

118. Kurt Alder und Gerhard Stein: Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, VII. Mitteil.: Die Energie-Inhalte der polymeren Cyclopentadiene, ein Beitrag zur Spannungstheorie.

[Aus d. Chem. u. d. Pharmakolog. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Februar 1934.)

Die Beschäftigung mit den Polymerisations-Produkten des Cyclopentadiens bzw. Cyclohexadiens hat uns in den Besitz einer Anzahl von Substanzen gesetzt, die durch ihre Eigenart in mehrfacher Beziehung zu einer vergleichenden Untersuchung einladen; denn es handelt sich um eine Klasse von Kohlenwasserstoffen, die relativ leicht im Zustand höchster Reinheit darzustellen sind, deren Konstitution mit voller Sicherheit feststeht und die, modellmäßig starr, durch absolute Gleichheit ihrer Bindungs-Verhältnisse ausgezeichnet sind. Sie erfüllen in idealer Weise die Voraussetzung für eine einfache Auswertung von Größen, die sich additiv als Summe von Einzelwerten für bestimzte, in ihrem Aufbau wiederkehrende Gruppen darstellen. Unter diesen beansprucht in mehrfacher Hinsicht der Energie-Inhalt ein besonderes Interesse.

Die Messung der Verbrennungswärmnen verdanken wir dem Entgegenkommen der HErrn. Prof. Dr. W. A. Roth und Dr. Becker, denen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Die Ergebnisse der Messungen, die Einzelheiten der Meßmethodik, sowie Angaben über die erzielten Genauigkeiten sind in der auf S. 627 folgenden Abhandlung niedergelegt. Die Tabelle auf S. 614 und 615 gibt eine Zusammenstellung des vorliegenden Materials. Darin findet sich die Angabe des Energie-Inhaltes in kcal pro Mol, ber. auf konst. Druck. Um auf den Dampfzustand umrechnen zu können, ist die Kenntnis der Sublimationswärmnen erforderlich. Ihre Abschätzung ist für mehrere Vertreter möglich durch Ermittlung der Schmelzwärme aus kryoskopischen Daten (vorletzte Kolonne; die molaren Depressionskonstanten E sind den Schmelzwärmnen beigegeben), sowie der Verdampfungswärme nach der Trouton-Regel (letzte Kolonne).

A) Hydrierungswärmnen.

Wie der Formel-Typus (I) der polymeren Cyclopentadiene zum Ausdruck bringt, besitzen sie jeweils zwei Doppelbindungen, die in strukturell verschiedenen gebauten Ringen liegen. Dieser Verschiedenheit entspricht ihr chemisches Verhalten in jeder Beziehung.

Die Anlagerung von katalytisch erregtem Wasserstoff an die Doppelbindung des Bicyclohepten-[1.2.2]-Ringes (Vorgang A) erfolgt so außerordentlich viel schneller als die Reduktion der im Ring I liegenden Doppelbindung (Vorgang B), daß leicht eine partielle Reduktion durchführbar ist, die den Ring I unangegriffen läßt¹⁾. Nicht minder charakteristisch unterscheiden sich beide Doppelbindungen in der Geschwindigkeit, mit der sie Phenylazid aufnehmen²⁾, denn die Addition an die Bicyclohepten-Doppelbindung erfolgt in wenigen Minuten unter Erwärmung (IV), während die

¹⁾ A. 485, 223 [1931].

²⁾ A. 485, 211 [1931], 501, 1 [1933].

Tabelle.

Nr.	Name	Zus.	Struktur	Schmp.	Sdp. ⁷⁶	$\Delta H_{\text{konst. Druck}}$ kcal/Mol	Schmelz- wärme kcal/Mol	Verd.-Wärme kcal/Mol
1	α -Di-cyclopentadien ^{3) 8)}	$C_{10}H_{12}$		32°	163°	1378.4	$E = 46^{11)}^{12)}$ 0.5	9.2.
2	Dihydro- α -di-cyclopentadien ^{3)}	$C_{10}H_{14}$		51°	178°	1413.1	$E = 45^{12)}$ 0.6	9.5
3	Tetrahydro- α -di-cyclopentadien ⁹⁾	$C_{10}H_{16}$		77°	187°	1454.2	$E = 35^{12)}$ 0.9	9.6
4	α -Tri-cyclopentadien ^{6) 8)}	$C_{15}H_{18}$		68°	254°	2055.8	$E = 9^{12)}$ 5.1	11.1
5	Dihydro- α -tri-cyclopentadien ^{6) 8)} ..	$C_{15}H_{20}$		37°	271°	2091.6	$E = 10^{12)}$ 3.8	11.4
6	Tetrahydro- α -tri-cyclopentadien ⁶⁾	$C_{15}H_{22}$		49°	285°	2135.6	$E = 8^{12)}$ 5.2	11.7
7	Dihydro- β -tri-cyclopentadien ^{6)}	$C_{15}H_{20}$		89°	284°	2089.4	¹⁶⁾	11.7

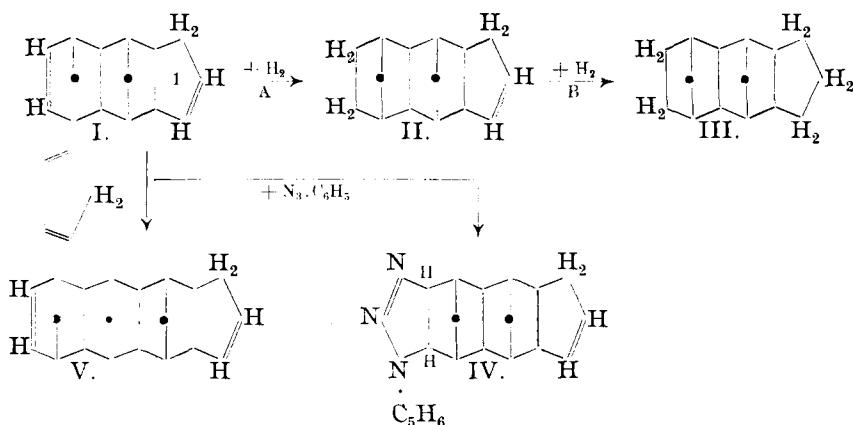
³⁾ Alder u. Stein, A. 485, 223 [1931]. ⁴⁾ Alder u. Stein, A. 496, 197 [1932].⁵⁾ Alder u. Stein, A. 496, 204 [1932]. ⁶⁾ Alder u. Stein, A. 501, 247 [1933].⁷⁾ Alder u. Stein, A. 504, 205 [1933]. ⁸⁾ Alder u. Stein, A. 504, 216 [1933].⁹⁾ Eijkman, C. 1903, II 989; Staudinger u. Rheiner, Helv. chim. Acta 7, 28 [1923].

