

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Thermische Hochdruckhydrogenolyse von 2-Methylnaphthalin¹

Summary

In the high pressure hydrogenolysis at temperatures from 400 to 460 °C and pressures of up to 150 atm 2-methylnaphthalene is demethylated to naphthalene and hydrogenated to 2- and 6-methyltetralins, with predominant saturation of the unsubstituted aromatic ring.

Hydrocracking of 6-methyltetralin proceeds exclusively by demethylation to tetralin; on the contrary 2-methyltetralin gives α -ring opening of the naphthenic ring and forms *n*-propylbenzene, ethylbenzene, toluene and benzene. Of the two α -ring openings possible the one nearest to the methyl group is preferred at the higher temperatures.

Methylnaphthaline werden bei der thermischen Hochdruckhydrogenolyse zu Methan und Naphthalin gespalten^{2,3}. Über die Hydrierung des einen Ringes zu Methyltetralinen wurde bei diesen Reaktionsbedingungen nicht berichtet. Das ist um so mehr überraschend, als Naphthalin unter den gleichen Reaktionsbedingungen in einem ersten Schritt durch partielle Hydrierung zu Tetralin und dann – nach Öffnung des gesättigten Ringes – zu *n*-Butylbenzol, Äthylbenzol und 1-Methylindan umgesetzt wird⁴.

Bei der eingehenden Untersuchung der thermischen Hochdruckhydrogenolyse von 2-Methylnaphthalin fanden wir, daß die Ringhydrierung zu 2- und 6-Methyltetralinen eine wesentliche Rolle spielt.

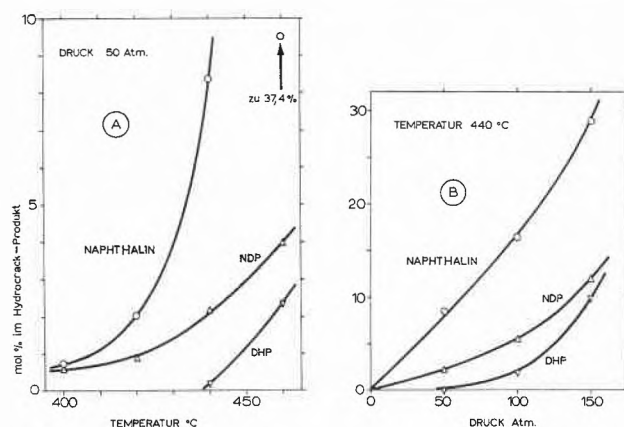


Abb. 1

NDP = Summe der nicht dimethylierten Ringhydrierungsprodukte (Methyltetraline und das daraus gebildete *n*-Propylbenzol, 50 % des Äthylbenzols, Toluol und Benzol)

DHP = Summe der dimethylierten Ringhydrierungsprodukte (Tetralin, *n*-Butylbenzol, 1-Methylindan und 50 % des Äthylbenzols)

Aus Abb. 1 ist das quantitative Verhältnis dieser Kernhydrierungsreaktion zur Demethylierung ersichtlich. Vor allem bei tieferer Temperatur (um 400 °C) spielt die Kernhydrierung zur Demethylierung eine gleichrangige Rolle. Betrachtet man die zwei Gruppen der Kernhydrierungsprodukte, so kann man feststellen, daß demethylierte Kernhydrierungsprodukte in nennenswerter Menge erst oberhalb von 440 °C auftreten. Obzwar bei steigender Temperatur die Demethylierung des 2-Methylnaphthalins zu Naphthalin überwiegt, steigen die nicht demethylierten Kernhydrierungsprodukte weiter auf das Mehrfache an. Einen analogen, aber nicht so extrem starken Effekt auf die Demethylierungsreaktion übt die Druckerhöhung aus (Abb. 1 B).

