

ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN VON SULFIDKATALYSATOREN XX.*

HYDROGENOLYSE DICYCLISCHER α -GLYKOLE IN GEGENWART VON MoS_2

O. WEISSER, S. HÁLA und J. NOVÁK

*Institut für Erdöltechnologie und Petrochemie und
Laboratorium für synthetische Treibstoffe und Erdöl,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 29. November 1971

Als Folge der sauren Natur der Sulfidkatalysatoren treten bei der Hydrogenolyse dicyclischer α -Glykole an MoS_2 in Abhängigkeit von ihrer Struktur Umlagerungen in verschiedenem Ausmaß auf. Bei der Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl erfolgt zur Hauptsache Pinakolinumlagerung, so daß das Hydrogenolyseprodukt neben Dicyclopentyl auch Spiro[4,5]decan und Decalin enthält. Bei 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl macht sich die Pinakolinumlagerung nur in geringem Ausmaß geltend. In diesem Fall sind die Hauptkomponenten des Hydrogenolyseproduktes Dicyclohexyl und Cyclohexylcyclopentylmethan, das durch Verengung des Sechsrings entsteht.

In einigen Arbeiten dieser Reihe¹⁻³ wurden in Gegenwart von Sulfidkatalysatoren kompliziertere sauerstoffhaltige Verbindungen hydrogenolysiert, die neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst wie die Ausgangsverbindung in großer oder sogar überwiegender Menge isomere Kohlenwasserstoffe und außerdem auch Hydrocrackprodukte ergaben. Der wesentliche Grund für diesen Reaktionsablauf liegt im polyfunktionellen Charakter der Sulfidkatalysatoren, vor allem in den sauren Eigenschaften dieser Katalysatoren^{4,5}, die die Bildung von Carboniumionen und das Auftreten von Isomerisierungs- oder Hydrocrackreaktionen ermöglichen^{6,7}. Ganz besonders wird die Isomerisierung bei der Hydrogenolyse durch die Struktur einiger Substanzen erleichtert. Insbesondere handelt es sich dabei um sauerstoffhaltige Verbindungen, die der Retropinakolin- bzw. Pinakolinumlagerung unterliegen⁸, so daß ein Gemisch von gesättigten isomeren Kohlenwasserstoffen sowohl mit dem ursprünglichen als auch mit einem veränderten Kohlenstoffgerüst resultiert. Von aliphatischen Verbindungen ist in Gegenwart von Sulfidkatalysatoren die Hydrogenolyse von Pinakol, Pinakolon^{1,9,11} und Neopentylalkohol¹ untersucht worden, und von cyclischen Substanzen wurde die Retropinakolinumlagerung bei der Hydrogenolyse von Borneol und Isoborneol an MoS_2 unter Bildung von Camphan und Isocamphan beobachtet¹².

Als weitere Beispiele sauerstoffhaltiger Verbindungen, bei denen strukturelle Voraussetzungen für das Auftreten der Pinakolinumlagerung im Verlauf der Hydrogenolyse in Gegenwart von Sulfidkatalysatoren bestehen, untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl und 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl.

* XIX. Mitteilung: Neftechim. 8, 421 (1968).