Tabelle (Fortsetzung).

Nr.	Name	Zus.	Struktur	Schmp.	Sdp. ₇₆₆	konst. Druck keal/Mol	Schmelz- wärme keal / Mol	Verd.-Wärme keal / Mol
8	Tetrahydro-β-tri-cyclo-pentadien ⁵⁾	C ₁₅ H ₂₂		100°	287°	2132.0	15)	11.8
9	Tetra-cyclo-penta-dien ⁵⁾	C ₂₀ H ₂₄		207°	344°	2730.8	16)	13.0
10	Dihydro-te-tri-cyclo-pentadien ¹⁰⁾	C ₂₀ H ₂₆		205°	361°	2766.0	16)	13.3
11	Di-cyclo-hexadien ⁴⁾ .	C ₁₂ H ₁₆		fl.	229°	1681.5	—	10.5
12	Tetrahydro-di-cyclo-hexadien ¹⁰⁾	C ₁₂ H ₂₀		fl.	239°	1760.9	—	10.8
13	Endo-methylen-cyclohexanon (N. C.) ¹³⁾	C ₇ H ₁₀ O		96°	172°	946.1	—	—
14	Endo-äthylen-cyclohexanon ¹⁴⁾ .	C ₈ H ₁₂ O		178°	185°	1096.8	—	—

¹⁰⁾ unveröffentlicht.¹¹⁾ Wieland u. Bergel, A. 446, 19 [1925].¹²⁾ J. Pirsich, B. 67, 101 [1934]. ¹³⁾ Diels u. Alder, A. 470, 62 [1929].¹⁴⁾ Diels u. Alder, A. 478, 137 [1930]. ¹⁵⁾ vergl. die Ausführungen in Anm. 31.¹⁶⁾ vergl. die Ausführungen in Anm. 44.

andere unter gleichen Bedingungen auch nach Monaten kaum angegriffen wird:



Vor allem aber ist in diesem Zusammenhange die für das Zustandekommen der thermischen Cyclopentadien-Polymerisation verantwortliche Fähigkeit der Bicyclohepten-Doppelbindung hervorzuheben, ein weiteres Cyclopentadien-Molekül zu addieren (V), während die Doppelbindung im Ring I zu Additionen dieser Art nicht befähigt ist¹⁷⁾. Auf diesem Unterschied beruht der charakteristische Ablauf des Polymerisations-Vorganges als einer stets einseitig vor sich gehenden Angliederung neu hinzutretender Cyclopentadiene.

Der Verschiedenheit im Additionsvermögen der beiden Doppelbindungen entspricht, wie wir seinerzeit hervorgehoben haben, eine formale am Modell: Die Doppelbindung im Bicyclohepten-Ring gehört einem — auch im hydrierten Zustand — gespannten Ringsystem an, während der Fünfring I — jedenfalls nach der Hydrierung — spannungs-frei ist, und es erhebt sich die Frage, wie sich der Spannungs-Zustand eines Ringsystems auf eine darin eingelagerte Doppelbindung auswirkt. Die Ermittlung der Energie-Inhalte der verschiedenen Poly-cyclopentadiene, sowie ihrer partiellen und totalen Reduktionsprodukte gibt durch einen Vergleich der Hydrierwärmen beider Arten von Doppelbindungen hierauf eine Antwort:

Die Hydrierwärme der Bicyclohepten-Doppelbindung ist aus drei Werte-Paaren der oben wiedergegebenen Tabelle zu entnehmen, nämlich aus den folgenden Differenzen¹⁸⁾:

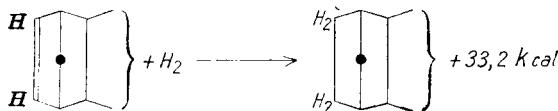
Dihydro- α -di-cyclopentadien 2	1413.1
α -Di-cyclopentadien 1	1378.4
	34.7,

¹⁷⁾ A. 496, 218 [1932].

¹⁸⁾ Da es sich hier um die Differenz von Kohlenwasserstoff und Dihydroprodukt handelt, deren Korrekturen für den Dampfzustand annähernd gleich sind, rechnen wir mit den Originalwerten für die festen Stoffe.