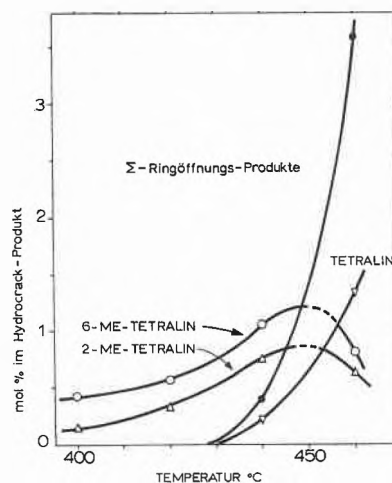


Abb. 2

Aus Abb. 2 können wir entnehmen, daß die zwei aromatischen Ringe in 2-Methylnaphthalin mit unterschiedlicher Geschwindigkeit hydriert werden. Im ganzen Temperaturbereich überwiegt die Hydrierung des nicht substituierten Ringes. Mit steigender Temperatur nimmt der Unterschied ab.

Der weitere Abbau der Methyltetraline kann entweder durch Demethylierung zu Tetralin oder durch Öffnung des Naphthenringes erfolgen. Daraus folgt, daß 6-Methyltetralin zu *m*- und *p*-Methylalkylbenzolen und 2-Methyltetralin zu Monoalkylbenzolen abgebaut wird.

Abb. 3 zeigt, daß nur Monoalkylbenzole und keine Methylalkylbenzole gebildet werden. Nur bei den höchsten Temperaturen (um 460 °C) konnten wir *p*-Xylol in

sehr geringer Konzentration nachweisen. Daraus sieht man, daß der Abbau des 6-Methyltetralins ausschließlich über die Demethylierungsreaktion zu Tetralin erfolgt. Demgegenüber spielt die Öffnung des Naphthenringes beim 2-Methyltetralin auch eine wichtige Rolle. Aus Abb. 3 ist weiterhin zu sehen, daß die Ringöffnungsreaktion des 2-Methyltetralins gegenüber der Ringöffnung des Tetralins stark überwiegt, da die typischen

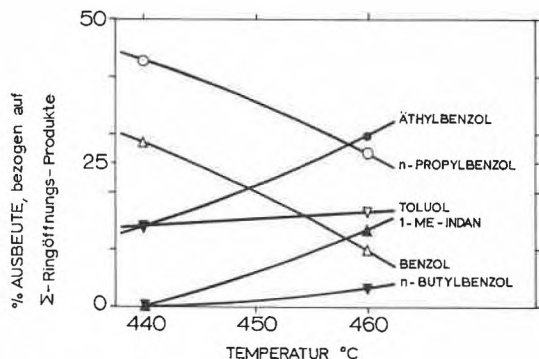


Abb. 3

Abbauprodukte des Tetralins (nämlich *n*-Butylbenzol und 1-Methylindan)⁴ immer in niedriger Ausbeute gefunden werden. Da das Hydrocracken von Tetralin bei 440°C sehr langsam verläuft – wie aus den niedrigen Ausbeuten des 1-Methylindans und *n*-Butylbenzols ersichtlich ist –, nehmen wir an, daß das *n*-Propylbenzol, Äthylbenzol, Toluol und Benzol, die in hohen Ausbeuten entstanden sind, die typischen Abbauprodukte des 2-Methyltetralins darstellen. Neben diesen Alkylbenzolen wurden im Abgas außer Methan auch Äthylen, Äthan, Propylen und Propan nachgewiesen. Aus diesen Daten folgern wir, daß die hydrierende Ringöffnung des 2-Methyltetralins nach folgendem Radikalmechanismus beschrieben werden kann (Abb. 4).

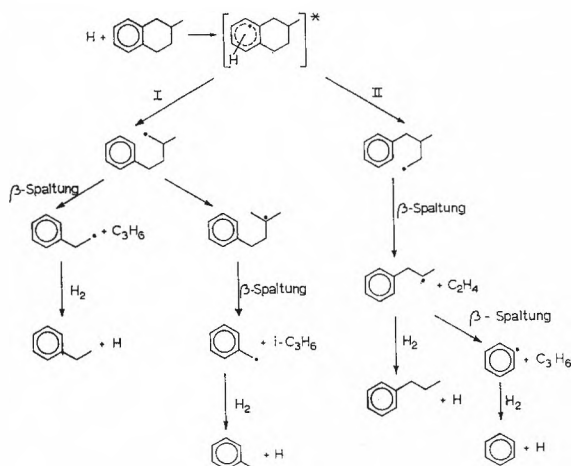


Abb. 4

In Analogie zur Ringöffnung des Tetralins⁴, des Tetrahydrophenanthrens⁵, des Indans⁶ und des Fluorens⁷ verläuft die Reaktion nach dem α -Ringöffnungs-Mechanismus⁴.