EXPERIMENTELLER TEIL

Angewandte Substanzen und Vergleichspräparate. Die 1,1'-Dihydroxydicycloalkyle wurden durch Reduktion von Cyclopentanon oder Cyclohexanon mit Magnesium in Benzollösung bei Gegenwart von HgCl_2 bereitet. Nach Umkristallisation aus Petroläther zeigte 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl den Smp. 107–108°C (Lit.¹³ 108°C) und 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl 128–130°C (Lit.¹⁴ 129–130°C). Die Bereitung von Dicyclopentyl erfolgte durch Dehydratisierung von 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl mit wasserfreier Ameisensäure nach Zit.¹⁵ und anschließende Hydrierung und die Bereitung von Dicyclohexyl durch Druckhydrierung von Diphenyl im Autoklaven in Gegenwart von Raney-Nickel bei 180°C. Decahydronaphthalin wurde durch Rektifikation des Handelspräparats erhalten; die gesammelte Fraktion enthielt das *cis*- und *trans*-Isomer im Verhältnis 1 : 1. Die Massenspektren der beiden reinen Isomeren wurden nach Trennung der Fraktion in einer vorgeschalteten chromatographischen Säule mit dem Massenspektrometer LKB 9000 aufgenommen. Spiro[5,6]dodecan¹⁶ erhielten wir von Prof. B. A. Kazanskij. Cyclohexylcyclopentylmethan wurde aus Benzylchlorid und Cyclopentanon¹⁷ und 1,2-Dicyclopentyläthan mittels der Wurtzchen Synthese aus Cyclopentylmethylbromid bereitet. Bicyclo[5,5,0]dodecan wurde durch die mit Lithium in Äthylendiamin katalysierte Isomerisierung¹⁸ von *trans, trans, cis*-1,5,9-Cyclododecatrien und anschließende Hydrierung des gebildeten Heptalens in Gegenwart von Raney-Nickel bei 100 atm und 130°C bereitet. Das Infrarot- und Massenspektrum des erhaltenen Heptalens waren mit denen des von Dauben und Bertelli¹⁹ bereiteten Präparats identisch. Die Reinheit aller angeführten Kohlenwasserstoffe wurde gaschromatographisch unter Anwendung von Kapillarsäulen und massenspektrometrisch kontrolliert. Bei der Hydrierung der Pinakone wurde Molybdändisulfid²⁰ angewendet. Als Katalysator für die analytischen Dehydrierungen wurde 5% Pt auf Aktivkohle verwendet.

Apparatur und Analysemethoden. Die Hydrierungen wurden in einem mit Gas erhitzten 500 ml rotierenden Stahlautoklaven (137 U/min) vorgenommen, wobei man die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ konstant hielt. Die analytischen Dehydrierungen wurden in einer drucklosen Durchflußapparatur ausgeführt, deren katalytischer Raum ein Volumen von 0,5 ml aufwies. Die zu dehydrierende Substanz wurde in einer Menge von 1 ml/h in den Wasserstoffstrom dosiert und auf den auf 320°C erhitzten Katalysator geleitet. Die in der gekühlten Vorlage kondensierten Dehydrierungsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Die Hydrogenolyseprodukte wurden gaschromatographisch und massenspektrometrisch analysiert. Die Zahl der Komponenten und ihr mengenmäßiges Auftreten wurde mit dem Chromatographen Chrom-3 (Laboratorní přístroje, Prag) unter Anwendung von Stickstoff als Trägergas und eines Flammenionisationsdetektors bestimmt. Jede Komponente wurde auf Grund der Übereinstimmung ihrer Elutionszeiten mit denen des inneren Standards in 50 m langen Kapillarsäulen aus rostfreiem Stahl vom Innendurchmesser 0,2 mm identifiziert. Die Übereinstimmung der Elutionszeiten wurde an einer unpolaren stationären Phase (Apiezon L) und an zwei polaren stationären Phasen (Carbowax 20 M und Tetrakis-(2-cyanoäthyl)pentaerythrit) geprüft. Die Massenspektren der einzelnen Komponenten der Hydrogenolyseprodukte wurden mit dem Massenspektrometer LKB 9000 (LKB-Produkte AB, Stockholm) aufgenommen, das mit einem vorgeschalteten Gaschromatographen in Verbindung stand. Der Gaschromatograph war mit einer 50 m langen Kapillarsäule mit Apiezon L versehen und arbeitete mit Helium als Trägergas. Die Massenspektren der synthetisch bereiteten Vergleichspräparate wurden nach Durchtritt durch die chromatographische Säule jeweils unter den gleichen Bedingungen wie die Spektren der einzelnen Komponenten der Hydrogenolyseprodukte aufgenommen.

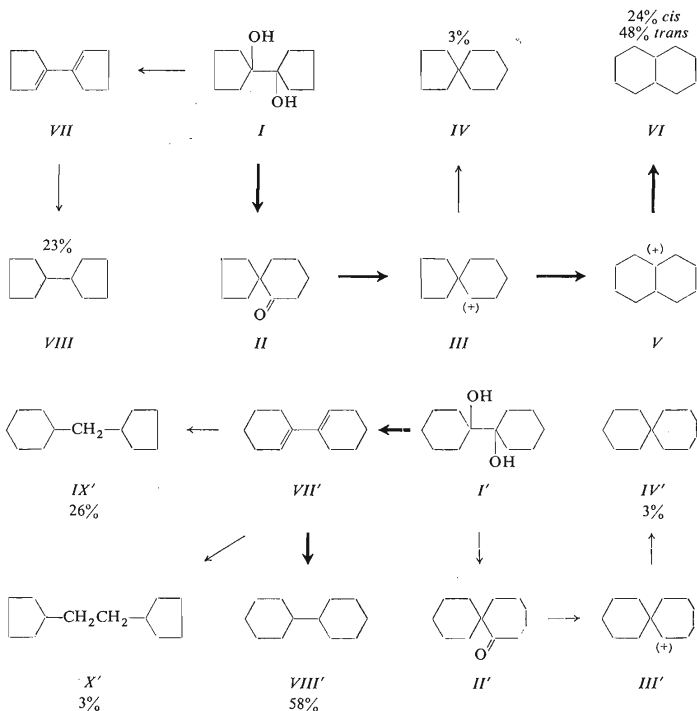
Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl

Im Autoklaven wurden 23 g (0,135 mol) 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl und 10 g MoS_2 -Katalysator vorgelegt und dann der Druck im Autoklaven mit Wasserstoff auf 120 atm eingestellt. Innerhalb 10 Minuten wurde nun der Autoklav auf die Reaktionstemperatur 320°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 Minuten lang gehalten. Die Temperatur 320°C wurde aus dem Grund gewählt, weil sie gerade in der Mitte des Temperaturintervalls von 280–360°C liegt, in dem sich die Zusammensetzung der Hydrogenolyseprodukte der beiden α -Glykole mit der Hydrieretemperatur nicht ändert. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen des Autoklaven wurde das Reaktionsprodukt aus dem Autoklaven entnommen, die Wasserschicht abgetrennt und die Kohlenwasserstoff-Schicht getrocknet und destilliert, wobei 17,2 g Produkt anfielen. Die Gaschromatographie dieses Produktes erwies die Anwesenheit von vier gesättigten Kohlenwasserstoffen der gleichen Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, die 98% des gewonnenen Produktes ausmachten. Dicyclopentyl, das das gleiche Kohlenstoffgerüst wie das Ausgangsdiol besitzt, entsteht bei der Hydrogenolyse bloß zu nicht ganz einem Viertel. Die übrigen drei im Produkt enthaltenen Kohlenwasserstoffe entstehen durch Strukturisomerisierung. Die prozentuale Zusammensetzung des Produktes und die Strukturen der anwesenden Kohlenwasserstoffe sind aus Schema 1 zu entnehmen. Die Hauptkomponenten sind neben Dicyclopentyl *trans*- und *cis*-Decalin, während Spiro[4,5]decan bloß in einer Menge von 3% entsteht. Alle vier identifizierten und in Schema 1 aufgeführten Kohlenwasserstoffe besitzen einander sehr nahe Elutionszeiten und auch sehr ähnliche Massenspektren, weshalb für ihre Identifizierung drei voneinander unabhängige Methoden angewendet wurden. Gaschromatographisch wurde die Übereinstimmung der Elutionszeiten der beiden Decalinisomeren und des Dicyclopentyls mit den entsprechenden reinen Substanzen an den folgenden drei stationären Phasen verifiziert: an Apiezon L bei 180 und 200°C, an Carbowax 20 M bei 135°C und an Tetrakis-(2-cyanoäthyl)pentaerythrit bei 85 und 100°C. Die Massenspektren der einzelnen Komponenten des Hydrogenolyseproduktes, die nach Durchtritt durch den Gaschromatographen aufgenommen wurden, wurden mit den Spektren der betreffenden reinen Kohlenwasserstoffe verglichen. Mit Ausnahme von Spiro[4,5]decan, dessen authentisches Präparat uns nicht zur Verfügung stand, bestätigen die Massenspektren die auf Grund der Elutionsdaten zuerteilten Strukturen. Die Struktur des Spiro[4,5]decans wurde lediglich auf Grund der Übereinstimmung des gemessenen Massenspektrums mit dem aus der Literatur²¹ entnommenen Spektrum bestimmt. Die Identifizierung des *trans*- und *cis*-Decalins wurde noch durch ein chemisches Verfahren ergänzt. Das Hydrogenolyseprodukt wurde in der Gasphase an Platinkatalysator dehydriert. Mittels der chromatographischen Analyse wurden im Dehydrierungsprodukt Naphthalin (47%), Tetralin (7%), *trans*-Decalin (2%), *cis*-Decalin (Spuren), Dicyclopentyl (37%) und Spiro(4,5)decan (5%) gefunden. Unter den Versuchsbedingungen entsteht Naphthalin lediglich aus Decalin; mittels eines Blindversuches wurde nachgewiesen, daß unter den gegebenen Bedingungen Bildung von Naphthalin aus Dicyclopentyl nicht erfolgt.

Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl

27 g Diol wurden in Gegenwart von 8 g MoS_2 unter den gleichen Bedingungen wie im vorangehenden Fall hydriert, und analog wurde auch das Hydrogenolyseprodukt aufgearbeitet. Es wurde ein aus 20,6 g Kohlenwasserstoffen bestehendes Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung wieder in Schema 1 aufgeführt ist. Dieses Produkt enthält der Gaschromatographie nach vier gesättigte Kohlenwasserstoffe der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, die sich an der unpolaren sowie an den polaren stationären Phasen gut trennen lassen. Zusammen repräsentieren diese vier Kohlenwasserstoffe 90% des Hydrogenolyseproduktes. Den verbliebenen Teil bildet eine Reihe nicht markanter Komponenten, die nicht näher identifiziert wurden. Die Strukturen und Ausbeuten der gebildeten gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in Schema 1 aufgeführt. Zum Unterschied vom vorangehenden

Fall entsteht mit größter Ausbeute Dicyclohexyl, das das gleiche Kohlenstoffgerüst wie das Ausgangsdiol besitzt. Von den durch skelettale Umlagerung gebildeten Kohlenwasserstoffen tritt Cyclohexylcyclopentylmethan in größter Menge auf. Die beiden verbliebenen Kohlenwasserstoffe, Spiro[5,6]dodecan und 1,2-Dicyclopentyläthan, sind nur in einer Menge um je 3% vorhanden. Die genannten Kohlenwasserstoffe wurden in analoger Weise wie die Hydrogenolyseprodukte des 1,1'-Dihydroxycyclopentyls identifiziert. Mittels der Methode des inneren Standards wurden die Elutionszeiten der Kohlenwasserstoffe mit den Elutionszeiten der authentischen Präparate in Kapillarsäulen an Apiezon L bei 200°C, an Carbowax 20 M bei 165°C und an Tetraakis-(2-cyanoäthyl)pentaerythrit bei 100 und 130°C verglichen. Der Vergleich der Massenspektren der identifizierten Kohlenwasserstoffe mit den Spektren der entsprechenden reinen Präparate bestätigte in allen Fällen die aus den chromatographischen Daten ermittelten Strukturen.



SCHEMA 1

DISKUSSION

Der wahrscheinliche Verlauf der Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl und 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl ist in Schema 1 dargestellt, wobei die Bildung der Hauptkomponenten in den Hydrogenolysprodukten durch stärkere Pfeile angedeutet wird. Die Hydrierung der beiden Pinakone wird durch weitgehende Strukturisomerisierung begleitet, so daß das Kohlenstoffgerüst eines erheblichen Teils oder, wie im Fall des 1,1'-Dihydroxydicyclopentyls, sogar des überwiegenden Teils der gebildeten Kohlenwasserstoffe eine andere Struktur besitzt als das Ausgangsdiol. In beiden Fällen entstehen in kleiner Ausbeute auch Spirokohlenwasserstoffe.

Obwohl sich die Strukturen der beiden Ausgangsdiole bloß in der Größe des Cycloalkanringes unterscheiden, ist der Mechanismus der vorherrschenden Nebenreaktion bei der Hydrogenolyse des Dicyclopentylderivats von der Hydrogenolyse des Dicyclohexylanalogen verschieden. Bei der Hydrierung von 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl findet ganz überwiegend Pinakolinumlagerung statt, die über das Spiroketon *II* unter Bildung des Spiraniols *III* verläuft. Dieses sekundäre Carboniumkation wird nur zu einem geringen Teil zu Spiro[4,5]decan (*IV*) hydriert, da überwiegend seine Isomerisierung zum stabileren tertiären Ion mit der *ortho*-kondensierten Struktur *V* verläuft, das nach der Hydrierung mit hoher Ausbeute (72%) die beiden Decaline *VI* liefert. Das Hydrogenolysprodukt enthält bloß zu nicht ganz einem Viertel Dicyclopentyl (*VIII*), das durch Dehydratisierung des Ausgangsdiols und Sättigung der Doppelbindungen entsteht, wobei das Kohlenstoffgerüst erhalten bleibt.

Demgegenüber macht sich bei der Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl die Pinakolinumlagerung nur in sehr begrenztem Ausmaß bemerkbar. Das Hydrogenolysprodukt enthält bloß 3% Spiro[5,6]dodecan (*IV'*), und Bicyclo[5,5,0]dodecan (Hepitalan) wurde in ihm überhaupt nicht gefunden. Die Pinakolinumlagerung von 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl ist energetisch weniger günstig als im vorangehenden Fall, da sie an die Bildung des Spiroketons *II'* mit einem siebengliedrigen Ring gebunden ist. Dies wird durch die wesentlich schwierigere Bildung des Ketons *II'* bei der Dehydratisierung von 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl im Vergleich zur Bildung des analogen Spiroketons *II* bestätigt, das bei der Dehydratisierung des Dicyclopentyl-diols, z.B. durch Behandlung mit Schwefelsäure, ganz glatt entsteht⁸.

Neben Dicyclohexyl (*VIII'*), das bei der Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclohexyl als Hauptprodukt entsteht, enthält das Hydrogenolysprodukt in erheblicher Konzentration auch Cyclohexylcyclopentylmethan (*IX'*) und in kleiner Menge auch Dicyclopentyläthan (*X'*). Ein Kontrollversuch erwies, daß sich unter den Hydrogenolysbedingungen des Diols die Kohlenwasserstoffe *IX'* und *X'* nicht durch Hydroisomerisierung von Dicyclohexyl bilden. Ihre Bildung kann man durch die saure Natur des angewandten Sulfidkatalysators erklären, bei dessen Anwesenheit aus den cyclischen Olefinen Carboniumionen entstehen, bei denen durch eine 1-2 Verschiebung leicht eine Verengung des Sechsrings unter Bildung von Cyclopentan-

derivaten zustande kommt. Zur gleichen Ringverengung kommt es auch z.B. bei der Dehydratisierung von Cyclohexylcyclohexanol, bei der Hüchel und Neunhoeffer²² im Reaktionsprodukt neben Cyclohexylcyclohexen auch Cyclohexylcyclopentylmethan fanden. Eine ähnliche Ringverengung verläuft bei der Hydrogenolyse von 1,1'-Dihydroxydicyclopentyl nicht, denn sie würde die Bildung von viergliedrigen Ringen bedeuten, die infolge der Spannung in energetischer Hinsicht weniger günstig sind.

Die Unterschiede im Verlauf der Nebenreaktionen bei der Hydrogenolyse der beiden untersuchten Dirole sind also im wesentlichen dadurch gegeben, daß bei den mit einer Änderung der Ringgröße verbundenen Umlagerungen beim Dicyclopentyl-derivat die Bildung eines Sechsrings präferiert wird, während beim Dicyclohexyl-derivat umgekehrt eine Ringverengung zu Cyclopentanderivaten günstiger ist als die Ringweiterung zum Siebenring.

Für die Überlassung einer Probe von Spiro[5,6]dodecan danken die Autoren Akademiker B. A. Kazanskij aus dem Institut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften in Moskau, und für die Überlassung einer Probe von trans,trans,cis-1,5,9-Cyclododecatrien den Chemischen Werken Hüls, AG. Ihr Dank gilt gleichfalls Dr. K. Harmon und Frau A. Harmon von der Universität Washington, Seattle, für die Vergleichsspektren (IR- und Massenspektrum) von Heptalan.

LITERATUR

1. Landa S., Weisser O., Mostecký J.: diese Zeitschrift 22, 1006 (1967).
2. Landa S., Weisser O., Lan Gao-Čin, Kaplan E. P., Petrov A. D.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. Nauk* 1959, 1425.
3. Weisser O., Landa S., Hála S., Petrov A. D., Kaplan E. P.: *Neftechim.* 8, 421 (1968).
4. Pavlova K. A., Pantelejeva B. D., Derjagina E. N., Kalečic I. V.: *Kinetika i Kataliz* 6, 493 (1965).
5. Samojlov S. M., Rubinštejn A. M.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Chim. Nauk* 1960, 427.
6. Coonradt H. L., Garwood W. E.: *Ind. Eng. Chem., Process Design Devel.* 3, 38 (1964).
7. Welker J.: *Chem. Tech. (Berlin)* 17, 213 (1965).
8. Kovář J., Hudlický M., Ernest I.: *Preparativní reakce v organické chemii*, Teil VIII, S. 160. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1964.
9. Amemiya T.: *J. Chem. Soc. Japan* 63, 1214 (1942); *Chem. Abstr.* 41, 3756 (1947).
10. Amemiya T.: *J. Chem. Soc. Japan* 65, 573 (1944); *Chem. Abstr.* 41, 3757 (1947).
11. Weisser O.: *Chem. listy* 56, 1222 (1962); *Intern. Chem. Engng.* 3, 388 (1963).
12. Kikuchi M.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 63, 2174 (1960); *Chem. Abstr.* 58, 2473 (1963).
13. Harries C., Wagner H.: *Ann.* 410, 29 (1915).
14. Zelinsky N.: *Ber.* 34, 2799 (1901).
15. Bachmann W. E., Kloetzel M. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2207 (1938).
16. Jelagina N. V., Kazanskij B. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 124, 1053 (1959).
17. Denisenko J. I.: *Ž. Obšč. Chim.* 6, 1263 (1963); *Chem. Zentr.* 1937, I, 4227.
18. Crain D. L., Hartzfeld H. A.: *US Pat.* 3 009 001 (1961).
19. Dauben H. J. jr, Bertelli D. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4659 (1961).
20. Landa S., Weisser O.: diese Zeitschrift 22, 93 (1957).
21. Cornu A., Massot R.: *Compilation of Mass Spectral Data*. Heyden, London 1966.
22. Hüchel W., Neunhoeffer O.: *Ann.* 477, 106 (1930).

Übersetzt von R. Wachs.