Dihydro- α -tri-cyclopentadien 5	2091.6
α -Tri-cyclopentadien 4	2055.8
		<u>35.8,</u>
Dihydro-tetra-cyclopentadien 10	2766.0
Tetra-cyclopentadien 9	2730.8
		<u>35.2.</u>

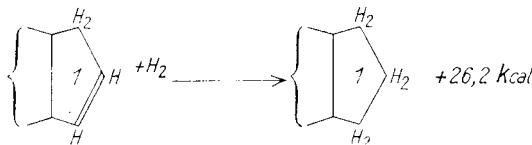
Diese Werte geben, von der Verbrennungswärme des Wasserstoffes = 68.4 kcal in Abzug gebracht, die Hydrierwärme der Bicyclohepten-[1.2.2]-Doppelbindung zu 33.7, 32.6 und 33.2; im Mittel **33.2** kcal.:



Die Hydrierwärme für die Doppelbindung im Ring 1 ist aus den Differenzen der folgenden drei Wertepaare zu errechnen:

Tetrahydro- α -di-cyclopentadien 3	1454.2
Dihydro- α -di-cyclopentadien 2	1413.1
		<u>41.1,</u>
Tetrahydro- α -tri-cyclopentadien 6	2135.6
Dihydro- α -tri-cyclopentadien 5	2091.6
		<u>44.0,</u> ¹⁹⁾
Tetrahydro- β -tri-cyclopentadien 8	2132.0
Dihydro- β -tri-cyclopentadien 7	2089.4
		<u>42.6.</u>

Im Mittel 42.6; die Hydrierwärme für die Doppelbindung im Fünfring 1 beträgt **26.2** kcal:

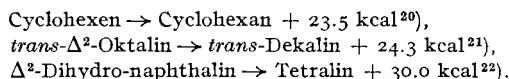


Sie ist also um etwa 7 kcal kleiner als die Wärme-Tönung des gleichen Vorganges an der Doppelbindung im Bicyclohepten-Ring! Die Möglichkeit, die für die beiden Doppelbindungen gefundenen Hydrierwärmen an drei polymer-homologen Cyclopentadienen zu prüfen, die innerhalb jeder Polymerisationsstufe ganz verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen, stellt eine scharfe innere Kontrolle der ermittelten Werte

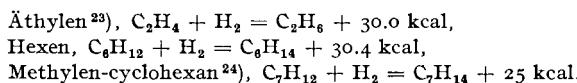
¹⁹⁾ Es scheint, daß der für die Verbrennungswärme des Tetrahydro- α -tri-cyclopentadiens gefundene Wert etwas (um etwa 2 kcal) zu hoch ist, denn alle Werte, in die dieser Betrag eingeht, fallen — wenn auch unerheblich, so doch regelmäßig — aus der Reihe der anderen heraus. Das gilt außer der oben angegebenen Differenz auch für den Vergleich mit den β -Verbindungen (S. 620) und findet sich schließlich auch unten in den Werten (S. 624/25) wieder. Ein Grund, die gefundene Verbrennungswärme anzuzweifeln, besteht allerdings nicht.

dar, und die ausgezeichnete Übereinstimmung der beiden charakteristischen Hydrierungswärmen innerhalb der polymer-homologen Reihe läßt auf eine große Sicherheit aller für die Poly-cyclopentadiene ermittelten Zahlen schließen.

Leider ist ein Vergleich mit anderen Werten für Fünfring-Doppelbindungen nicht möglich, weil entsprechende Verbindungen noch nicht verbrannt sind. Dagegen seien einige Zahlen für die Hydrierungswärme von Sechsring-Doppelbindungen zum Vergleich herangezogen:



Die Wärme-Tönungen liegen sämtlich in der gleichen Größenordnung wie die Hydrierwärme der Doppelbindung von Ring I, aber sämtlich unter denjenigen des Bicyclohepten-Systems. Diese Ausnahme-Stellung des letzteren bleibt sogar dann erhalten, wenn man acyclische und semicyclische Olefine in den Vergleich mit einbezieht:



Wenn damit auch feststeht, daß die Doppelbindung im modellmäßig gespannten Bicyclohepten-Ring beträchtlich energie-reicher ist als die des (höchstens schwach gespannten) Ringes I und auch höher liegt als die bisher bekannten Hydrierwärmen acyclischer, semicyclischer und cyclischer Olefine, so ist damit noch kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Ringspannung und Hydrierwärme gegeben, solange nicht festgestellt ist, ob wirklich die Ringspannung oder etwa der eigenartige Bau des Brücken-Ringes für die hohe Hydrierungswärme verantwortlich zu machen ist. Wir haben daher das Di-cyclohexadien, dessen Struktur (VI) wir früher²⁵⁾ bewiesen haben, in die Untersuchung einbezogen. Das Di-cyclohexadien ist, was die Verknüpfung seiner Ringe angeht, dem Di-cyclopentadien ganz analog gebaut und unterscheidet sich von ihm nur dadurch, daß es als Seitenring I einen Sechsring, und anstatt der eingliedrigen eine zweigliedrige Brücke besitzt. Diese Doppelbrücke läßt sich am Modell vollkommen spannungsfrei einbauen, so daß die Doppelbindung des Bicycloocten-[2.2.2]-Ringes nicht²⁶⁾ dem Einfluß einer Spannung ausgesetzt ist. Die Hydrierungswärme dieser Bicycloocten-[2.2.2]-Doppelbindung hätte im Vergleich mit der des Bicyclohepten-[1.2.2] den Einfluß der Spannung klar erkennen lassen müssen. Leider ist es aber nicht möglich, das Di-cyclohexadien partiell zu hydrieren und ein absolut einheitliches Dihydro-di-cyclohexadien (VII) darzustellen. Wir haben uns daher zunächst darauf beschränken müssen, die Gesamthydrierungswärme für beide Doppelbindungen zu bestimmen, die sich aus

²⁰⁾ Zubow-Swietoslawski, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1094ff. [1924].

²¹⁾ Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungs-Theorie (Berlin, 1927), S. 50.

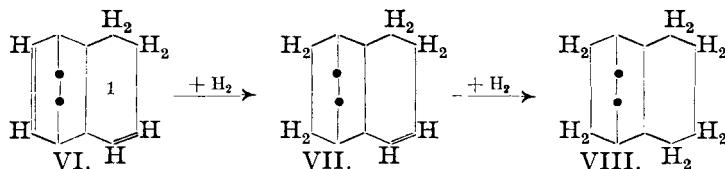
²²⁾ Roth u. v. Auwers, A. **407**, 158—159 [1915].

²³⁾ H. v. Wartenberg u. G. Krause, Ztschr. physikal. Chem. (A) **151**, 105 [1930].

