

# Dehydrierung der fünf- und sechsgliedrigen Cyclane in Gegenwart von aktivierter Kohle

Von N. I. SCHUIKIN und T. I. NARYSCHKINA

## Inhaltsübersicht

Es werden Versuche beschrieben, in denen gezeigt wird, daß aktivierte Kohle aus Birkenholz geeignet ist, die Dehydrierungsreaktion von Cycloalkanen zu Aromaten katalytisch zu beeinflussen. So beträgt der Umwandlungsgrad von Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan bei 600 °C Dehydrierungstemperatur nahezu 100%. Bei gleicher Temperatur und vermindertem Druck wandeln sich Cyclopentan und Methylcyclopentan in entsprechende Cyclopentadienkohlenwasserstoffe mit einer Ausbeute von 18 bzw. 29% um.

Es ist uns aus einer Reihe von Arbeiten bekannt, daß die aktivierte Kohle eine katalytische Wirksamkeit in verschiedenen Reaktionen besitzt. Man hat z. B. beobachtet, daß unter Einwirkung von aktivierter Kohle die Terpendehydrierung<sup>1)</sup>, die irreversible Katalyse des Cyclohexens<sup>2)</sup>, die Dehydrierung von Alkyldihydrofuranen<sup>3)</sup>, sowie andere chemische Reaktionen verlaufen.

Vor kurzem haben wir gezeigt<sup>4)</sup>, daß unter Einwirkung von aktivierter Kohle verschiedener Sorten, und zwar der Birkenkohle (Körnchengröße 5 bis 6 mm), der aktivierten feinkörnigen Birkenkohle und der Knochenkohle, die fünfgliedrigen Cyclane unter vermindertem Druck und bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C dehydriert werden, wobei entsprechende Cyclopentadienkohlenwasserstoffe entstehen.

In den Fachaussagen sind keine Hinweise auf eine Möglichkeit der Dehydrierung von fünfgliedrigen Cyclanen unter Einwirkung von Aktivkohle vorhanden. Was aber die Beschaffenheit der sechsgliedrigen Cyclane

<sup>1)</sup> G. A. RUDAKOW, N. P. BORISOWA, O. A. JEMELJANOWA, I. G. EROSCHEWSKY, N. F. KOMSCHILOW, A. N. MAKAROWA, N. M. MERLIS u. Z. S. CHOMENKO, Z. angew. Chem. (russ.) **12**, 180 (1949).

<sup>2)</sup> N. D. ZELINSKY, G. I. LEVI, Nachr. Akad. Wiss. (russ.) **1951**, 819.

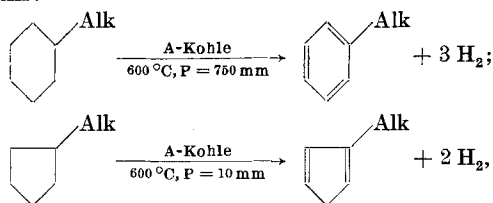
<sup>3)</sup> I. F. BELSKY, N. I. SCHUIKIN, R. A. KARACHANOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) **132**, 585 (1960).

<sup>4)</sup> N. I. SCHUIKIN u. T. I. NARYSCHKINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) **135**, 105 (1960).

betrifft, so haben MOLDAWSKY und seine Mitarbeiter<sup>5)</sup> nachgewiesen, daß das Cyclohexan, wenn es in Kontakt mit der aktivierten Birkenkohle mit einer Volumengeschwindigkeit von 0,14 und bei 533 °C durchgeführt wird, eine Ausbeute von 17% Benzol ergibt. Bei 560 °C beträgt die Ausbeute 56,4%.

Das Obenangeführte, sowie unsere vorherigen Beobachtungen haben uns veranlaßt, die katalytischen Eigenschaften der aktivierten Holzkohle bei der Dehydrierung von fünf- und sechsgliedrigen Cyclanen ausführlicher zu untersuchen.