Daraus ergeben sich zwei Hauptreaktionswege: erfolgt die Ringöffnung zwischen C¹ und dem aromatischen Ring (Route I), erhalten wir Äthylbenzol und Toluol als Hauptprodukte; öffnet sich der Naphthenring zwischen C⁴ und dem aromatischen Ring (Route II), dann wird *n*-Propylbenzol und Benzol gebildet. Aus dem Verlauf der Ausbeutekurven in Funktion der Temperatur (Abb. 3) folgt, daß die Route I bei höheren Temperaturen bevorzugt wird. Wir nehmen deshalb an, daß die beiden α -Ringöffnungs-Möglichkeiten nicht gleichwertig sind und daß die α -Ringöffnung bei der Methylgruppe mit einer höheren Aktivierungsenergie verläuft.

ERNST OLTAY*, JOHANNES M. L. PENNINGER und PETER G. J. KOOPMAN

Technische Hochschule Twente
Laboratorium für Chemische Technologie
Postbus 217, Enschede (Niederlande)

* Anfragen an den erstgenannten Autor (E.O.) zu richten.

- 1 Thermische Hochdruckhydrogenolysen, 1. Mitteilung. Eingegangen am 3. April 1973.
- 2 J. J. HAL, *J. Soc. Chem. Ind.* 1935 (July 5) 208.
- 3 W. D. BETTS und F. POPPER, *J. Appl. Chem.* 8 (1958) 509.
- 4 J. M. L. PENNINGER und H. W. SLOTBOOM, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 94 (1973) Heft 4.
- 5 J. M. L. PENNINGER und H. W. SLOTBOOM, *Erdöl u. Kohle*, erscheint demnächst.
- 6 E. OLTAY, J. M. L. PENNINGER, H. VAN BOVEN und G. J. ROSKAM, noch nicht publizierte Resultate aus diesem Laboratorium.
- 7 E. OLTAY, J. M. L. PENNINGER und W. A. N. KONTER, erscheint demnächst in *Chem. & Ind.* (London).
- 8 Experimentelle Daten: 0,91-Liter-Autoklav (V 4 A) mit vier Blatt-rührern an der Rührerachse, um einen intensiven Kontakt zwischen dem bei Reaktionstemperatur flüssigen 2-Methylnaphthalin und Wasserstoff zu sichern.

Einwaage: 50 g 2-Methylnaphthalin, Reaktionszeit: 2,5 Stunden, Temperaturkontrolle: Chromel-Alumel-Thermoelement, Temperaturregelung mit maximal $\pm 2^\circ\text{C}$ Innentemperatur-Fluktuation.

Das Abgas und das in Aceton aufgelöste feste Reaktionsprodukt wurden mit Gaschromatographie analysiert (Abgas: 2 m, $\frac{1}{4}$ -Inch-Kolonnen mit Porapak Q, 60 bis 80 mesh, 25°C , He, Wärmeleitfähigkeitszelle; Hydrocrack-Produkt: 4 m, $\frac{1}{4}$ -Inch-Kolonnen mit 20% Apiezon-L auf Chrom. W. A. W., He, 180°C , FID).

Die Produkte wurden durch Vergleich mit den bekannten Substanzen identifiziert.

Preparation and Hydrolysis of Secondary Diasulfones

Preliminary Communication *

Summary

Two secondary α -diazosulfones, 1-tosyl-1-diazo-ethane (I) and 1-tosyl-1-diazo-isobutane (II) have been prepared and characterised. The corresponding alcohols produced by acid hydrolysis are unstable and decompose to aldehyde and *p*-toluene-sulfinic acid; the olefins also formed in the acid hydrolysis of I and II were found to undergo further transformations.