²⁴⁾ W. Roth, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., II, 1591 [1923]; vergl. a. Roth u. v. Auwers, A. **407**, 155 Anm. [1915]. ²⁵⁾ A. **496**, 197 [1932].

²⁶⁾ Genauer gesagt kaum, da der Einbau der Olefin-Bindung in dem an sich spannungsfreien Bicyclooctan vielleicht eine schwache Spannung auslösen kann.

der Differenz des Tetrahydro-di-cyclohexadiens (12) und des Di-cyclohexadiens (11) zu 57.1 kcal errechnet:



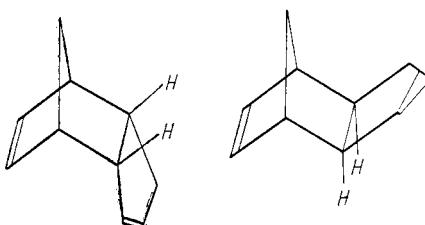
Vergleicht man diesen Wert mit der Gesamt-hydrierungswärme der polymeren Cyclopentadiene von 59–60 kcal, so liegen die Zahlen einander sehr nahe, und es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß nicht die Spannung, sondern der spezielle Bau der Brücken-Ringe die hohe Hydrierungswärme verursacht. Entscheiden läßt sich die Frage erst, wenn geeignete Stoffe mit Bicycloocten-[2.2.2]-Doppelbindung und deren Hydrierungsprodukte verglichen werden, mit deren Darstellung wir noch beschäftigt sind.

B) α , β -(*endo-exo*) Isomerie und Energie-Inhalt.

Es ist bekannt, daß stereoisomere Verbindungen bei strukturell gleichem Bau und gleichen Bindungs-Verhältnissen verschiedene Energie-Inhalte besitzen. Die Größenordnung dieser Unterschiede beträgt bei Verbindungen vom bicyclischen hydro-aromatischen Typus 2–5 kcal je Mol., wobei in allen Fällen das *cis*-Isomere energie-reicher ist:

- 1.) Dekalin..... $cis \rightarrow trans + 4.7 \text{ kcal}^{27})$,
- 2.) β -Dekalon $cis \rightarrow trans + 2.2 \text{ kcal}^{28})$,
- 3.) β -Hydrindanon $cis \rightarrow trans + 2 \text{ kcal}^{28})$.

In unseren Kohlenwasserstoffen sind *cis-trans*-Verknüpfungen an den Ring-Verzweigungsstellen, wegen der durch die eingebaute Brücke aufgehobenen Beweglichkeit modellmäßig nicht möglich. Sie sind auch nie beobachtet worden. Dagegen sind je nach der Lage des Seitenringes I zur Brücke des benachbarten Bicycloheptan-Systems zwei verschiedene *cis*-verknüpfte Konfigurationen modellmäßig vorauszusehen. Wir haben im α - und β -Di-cyclopentadien beide Isomeren-Typen dargestellt und auch in ihrer konfigurativen Zugehörigkeit zur α -(*endo*)- bzw. β -(*exo*)-Form folgendermaßen festgelegt²⁹⁾:



α -(*endo*)-Di-cyclopentadien

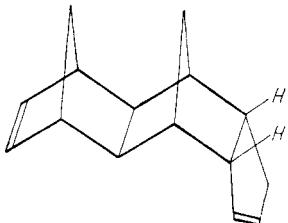
β -(*exo*)-Di-cyclopentadien

²⁷⁾ Roth u. Lassé, A. **441**, 48 [1925].

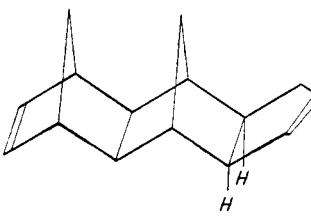
²⁸⁾ Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie (Leipzig, 1931), I, S. 61.

²⁹⁾ A. **504**, 216 [1933].

Da es aber bisher noch nicht gelungen ist, das β -Di-cyclopentadien vollkommen frei vom α -Isomeren darzustellen, mußten wir auf die Ermittlung seines Energie-Inhaltes und damit auf die Bestimmung der Differenz $\alpha \rightarrow \beta$ für das Dimere zunächst verzichten. Dagegen ließ sich diese Größe an zwei Vertretern des nächsten Homologen, des Tri-cyclopentadiens, ermitteln:



α -(*endo*)-Tri-cyclopentadien



β -(*exo*)-Tri-cyclopentadien

Von diesem sind sowohl α - als auch das β -Isomere in Form des Dihydro-, sowie des Tetrahydro-tri-cyclopentadiens rein dargestellt, und der Vergleich jeder Hydrierungsstufe beider Isomeren führt zu folgenden Zahlen:

$$\begin{aligned} (\text{Dihydro-}\alpha\text{-tri-cyclopentadien})_{\text{fest}} - (\text{Dihydro-}\beta\text{-tri-cyclopentadien})_{\text{fest}} &= 2.2 \text{ kcal} \\ (\text{Tetrahydro-}\alpha\text{-tri-cyclopentadien})_{\text{fest}} - (\text{Tetrahydro-}\beta\text{-tri-cyclopentadien})_{\text{fest}} &= 3.6 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

In beiden Fällen sind also die α -(*endo*)-Isomeren die energie-reicherem, und die Größenordnung des Energie-Unterschiedes entspricht — beim Vergleich im festen Zustand — den bei stereoisomeren alicyclischen *cis-trans*-Verbindungen bislang beobachteten Differenzen.

Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß bei Berücksichtigung der Sublimationswärmen diese Differenz noch kleiner wird oder ganz verschwindet. Aus den molaren Depressionskonstanten läßt sich nach der van't Hoff'schen Formel die Schmelzwärme zu 4–5 kcal abschätzen. Die Verdampfungswärme, nach Trouton berechnet, beträgt 11–12 kcal, so daß sich eine Gesamtkorrektur von 15–17 kcal ergibt. In der β -Reihe sind die kryoskopischen Konstanten zwar noch nicht gemessen, jedoch sind nach den bisher bekannten Zusammenhängen zwischen Molekülbau und Depressionskonstante³⁰⁾ für die in ihrem Aufbau gestreckteren β -Kohlenwasserstoffe etwas niedrigere Depressionskonstanten und damit höhere Schmelzwärmen zu erwarten. Aber schon unter der Annahme gleicher Depressionskonstanten erhält man wegen des höheren Schmelzpunktes der β -Formen, der in die van't Hoff'sche Formel eingeht, für die β -Reihe eine Schmelzwärme von 6–7 kcal³¹⁾, während die Verdampfungswärmen nach Trouton hier 12 kcal betragen. Die Gesamtkorrektur für die Sublimationswärmen der β -Formen liegt also wahrscheinlich mit 18–19 kcal etwas höher als die für die α -Iso-

³⁰⁾ J. Pirsch, B. **66**, 1694 [1933] und die vorangehenden Arbeiten.

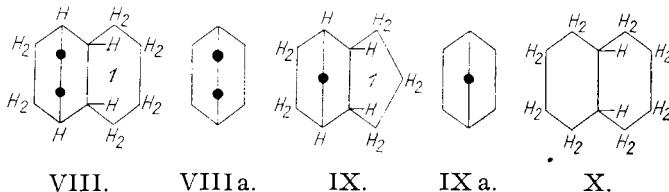
³¹⁾ Diese Schmelzwärme für das Dihydro- und das Tetrahydro- β -tri-cyclopentadien kann auch aus dem folgenden Grunde als sehr wahrscheinlich angesehen werden: Beide Stoffe ähneln in ihrem äußeren blättrigen Habitus und in ihrem Schmp. (89° bzw. 100°) sehr dem Naphthalin (80°). Für das letztere ist die Schmelzwärme genau bekannt; sie beträgt 35.6 cal pro Gramm (Landolt-Börnstein-Roth, 5. Aufl., II, 1474). Bei der Annahme gleicher spez. Schmelzwärme für das Dihydro- und das Tetrahydro- β -tri-cyclopentadien ergibt sich eine molare Schmelzwärme von 7 kcal pro Mol.

meren, d. h. unter Berücksichtigung der Sublimationswärme fällt der Energie-Unterschied zwischen α - und β -Form in die Fehlergrenzen.

C) Die Ringspannung.

Die Struktur-Ausdrücke für die Polymeren des Cyclopentadiens enthalten alle das Ringsystem des Bicycloheptans-[1.2.2], das, wie aus Betrachtungen am Campher-Modell von Hückel³²⁾ abgeleitet worden ist, eine Gesamtspannung von $77^{\circ} 22'$ besitzt. Sie bieten daher eine ausgezeichnete Möglichkeit, die Grundforderungen der Spannungs-Theorie, nämlich einen mit dem Grad der Abweichung von der Tetraeder-Symmetrie wachsenden Energie-Inhalt, experimentell zu prüfen. Eine solche Prüfung bedarf bei dem gegenwärtigen Stande der Theorie keiner besonderen Begründung. Zwar ist bei stark gespannten Gebilden wie bei den Dreiringen ein gesteigerter Energie-Inhalt nachgewiesen³³⁾; aber bereits bei Derivaten des Cyclobutans sind Zweifel daran geäußert worden³⁴⁾, ob die modellmäßig ermittelte Spannung $77^{\circ} 52'$ (Valenz-Ablenkung = $9^{\circ} 44'$) im Energie-Inhalt noch einen adäquaten Ausdruck findet. Daß schließlich die Forderungen der Spannungs-Theorie in ihrer einfachsten Form für schwach gespannte bicyclische Gebilde nicht mehr zutreffen, hat Hückel³⁵⁾ am Beispiel der β -Hydrindanone nachgewiesen, denn das schwach gespannte *trans*-Isomere besitzt einen kleineren Energie-Inhalt als die spannungs-freie *cis*-Form.

Eine Prüfung der Frage, ob die Spannung des Bicycloheptan-Systems energetisch zum Ausdruck kommt, ist bisher nur durch einen Vergleich der beiden Isomeren $C_{10}H_{16}O$ Campher³⁶⁾ und *cis*- β -Dekalon³⁷⁾ möglich gewesen. Der auf diese Weise ermittelte Wert von 8–9 kcal/Mol für die im Ringsystem des Camphers herrschende Spannung ist bei dem strukturell vollkommen verschiedenen Bau beider Verbindungen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Dagegen fallen alle eventuellen Einflüsse verschiedener Struktur bei einem Vergleich des perhydrierten Di-cyclohexadiens mit dem Di-cyclopentadien fort:



VIII.

VIIIa.

IX.

IXa.

X.

Im Tetrahydro-di-cyclohexadien (VIII) ist ein Sechsring I in *cis*-Stellung mit dem System des Bicyclooctans-[2.2.2] (VIIIa) kondensiert, das modellmäßig spannungs-frei ist. Das völlig analog gebaute Tetrahydro- α -di-cyclo-

³²⁾ Freudenberg, Stereochemie (Leipzig, 1933), S. 790.

³³⁾ vergl. hierzu die Zusammenstellung bei Ruzicka u. Schläpfer, Helv. chim.

Acta **16**, 166 [1933]. ³⁴⁾ Ruzicka u. Schläpfer, I. c., S. 168.

³⁵⁾ Hückel u. Friedrich, A. **451**, 160 [1927].

³⁶⁾ Roth u. Oestling, B. **46**, 309 [1913].

