweckmäßig, eines der einfachsten Glieder der Reihe, das 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptan*, der Dehydrogenisations-Katalyse zu unterwerfen. Bei einer Dehydrierung in Gegenwart von Pt-Kohle (12 %) in CO₂-Atmosphäre konnten keinerlei Veränderungen des Ausgangsmaterials festgestellt werden. Auch im H₂-Strom bei 300° trat keine Dehydrierung ein, jedoch erleidet der Kohlenwasserstoff hierbei irgend-eine Umformung, was sich darin äußert, daß das Katalysat im Bereich mehrerer Grade siedet; es konnten 2 niedrig siedende Fraktionen isoliert werden, die einen geringeren Brechungsindex besaßen.

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß bei der Hydrierung des 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5)* in der Dampfphase in Gegenwart von Pt-Kohle bei 130° ebenfalls ein Produkt erhalten wird, das nicht ganz mit 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptan* identisch ist und ziemlich weite Siedegrenzen, sowie einen geringeren Brechungsindex besitzt. Diese Ir-scheinung zeigt sich aber nicht, wenn die Hydrierung bei Zimmer-Temperatur in Gegenwart von Pd-Mohr ausgeführt wird.

Beschreibung der Versuche.

endo-Methylen-tetrahydro-benzaldehyd.

Das als Ausgangsstoff verwendete Acrolein wurde nach Moureu und Lepape⁵⁾ dargestellt und das Cyclopentadien durch Depolymerisation des Di-cyclopentadiens aus den leichtsiedenden Produkten der Petroleum-Pyrolyse gewonnen. Der nach Diels und Alder erhaltene *endo*-Methylen-tetrahydro-benzaldehyd siedete bei 71–72° (20 mm), 58–59° (9 mm); $n_{D}^{19} = 1.4886$; $d_{4}^{19} = 1.0227$; MD = 34.43, ber. für C₈H₁₀O (—) 34.29.

2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)*.

50 g Aldehyd wurden mit 25 g 90-proz. Hydrazin-Hydrat in alkohol. Lösung 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, worauf der Alkohol abdestilliert wurde.

³⁾ Zelinsky, B. 56, 1716 [1923].

⁴⁾ Balandin, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 289 [1929].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 27, 250 [1920].

Das Hydrazon wurde vom Wasser getrennt, dann getrocknet und in Gegenwart von 7 g Ätzkali und platinierter Kohle zerlegt. Die Zerlegung geht anfangs bei einer Badtemperatur von 60^0 stürmisch vor sich; gibt man aber das Hydrazon langsam durch einen Tropftrichter hinzu, so verläuft die Reaktion auch noch bei 150^0 ruhig: es destilliert dabei der Kohlenwasserstoff, dem geringe Mengen Hydrazon beigemengt sind, über. Das Destillat wurde mit 20-proz. Essigsäure, dann mit Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Kohlenwasserstoff wurde über Natrium destilliert: Sdp.₇₅₀ $115.5-117^0$. Ausbeute 32 g.

$n_D^{18} = 1.4606$; $d_4^{18} = 0.8668$; MD = 34.19, ber. für C_8H_{12} () 34.28.

0.1158 g Sbst.: 0.3756 g CO_2 , 0.1166 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.81, H 11.19. Gef. C 88.46, H 11.27.

endo-Methylen-hexahydro-benzaldehyd.

Wurde durch Hydrieren des *endo*-Methylen-tetrahydro-benzaldehyds in alkohol. Lösung dargestellt. Mit Pt-Mohr verläuft die Reaktion ziemlich langsam; wendet man für 25–30 g Aldehyd 2–3 g Pt-Mohr an, so wird der Katalysator bald träge und muß durch frischen ersetzt werden. Mit Pd-Mohr verläuft die Reaktion wesentlich schneller. Nachdem 1 Mol. Wasserstoff verbraucht ist, tritt eine Verlangsamung der Reaktion ein: das zweite Molekül H_2 wird also mit geringerer Geschwindigkeit addiert. Die Hydrierung wurde unterbrochen, nachdem etwas mehr als die für eine Doppelbindung benötigte Menge Wasserstoff verbraucht war. Nach dem Abfiltrieren des Lösungsmittels und Verdampfen des Alkohols wurde der Aldehyd destilliert: Sdp.₁₂ $62-64^0$; wird unter Abkühlung mit kaltem Wasser krystallin.

$n_D^{15.5} = 1.4820$; $d_4^{15} = 0.9972$; MD = 35.50, ber. für $C_8H_{12}O$ MD = 34.76, für die Enolform des Aldehyds MD = 35.80.

