

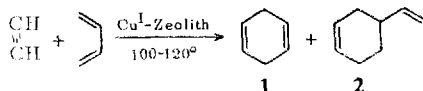
Hans Reimlinger, Ulrich Krüerke und Ernest de Ruiter

## Notiz über die Synthese von 1-Vinyl-cyclohexen-(3) und Cyclohexadien-(1,4) durch zeolith-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel, Belgien

(Eingegangen am 9. Februar 1970)

Eine kürzlich publizierte Bemerkung<sup>1)</sup> über das Fehlen einer direkten Synthese von Cyclohexadien-(1,4) (**1**) veranlaßt uns mitzuteilen, daß **1** aus Acetylen und Butadien im Kontakt mit Kupfer(I)-Zeolithen unter milden Bedingungen hergestellt werden kann<sup>2)</sup>.



Wir beobachteten zunächst einen katalytischen Einfluß auf die Oligomerisierung des Butadiens: Der synthetische Zeolith-Typ Y<sup>3)</sup>, dessen Natrium-Ionen zu etwa 25% gegen Cu<sup>I</sup>-Ionen ausgetauscht worden waren (s. Versuchsteil), katalysierte wenig oberhalb Raumtemperatur die Bildung von 1-Vinyl-cyclohexen-(3) (**2**). Bei 100° ließ sich mit 3 g Cu<sup>I</sup>-Y (verdünnt mit Quarzsand) bei einem Durchgang von 4,5 l Butadien pro Stde. praktisch quantitativer Umsatz zu **2** erzielen, wobei die Aktivität des Katalysators innerhalb 8 Stdn. nicht abnahm.

Bei Versuchen zur Synthese von **1** erhielten wir die besten Ergebnisse mit synthetischen Zeolithen des Typs X<sup>3)</sup>, in die Cu<sup>I</sup>-Ionen durch Austausch oder durch Reduktion<sup>4)</sup> von Cu<sup>II</sup>-X mit Kohlenmonoxid bei 300° eingeführt worden waren (s. Versuchsteil). In der Gasphase am verdünnten Zeolith-Bett oder im Autoklaven mit dem in Toluol suspendierten Zeolith entstanden **1** und **2** bei 100° in wechselnden Mengenverhältnissen, die stark von den sonstigen Reaktionsbedingungen und der Art der Katalysator-Herstellung abhingen. Die Bildung von **2** wurde aber vollständig unterdrückt, wenn man das Butadien-Acetylen-Gemisch (Molverhältnis 2:1) in eine Suspension von Cu<sup>I</sup>-X in n-Octan einleitete, langsam zum Sieden erhitzte und das entstandene **1** zusammen mit dem Lösungsmittel abdestillierte. Die Reaktion ließ sich kontinuierlich gestalten und ergab mit 7 g Katalysator in 10 Stdn. 8,5 g reines **1**.

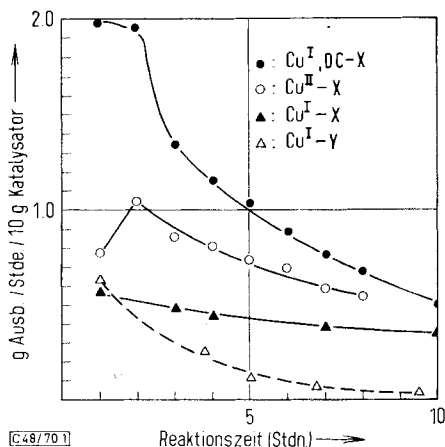
Die relativ geringe Ausbeute an **1** ist zwei Faktoren zuzuschreiben: a) Geringe Konzentration an Cu<sup>I</sup>-Ionen (4–9 Gew.-%) im Zeolith, von denen zudem nur ein Teil auf zugänglichen Gitterplätzen sitzt, und b) schnelle Vergiftung des Katalysators. Die Abbild. zeigt, daß die Umsätze pro Stde. mit der Zeit geringer werden. Der Abfall der Aktivität weist auf eine Vergiftung des Katalysators durch das Reaktionsprodukt **1** hin. Tatsächlich polymerisieren in n-Octan bei 100–120° in 3 Stdn. von 15 g **1** 90% unter dem Einfluß von 3 g frischem Cu<sup>I</sup>-X.

<sup>1)</sup> H.-D. Scharf und G. Zoche, Chem. Ber. 102, 2478 (1969).

<sup>2)</sup> Union Carbide Corporation (Erf. H. K. Reimlinger, E. H. de Ruiter und U. K. Krüerke), Amer. Pat. 3 444 253 (1969), C. A. 71, 38 433 (1969).