Kinetic experiments have shown that primary deactivated diazoalkanes, for example ethyl diazoacetate¹, α -diazoketones² and 2,2,2-trifluoro-diazo-ethane³, are hydrolysed by an A-2 mechanism, in contrast to their secondary analogues, ethyl α -diazopropionate^{3,4}, secondary diazoketones^{4,5} and 1,1,1-trifluoro-2-diazo-propane³, the hydrolyses of which proceed by an A-S_E2 mechanism. As primary α -diazosulfones conform to this pattern of A-2 type hydrolysis⁶, we were interested to know whether or not secondary α -diazosulfones show an analogous change in hydrolysis mechanism.

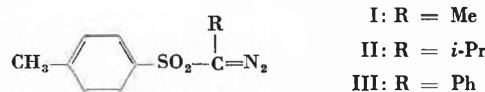
Secondary α -diazosulfones have not been described until now. We have extended the method of preparation of primary α -diazosulfones, i.e. cleavage of N-nitroso-tosyl-urethanes by base⁷, to the synthesis of two secondary analogues.

Ethyl N-(1-tosyl-ethyl)carbamate was prepared in 73% yield by the condensation of *p*-toluene-sulfinic acid, acetaldehyde and ethyl carbamate⁸. Reaction with nitrosyl chloride⁷ yielded 85% of the N-nitroso derivative (m.p. 77 to 79°; ν_{\max} 1750 cm⁻¹), which, on treatment with aqueous potassium hydroxide, gave the rather unstable 1-tosyl-diazoethane (I) in 55% yield [m.p. 52 to 55° (dec.); ν_{\max} 2085, 1320, 1130 cm⁻¹; λ_{\max} = 260 nm (ϵ = 9 200), 430 nm (ϵ = 72); δ = 1,98 (3H, s, CH₃-CN₂-), 2,43 (3H, s, CH₃-Ar), 7,30, 7,68 (4H, q, J = 7 Hz, aromatic H); M⁺: m/e = 210] analysed as its triphenylphosphine adduct (m.p. 162 to 164°).

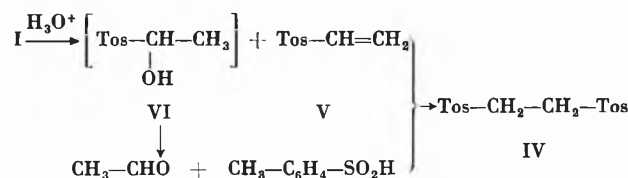
The same reaction sequence was used in the preparation of 1-tosyl-1-diazo-isobutane (II). Although the intermediate urethane was stable (m.p. 120 to 121°; ν_{\max} 3300, 1700 cm⁻¹), its N-nitroso derivative (ν_{\max} 1755 cm⁻¹) could not be isolated without decomposition, and so was cleaved *in situ* by passage through a column of alumina⁷. II was obtained in 16% yield as a thermally unstable liquid (ν_{\max} 2060, 1320, 1130 cm⁻¹; λ_{\max} = 260 nm (ϵ = 9500), 414 nm (ϵ = 84); δ = 1,08 (6H, d, J = 7 Hz, [CH₃]₂CH), 2,40 (3H, s, CH₃-Ar), 2,57 (1H, m, CHMe₂), 7,28, 7,70 (4H, q, J = 7 Hz, aromatic H); M⁺ m/e = 238).

Attempts to prepare 1-phenyl-1-tosyl-diazomethane (III) by the same method were unsuccessful. We obtained it in solution by reaction of phenyl-diazomethane

with tosyl chloride in ether. The instability of this product prevented isolation and further structural investigation.