Aus der Molekularrefraktion geht hervor, daß der *endo*-Methylen-hexahydro-benzaldehyd überwiegend in der Enolform vorliegt. Auf die Enolisierung des *endo*-Methylen-hexahydro-benzaldehyds wurde schon von Diels und Alder hingewiesen⁶⁾ auf Grund seiner Fähigkeit, mit Essigsäure einen Essigester zu liefern.

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan.

Der Aldehyd $C_8H_{12}O$ wurde nach der üblichen Methode in das Hydrazon verwandelt und letzteres wie oben zerlegt. Das von Spuren beigemengten Hydrazons befreite 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan wurde über Natrium destilliert: Sdp.₇₆₁ $125-126.5^0$.

$n_D^{20.5} = 1.4535$; $d_4^{20.5} = 0.8532$; MD = 34.92, ber. für C_8H_{14} 34.74.

0.1258 g Sbst.: 0.4012 g CO_2 , 0.1438 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.19, H 12.81. Gef. C 86.98, H 12.79.

Der Kohlenwasserstoff reagiert nicht mit Permanganat und besitzt einen schwachen, an reines Benzin erinnernden Geruch.

Um festzustellen, ob bei der Darstellung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5) aus *endo*-Methylen-tetrahydro-benzaldehyd über das Hydrazon Umgruppierungen im Molekül stattfinden, wurde der Kohlenwasserstoff

⁶⁾ A. 470, 63 [1929].

katalytisch hydriert. Es stellte sich heraus, daß, wenn die Hydrierung in der Dampfphase bei 130° und in Gegenwart von Pt-Kohle vorgenommen wird, das erhaltene Katalysat nicht einheitliches 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptan* ist, sondern ein bei $120-124^{\circ}$ (727 mm) siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen. Der Brechungsindex des Katalysates sinkt ein wenig herab: $n_D^{20} = 1.4518$. Die Hydrierung wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur in alkohol. Lösung und in Gegenwart von Pd-Mohr ausgeführt. Der für diesen Versuch verwendete Pd-Mohr wurde durch Reduktion von Palladium-ammonium-chlorür mit Natriumformiat dargestellt. Dieser Katalysator erwies sich als außerordentlich aktiv, so daß die Hydrierung des Kohlenwasserstoffs sehr schnell verlief. Zur Anwendung gelangten 28 g 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptan*, 0.989 g Pd-Mohr und 40 ccm Alkohol. Nach der Theorie sollten 6240 ccm Wasserstoff verbraucht werden; im Laufe von 2 Stdn. 15 Min. waren 5750 ccm aufgenommen, wobei das erste Liter Wasserstoff in 7, das zweite und dritte in je 10 Min. angelagert wurden, worauf die Geschwindigkeit zu sinken begann. Nachdem 5750 ccm Wasserstoff verbraucht waren, wurden noch 0.2 g Katalysator hinzugegeben, wonach die Hydrierung mit der anfänglichen Geschwindigkeit bis zu Ende ging.

Das Produkt wurde mit Wasser ausgefällt, getrocknet und über Natrium destilliert. Seinen Konstanten nach: Sdp.₇₄₅ **124.5-126°**; $n_D^{16.5} = 1.4553$; $d_4^{16.5} = 0.8561$; MD = 34.92, ber. für C_8H_{14} MD = 34.74 ist der Kohlenwasserstoff mit dem aus *endo*-Methylen-hexahydro-benzaldehyd über das Hydrazon erhaltenen 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptan* identisch. Somit ist bewiesen, daß nur bei gewöhnlicher Temperatur die Hydrierung ein einheitliches Produkt liefert.

Verhalten des 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptans* bei der Dehydrogenisations- und Hydrogenisations-Katalyse.

Der erste Dehydrierungs-Versuch wurde unter den üblichen Bedingungen ausgeführt, d. h. der Kohlenwasserstoff wurde bei 300° mit einer Geschwindigkeit von 4—5 Tropfen in der Minute im schwachen H_2 -Strom über Pt-Kohle (12 %) geleitet. Eine Dehydrierung fand dabei nicht statt, jedoch hatten sich die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs stark geändert: aus dem Katalysat konnte ein niedriger siedender Bestandteil herausfraktioniert werden, das Katalysat ($n^{19} = 1.4462$) war somit nicht einheitlich.