Wir haben festgestellt, daß bei den fünf- und sechsgliedrigen Cyclanen im Ergebnis der katalytischen Einwirkung von Holzkohle die Dehydrogenisierung mit einem hohen Umwandlungsgrad in entsprechende Produkte vor sich geht. Der Umwandlungsgrad von Cyclohexan und Methylcyclohexan in Benzol und Toluol beträgt bei 600 °C (unter Normaldruck) 97 bzw. 100%. Bei gleicher Temperatur und einem Druck von 10 bis 15 mm wandeln sich Cyclopentan und Methylcyclopentan in entsprechende Cyclopentadienkohlenwasserstoffe mit einer Ausbeute von 18 bzw. 29% um:



wo Alk H oder CH<sub>3</sub>.

Man muß hervorheben, daß Cyclopentan und Methylcyclopentan bei 600 °C und ohne Aktivkohle keine Dehydrierung erfahren haben, während die Produkte der thermischen Umwandlung von Cyclohexan und Methylcyclohexan bei gleicher Temperatur entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe nur in einer Menge von 6% aufgewiesen haben. Ein Vergleich der Umwandlungsgrade bei der thermischen Umwandlung von Cyclanen und in Gegenwart von aktivierter Birkenkohle weist auf eine hohe Wirksamkeit der letztgenannten bei der Dehydrierung von fünf- und sechsgliedrigen Cyclanen hin.

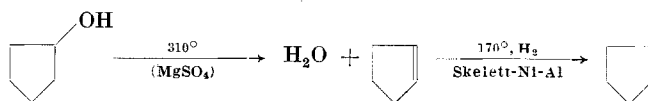
## Beschreibung der Versuche

### Ausgangskohlenwasserstoffe

Das Cyclopentan (Sp. 49,5 °C/754 mm,  $n_D^{20}$  1,4070 und  $d_4^{20}$  0,7459) wurde durch die Hydrierung von Cyclopenten gewonnen, das man seinerseits aus Cyclopentanol durch

<sup>5)</sup> B. L. MOLDAWSKY, F. BESPROSWANNAJA, G. D. KAMUSCHER u. M. W. KOBYSKAJA, J. anorg. allg. Chem. (russ.) 7, 1840 (1937).

dessen Dehydratation über dem wasserfreien Magnesiumsulfat bekommen hatte:



Das Methycyclopentan (Sp.  $72^\circ\text{C}/759$  mm,  $n_D^{21}$  1,4100 und  $d_4^{20}$  0,7492) wurde bei der Isomerisierung von Cyclohexan (Sp.  $80,8^\circ\text{C}/758$  mm,  $n_D^{20}$  1,4262;  $d_4^{20}$  0,7787) durch seine langsame kontinuierliche Destillation über Aluminiumchlorid in einer Säule gewonnen, deren Effektivwert 20 theoretische Böden beträgt.

Das Methycyclohexan hatte einen Siedepunkt von  $101^\circ\text{C}/757$  mm,  $n_D^{20}$  1,4231 und  $d_4^{20}$  0,7698.

Als Katalysator diente die aktivierte Holzkohle, die eine spezifische Oberfläche von  $519\text{ m}^2/\text{g}$  und einen Aschegehalt von  $0,48\%$  besitzt. Bei den Versuchen ohne Aktivkohle füllte man die Glasröhre mit zerkleinertem Quarz. Die Ausgangskohlenwasserstoffe wurden in Portionen von  $10\text{ ml}$  mit einer Volumen-Geschwindigkeit von  $0,3$  bis  $0,1$  zugeführt. Unmittelbar nach den Experimenten untersuchte man durch ein kolorimetrisches Verfahren die Dehydrierungsprodukte von fünfgliedrigen Cyclanen auf den Gehalt von Cyclopentadienkohlenwasserstoffe<sup>6)</sup>. Den Gehalt von aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Cyclohexan- und Methycyclohexankatalysatoren bestimmte man nach ihrer Destillation über Natrium durch ein refraktometrisches Verfahren<sup>7)</sup>.

Die Resultate der Versuche der Dehydrierung von fünf- und sechsgliedrigen Cyclanen in Gegenwart von aktivierter Birkenkohle sind aus der Tabelle 1 zu ersehen.