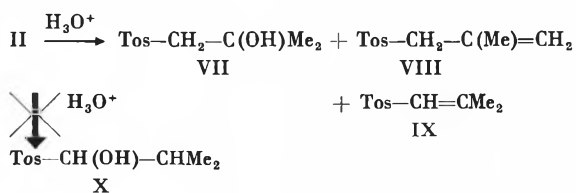
The two secondary α -diazosulfones thus prepared were hydrolysed at 20° in dioxane-water (40:60 v/v) with HClO₄ as catalyst. I yielded, after reaction for 36 hours, acetaldehyde (33%) and 1,2-ditosylethane (IV) (75%; m.p. 199 to 200°, lit.⁹ 200 to 201°). IV was identified by comparison with an authentic sample, prepared by reaction of 1,2-dibromoethane with sodium *p*-toluene-sulfinate. Hydrolysis of I for only 30 minutes furnished, in addition to acetaldehyde (33%), *p*-toluene-sulfinic acid (30%) and *p*-tolyl-vinylsulfone (V) (40%; m.p. 64 to 65°, lit.¹⁰ 64 to 65°), identical to an authentic sample prepared independently¹⁰. There was no evidence of formation of 1,2-ditosylethane, nor of 1-tosyl-1-ethanol (VI), the expected hydrolysis product. The tendency of α -hydroxysulfones to decompose spontaneously in solution into aldehyde and sulfinic acid has already been noted^{11,12}. The ditosylate IV could be formed by addition of the sulfinic acid thus produced, onto the olefin V, derived either directly from the diazonium ion formed by protonation of I, or possibly from the alcohol VI. Such an addition of sulfinic acids onto unsaturated sulfones has been postulated¹¹ (in parallel to the known¹¹ addition of sulfinic acids onto α,β -unsaturated aldehydes and ketones) but not established until now. We found that *p*-toluene-sulfinic acid adds onto *p*-tolyl-vinyl-sulfone V¹⁰, in dioxane-water (40:60 v/v) in the presence of HClO₄, to form IV in 92% yield.



II reacts under the same hydrolysis conditions to yield 1-tosyl-2-methyl-2-propanol (VII) (25%) and a mixture of 1-tosyl-2-methyl-2-propene (VIII) (26%) and 1-tosyl-2-methyl-1-propene (IX) (34%). The olefins so formed were characterised through independent synthesis of VIII, by treatment of 1-chloro-2-methyl-2-propene with sodium *p*-toluenesulfinate in refluxing ethanol for two hours (47%; m.p. 71 to 73°; ν_{\max} 1650 cm⁻¹). Subsequent isomerisation by reflux in piperidine for 4 days gave a 30:70 mixture of IX and VIII, which allowed the spectral analyses of the original hydrolysis products. We found no evidence for the for-

* Received May 15, 1973.

mation of 1-tosyl-2-methyl-1-propanol (X), which would be the first hydrolysis product, nor of its expected decomposition products, isobutyraldehyde and *p*-toluene-sulfonic acid.



¹ W. J. ALBERY and R. P. BELL, *Trans. Farad. Soc.* 57 (1961) 1942.

² H. DAHN and H. GOLD, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 983.

³ H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER, J. LENOIR, G. DIDERICH, and R. MALHERBE, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2065.

⁴ W. J. ALBERY, A. N. CAMPELL-CRAWFORD and K. S. HOBBS, *J. C. S. Perkin II* (1972) 2180.

⁵ H. DAHN and M. BALLENEGGER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2317.

⁶ B. ZWANENBURG, J. B. F. N. ENGBERTS and J. STRATING, *Tetrahedron Letters* 547 (1964); J. B. F. N. ENGBERTS and B. ZWANENBURG, *Tetrahedron* 24 (1968) 1737; J. B. F. N. ENGBERTS, G. ZUIDEMA, B. ZWANENBURG, and J. STRATING, *Rec. Trav. Chim.* 88 (1969) 641.

⁷ J. STRATING and A. M. VAN LEUSEN, *Rec. Trav. Chim.* 81 (1962) 966.

⁸ J. B. F. N. ENGBERTS and J. STRATING, *Rec. Trav. Chim.* 84 (1966) 942.

⁹ R. OTTO, *J. Prakt. Chem.* 30 (1885) 321.

¹⁰ L. I. SMITH and H. R. DAVIS JR., *J. Org. Chem.* 15 (1950) 824.

¹¹ E. P. KOHLER and M. REIMER, *Amer. Chem. J.* 31 (1904) 163.

¹² H. BREDERECK and E. BÄDER, *Chem. Ber.* 87 (1954) 129.

The financial support of this research by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung is gratefully acknowledged.

B. MICHEL, J. F. MCGARRITY and H. DAHN

Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne