

## Die Selektive Hydrierung von Cyclododecatrien zu Cyclododecen mit Kobaltcarbonylphosphin-Komplekxkatalysator

Akira MISONO und Ikuei OGATA

Technische Fakultät, Institut für Technische Chemie der Universität zu Tokyo, Tokyo, Hongo

(Eingegangen am 17. Juli, 1967)

Als ein Ausgangsstoff der geradekettigen  $C_{12}$ -aliphatischen Verbindungen, z. B. 1, 12-Dodecandicarbonsäure und Laurinlactam für Polyamide, hat Cyclododecen industriell eine große Bedeutung, und über dessen Gewinnung durch die selektive Hydrierung des 1, 5, 9-Cyclododecatriens, das aus Butadien mittels der neuzeitlichen Metallkomplekxkatalysatoren reichlich herstellbar ist,<sup>1)</sup> sind mehrere Patente<sup>2)</sup> angemeldet worden, die alle aber in der Selektivität noch nicht befriedigend sind. Selbst auch die Leistung der Eisen- oder Kobalt-Carbonyl Verbindungen, die sich für die Hydrierung der ungesättigten Fettsäureestern als eine mit guter Selektivität erwiesen haben,<sup>3)</sup> ist zur Hydrierung des Cyclododecatriens an ihrer Selektivität und Stabilität nicht ausreichend. Kürzlich ist jedoch uns eine vollkommen selektive Hydrierung durch die Verwendung einer Kobaltcarbonyl-Tri(*n*-butyl)phosphin-Komplexverbindung gelungen und die dabei erworbenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1. zusammengefaßt.

Unter gereinigtem Stickstoff wurden Katalysator, Lösungsmittel und 1, 5, 9-Cyclododecatrien (Zusammensetzung: *t, t, t*- 88.4%, *c, t, t*- 9.8%, Unbekannter Isomer 1.8%) in einem magnetisch aufrührbaren Edelstahlautoklaven von ca. 18 ml Inhalt (Gesamtinnenvolumen des Druckgefäßes ist ca. 50 ml) eingewogen und mit dem komprimierten Wasserstoff, nötigenfalls auch mit Kohlenmonoxyd in die Reaktion gebracht.

Zur Katalysatorherstellung wurde die Lösung von Triphenylphosphin in Benzol bzw. die Lösung von Tri(*n*-butyl)phosphin in Diäthyläther mit einer Lösung von Dikobaltoctacarbonyl in entsprechendem Lösungsmittel (P/Co Molverhältnis = 2) versetzt und bei Raumtemperatur im Rühren solange gehalten, bis die Gasentwicklung sich endet. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Diäthyläther rein gewaschen. Aus Triphenylphosphin bekommt man ein braunes Pulver und aus Tri(*n*-butyl)phosphin gelbe nadelförmige Kristalle, die beiden in gelöstem Zustand sehr Luft-

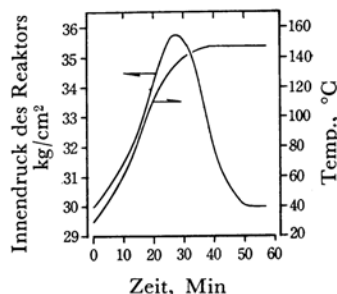


Abb. 1. Ein Beispiel des Reaktionsverlaufs. (Versuch Nr. 17)

empfindlich sind.

Als die stationäre Phase zur gaschromatographischen Analyse der Cyclododecanreihe wurde das 1, 2, 3-Tris( $\beta$ -cyanoäthyl)propan (I) verwendet. Meßbedingungen: 9 Gew.% Verbindung I auf DIASOLID-M von der Korngröße 60–80 'Mesh', Trägergas Helium 30 ml/Min, Säulenlänge 3 m, Innendurchmesser 4 mm, Säuletemperatur 130°C, Einlaßheizung 200°C, Einspritzmenge 0.5–1.0  $\mu$ l.

Die Stabilität des Kobaltcarbonyltriphenylphosphin-Komplekxkatalysators war ziemlich niedrig und deshalb dauerte die Hydrierung bis zum Ende nicht fort. Um dies zu vermeiden, war ein kleiner Kohlenmonoxyd-Partialdruck erforderlich, dabei ist selbstverständlich auch Hydroformylierungsreaktion eingetreten. Jedenfalls wurde aber praktisch kein Cyclododecan erzeugt. Die Aktivität des Kobaltcarbonyl-Tri(*n*-butyl)phosphin-Komplekxkatalysators hat sich als sehr befriedigend erwiesen, und wenn der Dien-Körper nicht mehr vorhanden ist, so hört plötzlich die Wasserstoffaufnahme beinahe auf, wie man dies in Abb. 1. ersehen kann. Überdies befindet sich im Reaktionsprodukte kein schwarzer Niederschlag des metallischen Kobaltes, dessen Bildung bei der Hydrierung mit dem Kobaltcarbonyltriphenylphosphin-Komplekxkatalysator stets erkennbar gewesen war.