<sup>3)</sup> Produkte der Linde Division der Union Carbide Corporation; vgl. D. W. Breck und E. M. Flanigen, Synthesis and Properties of Union Carbide Zeolites L, X and Y, Proc. Conf. Molecular Sieves 1967, S. 47, Ed. Soc. Chem. Ind., London 1968.

<sup>4)</sup> Durch Reduktion hergestellte Zeolithe besitzen die höchste Konzentration an Cu<sup>I</sup>-Ionen und enthalten eine etwa gleiche Anzahl dekokationisierter Gitterplätze; daher die Bezeichnung Cu<sup>I</sup>DC-X.



Bildung von Cyclohexadien-(1,4) (**1**) pro Stde. aus Butadien und Acetylen (2:1 Mol) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit an verschiedenen Kupfer-Zeolithen bei 100–120° in n-Octan

Cu<sup>I</sup>-Zeolith des Typs Y ist als Katalysator ungeeignet, da er noch größere Polymerisationsaktivität besitzt und selbst bei kleinen Anfangsumsätzen schnell blockiert wird<sup>5)</sup>.

Die katalytische Wirksamkeit eines Cu<sup>II</sup>-Zeoliths vom Typ X beruht auf einer anfänglichen Reduktion von Cu<sup>II</sup>- zu Cu<sup>I</sup>-Ionen durch Butadien und Acetylen, die eine Induktionsperiode in der Bildung von **1** hervorruft. Durch Adsorptionsmessungen an Cu<sup>II</sup>-X und Messung der ESR-Intensität des Cu<sup>II</sup>-Ions wurde bewiesen, daß bei 110° alle niederen Alkine und Olefine mit Ausnahme des Äthylens zeolithische Cu<sup>II</sup>-Ionen reduzieren.

Die Bildung von **1** und **2** an Kupfer(I)-Zeolithen stellt einen der wenigen Fälle<sup>6)</sup> dar, bei denen ein Katalysator in Reaktionen vom Diels-Alder-Typ direkt die Mehrfachbindungen der Komponenten beeinflusst und nicht auf dem Wege über funktionelle Gruppen<sup>7)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

### Ausgangsprodukte für Katalysatoren

Synthetische Zeolithe X und Y besitzen gleiche Struktur, unterscheiden sich jedoch im Si/Al-Verhältnis des Aluminosilikat-Anions und damit im Gehalt an Na-Ionen. Analysen ergaben für die Einheitszellen folgende, abgerundete Zusammensetzungen: Na-X: Na<sub>77</sub>[Si<sub>107</sub>Al<sub>85</sub>O<sub>384</sub>] (Kationenmangel bis zu 10%), Na-Y: Na<sub>57</sub>[Si<sub>135</sub>Al<sub>57</sub>O<sub>384</sub>] (kein oder geringfügiger Kationenmangel). Beide Zeolith-Typen können nach den gleichen Verfahren in Cu-ausgetauschte Zeolithe übergeführt werden<sup>8)</sup>.

Cu<sup>I</sup>DC-X-Zeolith aus Na-X-Zeolith durch Ionenaustausch mit Cu<sup>II</sup>-Acetat und Reduktion mit CO: Die Aufschlammung von 90 g Na-X-Zeolith in 250 ccm Wasser wurde mit verd.

<sup>5)</sup> Zur Polymerisation und Isomerisierung von Olefinen an X- und Y-Zeolithen vgl. P. B. Venuto und P. S. Landis, *Organic Catalysis over Crystalline Aluminosilicates in Advances in Catalysis* **18**, 259 (1968).

<sup>6)</sup> T. Bota, C. Bucur, I. Drimus, L. Stanescu und D. Sandulescu, *Rev. Chim. [Bucaresti]* **12**, 503 (1961), C. A. **56**, 5848 (1962); A. Carbonaro, A. Greco und G. Dall'Asta, *J. org. Chemistry* **33**, 3948 (1968).

<sup>7)</sup> Vgl. J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 16 (1967), und die dort zitierte Literatur.

<sup>8)</sup> Vgl. *Union Carbide Corporation* (Erf. U. K. Krüerke), Amer. Pat.-Anmeldung Nr. 669290 v. 20. 9. 1967, Copper(I)zeolites.

Schwefelsäure neutralisiert und 560 ccm einer 0.36 *m* Lösung von *Kupfer(II)-acetat* zugefügt. Man rührte 1 Stde. bei 20°, filtrierte, wusch den hellblauen Zeolith mehrmals mit dest. Wasser und trocknete bei 100° in Luft. Die Analyse ergab einen Cu-Gehalt von 7.9%, einer Elementarzellen-Zusammensetzung von etwa  $\text{Na}_{37}\text{Cu}^{\text{II}}_{21}[\text{Si}_{105}\text{Al}_{85}\text{O}_{384}]$  entsprechend.

