

398. N. D. Zelinsky und P. Borissow: Über bicyclo-[0.3.4]-Nonan und dessen Verhalten bei der Dehydrogenisations-Katalyse.

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

(Eingegangen am 30. Oktober 1924.)

Als Ausgangsmaterial diente uns sehr reines Inden (Kahlbaum) von folgenden Konstanten: Sdp. 179.5–180°; $n_D^{16} = 1.5784$.

Das Inden-oktahydrid (*bicyclo*-[0.3.4]-Nonan) wurde bekanntlich von Eijkman¹⁾ bei der Reduktion von Hydrinden (Indan) nach der Methode von Sabatier und Senderens erhalten; durch direkte Katalyse von Inden unter gewöhnlichem Druck ist es dagegen vorläufig noch nicht dargestellt worden.

Schon bei einmaligem Überleiten von Inden über 30-proz. palladierten Asbest in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhielt man ein fast vollständig hydrogenisiertes Produkt, dessen einzelne Proben folgende Refraktionen aufwiesen: $n_D^{18} = 1.4764, 1.4735, 1.4694$. Zweimaliges Überleiten genügte, um völlig reines Inden-oktahydrid von folgenden Konstanten zu erzielen: Sdp.₇₆₅ 163.5–164.5°; $d_4^{15.5} = 0.8790$; $n_D^{15.5} = 1.4711$; Mol.-Refrakt. = 39.49; die Theorie verlangt für C_9H_{16} 30.36. Die Ausbeute an dem Produkt der vollständigen Hydrogenisierung war quantitativ. Wir haben somit festgestellt, daß man das Inden-oktahydrid direkt aus Inden darstellen kann.

Die Dehydrogenisations-Katalyse des Inden-oktahydrids als Kombination eines Hexamethylen- mit einem Pentamethylenring war für uns von besonderem Interesse. Dekahydro-naphthalin verliert bei der Dehydrogenisations-Katalyse nach den Beobachtungen des einen von uns²⁾ sehr leicht zehn Wasserstoffatome und geht hierbei in Naphthalin über. Ein analoges Verhalten war beim *bicyclo*-[0.3.4]-Nonan nicht zu erwarten. Der Pentamethylenring sollte vielmehr bei der Dehydrogenisations-Katalyse unberührt bleiben, denn die Erscheinung der selektiven Katalyse, die sich nur am Hexamethylenring dieses bicyclischen Systems geltend machen durfte, mußte sich vielmehr, wie wir erwarteten, auch hier äußern, ebenso wie dies bei der Katalyse eines künstlichen Gemisches von Hexamethylen mit Methyl-pentamethylen³⁾ der Fall ist.

In demselben Rohr (L. = ca. 60 cm, D = 12 mm), in dem die Reduktion des Indens durchgeführt worden war, wurde auch die Dehydrogenisation des Inden-oktahydrids bei 300–305° in einem schwachen Wasserstoff-Strom vorgenommen. Bereits nach einmaligem Überleiten von 12 g des Kohlenwasserstoffs (10 Tropfen in der Minute) war eine starke Erhöhung der Refraktion des Katalysats zu bemerken: $n_D^{17} = 1.5105$. Nach dem zweiten Überleiten stieg die Refraktion noch etwas (1.5158), erlitt danach aber keine Veränderung mehr.

Bei der fraktionierten Destillation des so gewonnenen Katalysats ging die Hauptmasse (10 g) bei 171–172° (757 mm) über. Die Analyse nach Pregl ergab:

6.278 mg Sbst.: 20.661 mg CO₂, 5.614 mg H₂O.

C₉H₁₂. Ber. C 89.92, H 10.08. Gef. C 89.76, H 9.93.

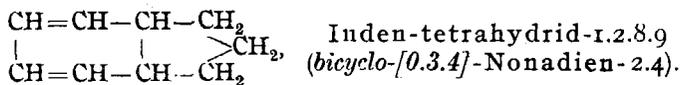
¹⁾ C. 1903, II 989.

²⁾ B. 56, 1723 [1923].

³⁾ B. 45, 3678 [1912].

$d_4^{16.5} = 0.9274$; $n_D^{16.5} = 1.5153$. Mol.-Refrakt. = 39.07. Die Theorie verlangt für C_9H_{12} ($z = 1$) 38.43.

Das Inkrement der Mol.-Refrakt. ($EM_D = 0.64$) wird durch das Vorhandensein eines konjugierten Systems von Doppelbindungen bedingt. Die Struktur unseres Kohlenwasserstoffs würde sich demnach durch folgendes Schema ausdrücken lassen:



Auch hier ist mithin, wie das theoretisch zu erwarten war, der Pentamethylenring unberührt geblieben, und die Dehydrogenisation dieses bicyclischen Systems hat sich nur auf den hexahydro-aromatischen Kern erstreckt.

Ein zweiter Versuch der Dehydrogenisation von Inden-oktahydrid wurde unter Anwendung von nickeliertem Tonerdehydrat⁴⁾ ausgeführt. Auch in diesem Falle stieg die Refraktion schon nach einmaligem Überleiten bis auf 1.5105, was auf den gleichen Grad der Dehydrogenisierung wie bei der Verwendung von Palladium hinweist. Nach dem zweiten Überleiten stieg die Refraktion des Katalysats bis auf $n_D^{17} = 1.5193$. Bei der Destillation ging fast alles bei 171—172° (756 mm) über, wobei $n_D^{17} = 1.5146$ war.

Somit wirkt nickeliertes Tonerdehydrat genau so wie palladinierter Asbest. Führt man jedoch die Dehydrogenisation des Inden-oktahydrids mit solchem Nickel bei etwas höherer Temperatur (320—325°) aus, so tritt Sprengung des Pentamethylenringes ein, und man erhält ein Katalysat vom Sdp. 80—120°, was auf eine tiefgreifende Spaltung des bicyclischen Systems hindeutet. Bei der Fraktionierung des Katalysats wurde ein Anteil vom Sdp. 80—83° erhalten, der sich als fast reines Benzol erwies ($n_D^{18} = 1.5010$); die Fraktion 110—120° war ein Gemisch von Toluol mit einem Homologen desselben (*o*-Xylol?).

Mit Brom und Aluminiumbromid erhielten wir aus diesen Fraktionen die Perbromide von Benzol (Schmp. gegen 310°) und Toluol (Schmp. 282°).

Nickeliertes Tonerdehydrat wirkt auf Inden-oktahydrid auch schon bei etwas niedrigerer Temperatur (300—310°) spaltend, doch muß man in diesem Fall die Dämpfe mehrmals über den Katalysator leiten.

⁴⁾ Zelinsky und Komarewsky, B. 57, 667 [1924].