Nach der Abdestillation von Lösungsmittel und Cyclododecen aus dem Reaktionsprodukte im Vakuum unter ca. 80°C Badtemperatur bleibt ein kristallisationsfreudiges dunkelrotes Öl zurück, welches noch katalytisch aktiv ist. Im dessen IR-Spektrum findet man eine sehr starke Bande bei 1945  $cm^{-1}$ , welche der durch die stärkere Donatoreigenschaft der Phosphinverbindung als

1) z. B. G. Wilke, *Angew. Chem.*, **75** 10 (1963).

2) Belg. Pat. 634763; Brit. Pat. 1023499; Ger. Pat. 1226568; Neth. Appl. 6412540; Fr. Pat. 1357114, 1438811; U. S. Pat. 3294853, 3303228, 3308177.

3) A. Misono und I. Ogata, *Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.)*, **85**, 748, 753 (1964); *Yu Kagaku (J. Japan Oil Chemist's Soc.)*, **13** 21, 644 (1964); *Ebenda*, **14**, 16 (1965); Diese Bulletin, **37**, 900 (1964).

TABELLE 1. VERSUCHSERGEBNISSE

Versuch Nr.	4	9	22	10	15	17
Autoklavenfüllug, mMol/2 ml Benzol						
1,5,9-Cyclododecatrien	5.6	3.5	5.1	13.2	6.6	5.1
Katalysator						
Co(CO) <sub>n</sub> PPh <sub>3</sub> -Komplex* <sup>1</sup>	0.12	0.035	0.06	—	—	—
Co(CO) <sub>n</sub> P( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub> -Komplex* <sup>2</sup>	—	—	—	0.19	—	0.072
(Co(CO) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	0.088	—
P( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.34	—
Anfangspartialdruck, Kg/cm <sup>2</sup> bei 25°C						
Wasserstoff	29.9	30.2	30.0	30.1	30.1	30.0
Kohlenmonoxyd	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0
Innendruck des Autoklavs, Kg/cm <sup>2</sup>						
bei T <sub>a</sub> * <sup>3</sup>	37.1	37.8	43.5	35.2	36.8	35.8
bei T <sub>e</sub> * <sup>4</sup>	35.0	37.2	35.2	13.8	28.6	30.0
Reaktionstemperatur, °C						
T <sub>a</sub>	ca. 150—160		180		ca. 140	ca. 135
T <sub>e</sub>	180	172	180	160	176	148
Reaktionszeit, Min* <sup>5</sup>	22	15	110	100	20	26
Zusammensetzung der Produkte, %						
V <sub>R</sub> * <sup>6</sup> Name						
0.562 Cyclododecan	0.0	0.0	1.5	1.3	5.7	2.7
0.691 <i>t</i> -Cyclododecen	33.8	13.2	54.7	67.0	63.5	65.3
0.786 <i>c</i> -Cyclododecen	16.7	5.4	23.8	31.7	30.8	32.0
0.856 } Cyclododecadien	23.8	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.910 }						
1.000 <i>ttt</i> -Cyclododecatrien }	21.3	42.7	0.0	0.0	0.0	0.0
1.055 ? }						
1.140 ? }	4.4	8.7	0.0	0.0	0.0	0.0
1.220 <i>ctt</i> -Cyclododecatrien }						
Hydroformylierungsprodukte	0	0	<20	0	0	0

\*<sup>1</sup> berechnet als (Co(CO)<sub>3</sub>P(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*<sup>2</sup> berechnet als (Co(CO)<sub>3</sub>P(*n*-Bu)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*<sup>3</sup> bei der die Wasserstoffaufnahme beginnt.\*<sup>4</sup> bei der die aufhört.\*<sup>5</sup> vom Beginn bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme.\*<sup>6</sup> Retentionsvolumen.

Kohlenmonoxyd nach längeren Wellenlängen verschobenen C=O-Valenzschwingungsbande zuzuordnen ist.

Weitere Aussage über die Struktur dieser öligen Verbindung und über den Reaktionsmechanismus ist vorerst noch vorbehalten.

Der Kobaltcarbonyl-Tri(*n*-butyl)phosphin-Komplektskatalysator ist auch zu der Hydrierung von Dien-Fettsäureester, 1, 3- und 1, 5-Cyclooctadien mit befriedigender Selektivität verwendbar,<sup>4)</sup> in diesen Fälle ist jedoch der Unterschied zwischen den

Hydrierungsgeschwindigkeiten des Monoen- und des Dien-Körpers nicht so groß wie im Fall der obenerwähnten Hydrierung des sterisch schwer zu isomerisierenden Cyclododecatriens, und die Hydrierung des Monoens beginnt gleich nach dem Verschwinden des Dien-Körpers. Man muß deshalb rechtzeitig die Reaktion abstellen um die weitere Hydrierung des Monoens zu vermeiden.

4) A. Misono und I. Ogata, unveröffentlicht