³⁷⁾ Roth u. Lassé, A. **441**, 48 [1925]; W. Hückel, A. **441**, 1 [1925], **451**, 117 [1926].

pentadien (IX) unterscheidet sich von dem ersten nur dadurch, daß es statt des seitlichen Sechsringes einen — ebenfalls spannungs-losen — Cyclopentan-Ring und statt des spannungs-losen Bicyclooctans-[2.2.2] einen gespannten Bicycloheptan-[1.2.2]-Ring (IXa) aufweist, so daß es also zwei CH₂-Gruppen weniger besitzt. Setzt man zunächst für eine CH₂-Gruppe den von Ruzicka und Schläpfer³⁸⁾ an Polymethylenen ermittelten Durchschnittswert von 157 kcal auch für unsere Verbindungs-Typen voraus, so wäre eine Differenz von 314 kcal zu erwarten. Tatsächlich beträgt die Differenz (12-3) aber nur 307 kcal, so daß ein Defizit von 7 kcal gefunden wird.

Für dieses Defizit können von vornherein zwei Faktoren verantwortlich sein: Entweder ist die Verbrennungswärme des Tetrahydro-di-cyclohexadiens zu klein, oder die Verbrennungswärme des Tetrahydro- α -di-cyclopentadiens ist zu groß. Die erste Möglichkeit scheidet aus, denn ein durch Vergleich mit anders gebauten Polymethylenen gefundener, zu kleiner Energie-Inhalt könnte lediglich durch die verschiedenartige Struktur verursacht sein, eine Möglichkeit, die aber beim Tetrahydro- α -di-cyclopentadien (IX) genau so vorhanden ist, und die bei der Differenzbildung in Fortfall kommen würde. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit: Die Verbrennungswärme des gespannten Tetrahydro- α -di-cyclopentadiens ist gegen die des gleich gebauten spannungs-losen Tetrahydro-di-cyclohexadiens um 7 kcal zu groß. Bei Umrechnung auf den Dampfzustand ändert sich daran nichts Wesentliches, da sich der Wert um die Differenz der Verdampfungswärmen beider Kohlenwasserstoffe (nach Trouton 1.2 kcal) vergrößert und um die Schmelzwärme des Tetrahydro- α -di-cyclopentadiens vermindert. Die letztere errechnet sich aus der molaren Depressionskonstante zu 0.9 kcal.

Um diese Betrachtungsweise zu präzisieren, ist es vorteilhaft, von dem aus Messungen an Stoffen mit einem ganz anderen Bauprinzip gefundenen Wert von 157 kcal/CH₂ zu $\text{J} \cdot \text{h}^{-1}$ freizukommen und diese Größe lediglich aus möglichst analog gebauten Verbindungen abzuleiten. Zu diesem Zwecke nehmen wir — unter Hinzuziehung des *cis*-Dekalins (X) — eine etwas andere rechnerische Auswertung der bisher benutzten Daten vor. Alle Werte sind nach Trouton auf den Dampfzustand umgerechnet. Die Schmelzwärme für das Tetrahydro-di-cyclopentadien (die beiden anderen Kohlenwasserstoffe sind flüssig) ist aus der hohen molaren Depressionskonstante zu 0.9 kcal gefunden und in Rechnung gesetzt. Setzt man — unter der Annahme strenger Additivität — den Betrag für (CH₂) = x für (CH) = y³⁹⁾ und für die Spannung des Bicycloheptan-Systems = z, so ergibt sich aus den Werten der drei Kohlenwasserstoffe (VIII), (IX) und (X) das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} 8x + 2y &= 1512.3 \text{ (cis-Dekalin)}^{40)} \\ 8x + 4y &= 1771.7 \text{ (Tetrahydro-di-cyclohexadien)} \quad (12) \\ 6x + 4y + z &= 1464.7 \text{ (Tetrahydro-}\alpha\text{-di-cyclopentadien)} \quad (3) \\ x &= 156.6, \quad y = 129.7, \quad z = 6.3 \end{aligned}$$

³⁸⁾ 1. c.

³⁹⁾ Die beiden Kategorien von CH-Gruppen, die Brückenköpfe und die Kondensations-Stellen der übrigen Ringe, sind hierbei als gleich groß angenommen.

⁴⁰⁾ Roth u. Lassé, A. 441, 48 [1925], geben bei konstant. Vol. 1499.9 kcal an, dazu kommen 9.8 kcal Verdampfungswärme (Trouton) und 2.6 kcal für die Umrechnung auf konst. Druck.

Der Wert von 156.6 kcal pro CH_2 -Gruppe liegt etwas niedriger als er in der Mehrzahl der Fälle bei monocyclischen Kohlenwasserstoffen vom Polymethylen-Typus gefunden wird (157–158)⁴¹⁾. Diese Beobachtung entspricht durchaus den Erfahrungen bei kettenförmigen Verbindungen, deren Energie-Inhalt durch Verzweigung abnimmt. *i*-Pantan hat eine um 4.5 kcal kleinere Verbrennungswärme als *n*-Pantan⁴²⁾, und auch die Verbrennungswärmen der isomeren Heptane^{42a)} (*n*-Heptan und 3-Äthyl-pantan) unterscheiden sich um 2 kcal in dem angegebenen Sinn. Da nun unsere Kohlenwasserstoffe außerordentlich stark verzweigt sind, muß man mit relativ kleinen Verbrennungswärmern und daher auch mit kleineren Gruppenwerten rechnen. In der Tat geben Ruzicka und Schläpfer für Cyclopentan-Derivate mit wachsender Verzweigung fallende Gruppenwerte an:

$$\begin{aligned}\text{Methyl-cyclopantan } \text{CH}_2 &= 158.6 \text{ kcal} \\ 1,3\text{-Dimethyl-cyclopantan } \text{CH}_2 &= 156.9 \text{ kcal} \\ 1,2,4\text{-Trimethyl-cyclopantan } \text{CH}_2 &= 156.5 \text{ kcal.}\end{aligned}$$

Selbstverständlich werden durch dieses Moment unsere Berechnungen der Größe des Inkrementes für die Ringspannung nicht berührt, da dieses aus der Gegenüberstellung gleich stark verzweigter Struktur-Typen gefolgert wird.