Die Angaben der Tabelle 1 besagen, daß Cyclopentan und Methycyclopentan in entsprechende Cyclopentadienkohlenwasserstoffe dehydriert werden, deren Gehalt im Katalysat, das im Versuch bei  $600^\circ\text{C}$ , einer Volumengeschwindigkeit des Ausgangskohlenwasserstoffes von  $0,1$  und einem Druck von  $10$  bis  $15$  mm gewonnen wurde,  $18$  bzw  $29\%$  ausmacht. Der Dehydrierungsgrad von Cyclohexan und Methycyclohexan in aromatische Kohlenwasserstoffe erreicht bei gleicher Temperatur, aber unter Normaldruck  $97$  bis  $100\%$ . Die Katalysatausbeute beläuft sich dabei auf  $75,3$  und  $74,8\%$ . Die Cyclohexandehydrierung bei  $500^\circ\text{C}$  und einer Raumgeschwindigkeit von  $0,3$  ergibt ein Katalysat mit einem Benzolgehalt von  $70\%$ . Bei  $600^\circ\text{C}$  und einer dreimal so großen Raumgeschwindigkeit erreicht der Benzolgehalt im Katalysat  $93\%$ .

Aus den Versuchsergebnissen geht auch hervor, daß der Temperaturfaktor auf die Ausbeute an Dehydrierungsprodukten einen bedeutenden Einfluß ausübt. Die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Cyclohexandehydrierung steigert sich bei einer Temperaturerhöhung von  $500^\circ\text{C}$  auf  $600^\circ\text{C}$  um  $21$  bis  $23\%$ , und der Dehydrierungsgrad von Methycyclopentan nimmt mehr als um das  $2,5$ fache zu. Die Zuführungsgeschwindigkeit des Ausgangskohlenwasserstoffes spielt bei der Cyclanendehydrierung eine weniger wichtige Rolle. So wächst z. B. der Benzolgehalt nur von  $93$  auf  $97\%$ , wenn die Raumgeschwindigkeit der Cyclohexanzuführung um das Dreifache (von  $0,3$  auf  $0,1$ ) gesenkt wird. Man muß darauf hinweisen, daß im Cyclohexankatalysat (Siedepunkt  $78$  bis  $80^\circ\text{C}$  unter einem Druck von  $759$  mm,  $n_D^{20}$  1,4979,  $d_4^{20}$  0,8768), das man in den Versuchen bei  $600^\circ\text{C}$  gewonnen hat, durch die Methode der Gasflüssig-Chromatographie außer Benzol nur Ausgangscyclohexan in einer Menge von etwa  $3\%$  aufgefunden wurde. Im Methycyclohexankatalysat (Siedepunkt  $90$  bis  $110^\circ\text{C}$  unter einem Druck von  $752$  mm,

<sup>6)</sup> B. N. AFANASJEW, Betriebslaborat. (russ.) N 12, 1492 (1948).

<sup>7)</sup> N. D. ZELINSKY u. G. S. PAWLOW, J. Russ. Physik.-Chem. Ges (russ.) 58, 1309 (1926); A. A. BALANDIN u. N. I. SCHUIKIN, Acta Physicochimica UdSSR N 2, 203 (1934); J. physik. Chem. (russ.) 5, 707 (1934).

Tabelle 1  
Dehydrierung von fünf- und sechsgliedrigen Cyclanen in Gegenwart von  
Aktivkohle