Darauf wurden 10 g 2-Methyl-*bicyclo-[1.2.2]-heptan* bei 300° einige Male über Pt-Kohle im Wasserstoffstrom geleitet, wobei sich die Eigenschaften des Katalysates noch stärker veränderten. Das Katalysat besaß gesättigten Charakter und siedete bei $104-118^{\circ}$; $n_D^{20.5} = 1.4175$; $d_4^{20.5} = 0.7562$.

0.1366 g Sbst. (Sdp. 104—118°): 0.4295 g CO_2 , 0.1754 g H_2O .
 $C_{11}H_{20}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.75, H 14.37.

Das erhaltene Kohlenwasserstoff-Gemisch wurde in 2 Fraktionen geteilt: Sdp. 104—111° (ganz kleine Fraktion); $n_D^{20.5} = 1.4116$.

0.1022 g Sbst.: 0.3187 g CO_2 , 0.1355 g H_2O . — Gef. C 85.05, H 14.84.
 Sdp. 111—118° (die Hauptmenge); $n_D^{20.5} = 1.4184$; $d_4^{20.5} = 0.7592$.
 0.1421 g Sbst.: 0.4483 g CO_2 , 0.1807 g H_2O . — Gef. C 86.04, H 14.23.

Ein zweiter Versuch wurde in dem Sinne variiert, daß anstelle von Wasserstoff die Dehydrierung im schwachen CO_2 -Strom ausgeführt wurde.

Hierbei veränderten sich die Eigenschaften des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptans weniger stark: Sdp.₇₄₅ 121–123,5°; $n_{D}^{10} = 1.4545$; $d_4^{16,5} = 0.8537$.

Das 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan spaltet inthin bei der Dehydrogenisations-Katalyse in Gegenwart von Wasserstoff keinen Wasserstoff ab, sondern lagert im Gegenteil zwei Atome an und geht in ein gesättigtes System von der Zusammensetzung C_9H_{20} über. Hieraus folgt, daß einer von den Pentamethylenringen in Berührung mit Platin gesprengt wird und aus dem 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan ein monocyclischer Kohlenwasserstoff der Cyclopantan-Reihe entsteht, wobei die Möglichkeit einer weiteren Hydrierung und Ringsprengung des entstandenen monocyclischen Systems nicht ausgeschlossen ist.

Diese Beobachtung veranlaßte uns, einen Versuch mit Cyclopantan zu unternehmen, um festzustellen, ob die Struktur dieses stabilen Kohlenwasserstoffs bei der katalytischen Hydrierung bei 300° auf ähnliche Art verändert wird und das dabei zu erwartende *n*-Pentan entsteht.

Aufspaltung des Cyclopantans zu *n*-Pentan bei der Hydrogenisations-Katalyse.

Cyclopantan (Sdp.₇₄₈ 48,5–51°; $n_{D}^{15} = 1.4101$, $d_4^{15} = 0.7490$) wurde bei 300° in einer Wasserstoff-Atmosphäre 3-mal über 12-proz. platinierter Kohle geleitet mit einer Geschwindigkeit von 6–8 Tropfen in der Minute. Das Katalysat ging restlos bei 35–40° über. Die Hauptmenge siedete bei 35,5–37° (750 mm); $n_{D}^{21,5} = 1.3608$; $d_4^{21,5} = 0.6245$. Das Cyclopantan war somit fast quantitativ in *n*-Pentan verwandelt worden, dessen Konstanten nach v. Auwers⁷⁾ folgende sind: Sdp. 36–37°; $n_{D}^{13} = 1.36057$; $d_4^{13} = 0.6315$; $d_4^{21,5} = 0.6217$ ⁸⁾.

Die Aufspaltung des Cyclopantans zu *n*-Pentan durch katalytische Hydrierung ist eine Erscheinung von hervorragender theoretischer Bedeutung. Eines der stabilsten cyclischen Systeme (Fünfring-Modell), in dem die Valenzkräfte kaum eine Ablenkung erfahren (0° 44'), welches somit dasjenige Ringsystem ist, das von allen bekannten Ringen am wenigsten Spannungen enthält, wird auffallend leicht gesprengt! Selbst bei relativ niedrigen Temperaturen findet diese Ringsprengung statt.

Mit der weiteren Untersuchung des Verhaltens mono- bzw. bicyclischer Systeme der Pentamethylen-Reihe, insbesondere der polycyclischen Terpene der Campher-Gruppe, bei der katalytischen Hydrierung sind wir zurzeit beschäftigt.

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **83**, 430 (1913).

⁸⁾ Landolt-Börnstein, I, 374 (1923).