Für die Beantwortung der Frage nach der Realität des Zusatzes $z = 6.3$ kcal für die Spannung ist nun vor allem die Tatsache aufschlußreich, daß im Tri-cyclopentadien das Bicycloheptan-System zweimal, im Tetra-cyclopentadien das gleiche System sogar dreimal vorliegt, daß also — Additivität dieser Elemente vorausgesetzt — der zu erwartende Energieüberschuß auch zwei- bzw. dreimal so groß sein muß wie im Falle des Di-cyclopentadiens.

Der Energie-Inhalt des Tetrahydro- α -tri-cyclopentadiens beträgt für den festen Kohlenwasserstoff bei konst. Druck 2135.6 kcal. Die Sublimationswärme läßt sich abschätzen zu 16–17 kcal pro Mol (11–12 kcal Verdampfungswärme nach Trouton und 5 kcal Schmelzwärme aus kryoskopischen Daten). Der Energie-Inhalt des Tetrahydro- α -tri-cyclopentadiens im Dampfzustand beträgt mithin 2152 kcal pro Mol. Aus den Gruppenwerten für CH_2 (= 156.6) und für CH (= 129.7) errechnet sich zunächst — ohne Berücksichtigung der Spannung — für die Verbrennungswärme von Tetrahydro- α -tri-cyclopentadien_{Dampf}: $7(\text{CH}_2) + 8(\text{CH}) = 2133.8$. Die Differenz von 18 kcal pro Mol entfällt auf die nicht eingesetzte Spannung von $z z$ der beiden Bicycloheptan-Ringe. Der Betrag von 9 kcal pro Bicycloheptan-Ring liegt also etwas höher als der aus den Kohlenwasserstoffen der Di-cyclopentadien-Reihe ermittelte Wert $z = 6.3$ kcal (vergl. hierzu Anm. ¹⁹)).

Etwas unsicherer liegen die Verhältnisse in der Reihe des Tetra-cyclopentadiens mit drei Bicycloheptan-Ringen. Einmal steht hier eine direkte Bestimmung der Verbrennungswärme des perhydrierten Kohlenwasserstoffes noch aus⁴³⁾. Da aber das Dihydro-tetra-cyclopentadien (10) verbrannt ist und die Hydrierwärme der Doppelbindung im Ring 1 aus den obigen Daten

⁴¹⁾ vergl. z. B. die Zahlen bei Ruzicka u. Schläpfer, I. c., Tabelle S. 164.

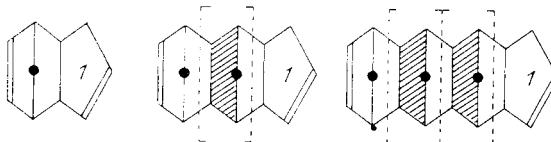
⁴²⁾ Roth u. Macheleid, zit. Fajans, Ztschr. physikal. Chem. (A) **99**, 402 [1921].

^{42a)} Edgar u. Calingaert, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1540 [1929].

⁴³⁾ Mit der Darstellung des tetrameren perhydrierten Kohlenwasserstoffes sind wir noch beschäftigt.

(Kap. A) recht genau zu 26 kcal pro Mol festliegt, wird man daraus die molare Verbrennungswärme des Tetrahydro-tetra-cyclopentadiens angeben können zu 2808 kcal. Die Sublimationswärme des Kohlenwasserstoffs läßt sich in ähnlicher Weise abschätzen zu 24 kcal pro Mol⁴⁴⁾, so daß sich der gefundene Wert für (Tetrahydro-tetra-cyclopentadien)_{Dampf} auf 2832 kcal erhöht. Ohne Berücksichtigung der Ringspannung errechnet sich aus den Gruppenwerten der Energie-Inhalt des Kohlenwasserstoffes zu $8(\text{CH}_2) + 12(\text{CH}) = 2809$ kcal pro Mol. Auf den Spannungsbetrag von 3 z für drei Bicycloheptan-Ringe entfallen 23 kcal, d. h. 7–8 kcal pro Bicycloheptan-System.

Noch auf eine andere Möglichkeit, das Vorhandensein eines energetischen Äquivalents für die in den Kohlenwasserstoffen herrschenden Spannungen abzuleiten, sei kurz eingegangen. Wenn die im folgenden durchgeführte Betrachtungsweise auch keinen Anspruch darauf erheben kann, als gesicherte Bestätigung der im vorangehenden abgeleiteten Ergebnisse zu gelten, so läßt sie doch das Wesen der in der Reihe der Poly-cyclopentadiene vorliegenden eigentümlichen Homologie besonders klar hervortreten. Auch erfaßt sie nicht nur die perhydrierten, sondern auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der ganzen Gruppe:



Wie die Formelbilder der polymer-homologen Reihe α -Di-cyclopentadien, α -Tri-cyclopentadien, Tetra-cyclopentadien zeigen, sind die Moleküle an den Enden stets gleich gebaut und tragen an einer Seite den Cyclopenten-Ring 1, an der anderen den zuletzt addierten Fünfring als Teil eines Bicyclohepten-Systems.

Die einzelnen Glieder der Reihe unterscheiden sich nur durch die einklammerte Gruppe (XI) voneinander, gleichgültig, ob man hydrierte oder nicht-hydrierte Glieder miteinander vergleicht. Bildet man also die Differenz der Verbrennungswärme zweier benachbarter Polymer-homologer der gleichen Hydrierungsstufe, so müßten die Zahlen einander gleich sein. Das ist in der Tat der Fall.