Zur *Dehydratisierung* wurde das Produkt in einem mit Schlißverbindung ausgestatteten Pyrex-Rohr i. Vak. 4 Stdn. auf 300° erhitzt (Verfärbung nach Grün) und danach bei 260° in einem langsamen *Kohlenmonoxid*-Strom während 5 Stdn. reduziert und in *Kohlenmonoxid* abgekühlt. Der fast weiße *Cu<sup>I</sup>-X-Zeolith* wurde unter trockenem Stickstoff aufbewahrt. (In feuchter Luft langsame Rückoxydation.) Die Vollständigkeit der Reduktion wurde durch ESR kontrolliert (kein Signal von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ). Die unveränderte Röntgen-Diffraktion zeigte die Erhaltung der Kristallstruktur und die Abwesenheit von metallischem Kupfer an.

*Cu<sup>I</sup>-Y-Zeolith durch Ionenaustausch mit CuI in fl. NH<sub>3</sub>*: Auf 41 g *dehydratisierten Na-Y-Zeolith* kondensierte man Ammoniak in einem Reaktionsgefäß, dessen Boden aus einer weiten Glasfritte bestand, durch die kontinuierlich Stickstoff strömte. Danach wurde eine gesättigte Lösung von 25 g *Kupfer(I)-jodid* in 175 ccm fl. Ammoniak zugetropft, 1 Stde. bei Siedetemp. des Ammoniaks erwärmt und durch leichten Unterdruck unterhalb der Fritte filtriert. Diese Operation wurde mit 25 g *Kupfer(I)-jodid* wiederholt, danach bei 20° im Stickstoffstrom während mehrerer Stdn. weitgehend das Ammoniak verdampft und i. Vak. auf 150° (2 Stdn.) und 300° (5 Stdn.) erhitzt. Die Analyse ergab 6.6% Kupfer, einer Elementarzellen-Zusammensetzung von etwa  $\text{Na}_{43}\text{Cu}^{\text{I}}_{14}[\text{Si}_{135}\text{Al}_{57}\text{O}_{384}]$  entsprechend. Die unveränderte Röntgen-Diffraktion zeigte die Erhaltung der Kristallstruktur und ein ESR-Signal die Anwesenheit geringer Mengen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen an.

*Cyclohexadien-(1.4) (1)*: In einen Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und absteigendem Kühler wurden unter Stickstoff 7 g *Cu<sup>I</sup>DC-X-Zeolith* und 100 ccm *n-Octan* eingebracht, Stickstoff durch einen Strom (4.5 l/Stde.) *Acetylen/Butadien* (Vol.-Verhältnis 1:2) verdrängt und unter Rühren erwärmt, wobei sich der Zeolith gelb färbte. Die Destillate (Sdp. 117–120°) wurden stündlich gewogen und der Gehalt an **1** gaschromatographisch bestimmt. Abdestilliertes *n-Octan* wurde kontinuierlich ersetzt aus einem am Gaseinleitungsrohr befindlichen Tropftrichter. Die auf 10 g Katalysator umgerechneten Stundenausb. sind der Abbild. zu entnehmen. Nach 10 Stdn. vereinigte man die Fraktionen und trennte **1** durch Destillation ab. 8.5 g, Sdp. 86–87°,  $n_D^{20}$  1.4727 (Lit.<sup>11</sup>): Sdp. 86°,  $n_D^{20}$  1.4731. Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit authent. Muster.

*1-Vinyl-cyclohexen-(3) (2)*: Durch ein 15 cm langes Katalysatorbett aus 3 g *Cu<sup>I</sup>-Y-Zeolith* und 60 g Seesand in einem Pyrex-Rohr von 2 cm Durchmesser leitete man bei 100° 4 l *Butadien* während 1 Stde. und kondensierte die austretenden Gase in einer Kühlfalle bei 0°. Das Kondensat wurde destilliert. 9.5 g **2** (~95%), Sdp. 126–127° (Lit.<sup>9</sup>): 126–127°. Identifizierung durch IR-Vergleich mit authent. Muster. Bei Raumtemp. und gleicher Strömungsgeschwindigkeit konnte **2** nach ca. 20 Min. in der Kühlfalle nachgewiesen werden. Die optimale Arbeitstemp. liegt bei ca. 100°.

<sup>9)</sup> Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 1. Erg. Werk, IV. Auflage, Bd. V, S. 63, Springer Verlag 1930.