| Ausgangscyclan    | Katalysator            | Druck<br>in<br>mm<br>QS | Temperatur<br>in °C | Zuführungsge-<br>schwindigkeit<br>in st. <sup>-1</sup> | Katalysataus-<br>beute<br>in % | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> des<br>Katalysats | Dehydrierungs-<br>produkte<br>im Katalysat in % |   |
|-------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|--|--------------------------------|--|---|---|
| Cyclopentan       | Aktivierte Birkenkohle | 10                      | 550                 | 0,1  | 84,0                           | 1,4140   | 14  |   |
| Cyclopentan       |                        | 10                      | 600                 | 0,1  | 81,7                           | 1,4180   | 18  |   |
| Methylcyclopentan |                        | 10                      | 500                 | 0,1  | 90,2                           | 1,4230   | 11  |   |
| Methylcyclopentan |                        | 12                      | 550                 | 0,1  | 89,4                           | 1,4245   | 16  |   |
| Methylcyclopentan |                        | 15                      | 600                 | 0,1  | 84,1                           | 1,4295   | 29  |   |
| Cyclohexan        |                        | 755                     | 500                 | 0,3  | 80,4                           | 1,4723   | 70  |   |
| Cyclohexan        |                        | 754                     | 500                 | 0,1  | 79,9                           | 1,4775   | 76  |   |
| Cyclohexan        |                        | 754                     | 550                 | 0,1  | 79,0                           | 1,4808   | 82  |   |
| Cyclohexan        |                        | 756                     | 600                 | 0,3  | 76,1                           | 1,4940   | 93  |   |
| Cyclohexan        |                        | 754                     | 600                 | 0,1  | 75,3                           | 1,4977   | 97  |   |
| Methylcyclohexan  |                        | 756                     | 500                 | 0,1  | 81,2                           | 1,4518   | 44  |   |
| Methylcyclohexan  |                        | 756                     | 550                 | 0,1  | 74,2                           | 1,4935   | 95  |   |
| Methylcyclohexan  |                        | 756                     | 600                 | 0,1  | 74,8                           | 1,4970   | 100   |   |
| Cyclopentan       |                        | Ohne Katalysator        | 15                  | 600  | 0,1                            | 90,9   | 1,4070  | 0 |
| Methylcyclopentan |                        |                         | 15                  | 600  | 0,1                            | 88,1   | 1,4100  | 0 |
| Cyclohexan        | 758                    |                         | 550                 | 0,1  | 77,9                           | 1,4262   | 0   |   |
| Cyclohexan        | 758                    |                         | 600                 | 0,1  | 74,3                           | 1,4290   | 6   |   |
| Methylcyclohexan  | 750                    |                         | 500                 | 0,1  | 81,2                           | 1,4233   | 0   |   |
| Methylcyclohexan  | 750                    |                         | 550                 | 0,1  | 71,5                           | 1,4242   | 2   |   |
| Methylcyclohexan  | 750                    |                         | 600                 | 0,1  | 70,1                           | 1,4265   | 6   |   |

n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4970; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8728) hingegen hat man neben Toluol bis zu 20% Benzol entdeckt. Diese Ergebnisse zeigen, daß unter den gewählten Bedingungen eine Nebenreaktion der Entmethylierung von Toluol in Benzol vor sich geht. In der Folgezeit werden wir die katalytische Wirkung von Aktivkohle eingehender erforschen.

Die Versuche mit den Cyclanen, zu Vergleichszwecken ohne Katalysator durchgeführt, haben gezeigt, daß bei 600 °C Cyclopentan und Methylcyclopentan keine merkliche Dehydrierung erfahren haben. Cyclohexan, das bei 550 °C durchgesetzt wurde, erfuhr in der Reaktionszone keine Veränderung; das Cyclohexankondensat, in einem Versuch bei 600 °C gewonnen, enthielt jedoch 6% Benzol. Im Methylcyclohexankondensat hingegen hat man bereits in den Versuchen bei 550 °C eine geringe Toluolmenge (etwa 2%) gefunden. In den Versuchen bei 600 °C machte der Toluolgehalt im Kondensat 6% aus.

### Zusammenfassung

1. Wir haben gezeigt, daß die aktivierte Birkenkohle die Eigenschaft besitzt, bei erhöhter Temperatur die Dehydrierung von fünf- und sechsgliedrigen Cyclanen mit einer hohen Ausbeute an Dehydrierungsprodukten zustande zu bringen.

2. Bei 600 °C erreicht der Umwandlungsgrad von Cyclohexan und Methylcyclohexan in aromatische Kohlenwasserstoffe 97 bzw. 100%. Unter diesen Bedingungen und vermindertem Druck wandeln sich Cyclopentan und Methylcyclopentan in entsprechende Cyclopentadienkohlenwasserstoffe um, deren Ausbeute bis zu 29% beträgt.

*Moskau, Zelinsky-Institut für organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1960.