In den folgenden Differenzen:

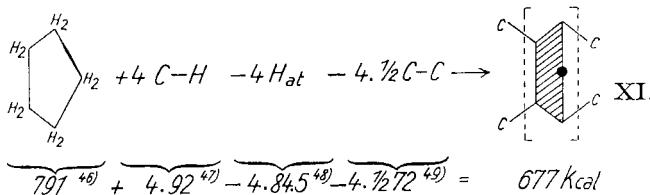
α -Tri-cyclopentadien (4)	2072.0
α -Di-cyclopentadien (1)	1388.1
	<hr/>
	683.9,
Dihydro- α -tri-cyclopentadien (5)	2106.8
Dihydro- α -di-cyclopentadien (2),	1423.2
	<hr/>
	683.6,

⁴⁴⁾ Die Verdampfungswärme des Kohlenwasserstoffes nach Trouton beträgt 13.5 kcal pro Mol; seine Schmelzwärme ist in erster Annäherung gleich der des fast gleich hochschmelzenden Anthracens (Anthracen: 217°, Tetra-cyclopentadien 207°) zu 39 cal/g = 10.5 kcal pro Mol gesetzt (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., II, 1472).

Tetrahydro- α -tri-cyclopentadien (6)	2152.5
Tetrahydro- α -di-cyclopentadien (3)	1464.7
	<hr/>
	687.8, ⁴⁵⁾
Tetra-cyclopentadien (9)	2754.3
α -Tri-cyclopentadien (4)	2072.0
	<hr/>
	682.3,
Dihydro-tetra-cyclopentadien (10)	2789.8
Dihydro- α -tri-cyclopentadien (5)	2106.8
	<hr/>
	683.0,

die im Mittel 684 kcal pro Mol betragen, repräsentiert sich also der calorische Wert der eingeklammerten Gruppierung (XI). Diese Gruppierung ist aber in den Poly-cyclopentadienen als Teil des Bicycloheptan-Systems durch Spannung deformiert, und es ist nicht ohne Interesse, vom spannungs-losen Cyclopentan ausgehend, den calorischen Wert der gleichen Gruppierung ohne Spannung abzuschätzen.

Dies ist durch die folgenden Überlegungen möglich: Man löst in dem Molekül des Cyclopentans 4C-H-Bindungen, entfernt 4H-Atome und knüpft 4 C-C-Bindungen, die jedoch wegen des Anteils der außerhalb der Klammern stehenden C-Atome nur halb in Rechnung zu setzen sind. Die Bilanz des ganzen Vorganges ergibt einen Wert von 677 kcal für die Größe des unverzerrten Komplexes:



Wenn diese Rechnung naturgemäß auch nur angenähert gelten kann, so ist doch bemerkenswert, daß der so errechnete Wert für die ungespannte Gruppe (XI) kleiner ist als der entsprechende Betrag für die gleiche, aber deformierte Gruppe, wie sie in den Poly-cyclopentadienen vorliegt. Daß die Differenz zahlenmäßig mit dem oben für die Bicycloheptan-Spannung ermittelten Betrag (6.3 kcal) übereinstimmt, möchten wir allerdings bei der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Spaltungs-Energien für eine Zufälligkeit halten.

Die im vorangehenden diskutierten Ergebnisse lassen an dem Vorhandensein eines energetischen Äquivalentes für die im Bicycloheptan-[1.2.2]-System herrschende Spannung keinen Zweifel mehr aufkommen. Die Größe dieses Äquivalentes ergibt sich aus den sichersten Werten zu

⁴⁵⁾ Zu diesem Wert s. Anm. ¹⁹⁾.

⁴⁶⁾ Der Wert ist der von Zubow (Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1094 [1920]) zu 783.1 kcal bestimmte, nach Trouton korrigiert (+6.5 kcal) und auf konst. Druck (+1.5 kcal) umgerechnet.

⁴⁷⁾ H. G. Grimm u. H. Wolff, Geiger-Scheel, Handb. d. Physik **24**, 536 [1926].

⁴⁸⁾ Literatur vergl. A. Wassermann in der Stereochemie von Freudenberg (Leipzig u. Wien, 1933), S. 784.

⁴⁹⁾ Bildungswärme der Fünfring-Bildung vergl. Wassermann, l. c., S. 784.

6–7 kcal, liegt also etwas niedriger als sie durch Vergleich des *cis*- β -Dekalons mit dem Campher gefunden worden ist (9 kcal). Um den Betrag noch einmal unabhängig von den obigen Daten zu kontrollieren, haben wir die beiden folgenden bicyclischen Ketone in die Untersuchung einbezogen: das 2,5-*endo*-Methylen-cyclopantanon (Nor-campher) (XII)⁵⁰) und das 2,5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon (XIII)⁵¹), die sich bei vollkommen analogem Aufbau lediglich durch das Moment der Ringspannung voneinander unterscheiden.



Die Differenz der Energie-Inhalte würde, wenn beide Systeme spannungslos wären, dem calorischen Wert einer CH₂-Gruppe entsprechen. Sie wird für den festen Zustand der beiden Ketone gefunden zu 150.7 kcal – ein Wert, der sich zwar bei der Umrechnung auf den Dampfzustand um die Differenz der Sublimationswärmen beider Ketone (etwa 0.5 kcal) erhöhen würde, der aber gegen den oben für eine CH₂-Gruppe in dieser Kategorie von Verbindungen abgeleiteten Betrag von 156.6 kcal um 5–6 kcal zurückbleibt. Dieser auf die im Nor-campher herrschende Spannung entfallende Energie-Betrag stimmt mit dem aus dem Vergleich von Tetrahydro-di-cyclopentadien und Tetrahydro-di-cyclo-hexadien ermittelten Wert von 6.3 kcal befriedigend überein.

Mit dem weiteren Ausbau des in dieser Untersuchung mitgeteilten Materials sind wir beschäftigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren aufrichtigen Dank aus. Auch der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Frankfurt/Main-Höchst sind wir für die Überlassung von wertvollen Präparaten zu großem Dank verpflichtet.

⁵⁰) Hintikka u. Komppa, Ann. Academ. Scient. Fennicae (A) **10**, Nr. 22, 1–12; Diels u. Alder, A. **470**, 62 [1929]. ⁵¹) Diels u. Alder, A. **478**, 137 [1930].