

Kurzmitteilung / Short Communication

Mikrowellen-induzierte Reaktionen organischer Substrate im Hohlraum von Zeolithen

Junes Ipaktschi* und Matthias Brück

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 2. April 1990

Key Words: Zeolite / Microwave irradiation / Claisen rearrangement / Dehydrogenation / Dehydration

Microwave-Induced Reactions of Organic Substrates in the Cage of Zeolites

Microwave irradiation of compounds **1**, **7**, **15**, **19**, **23**, and **24** adsorbed on Y zeolites has been studied. The reaction rate of the corresponding rearrangement, dehydrogenation and de-

hydration is dramatically enhanced as compared with reactions under thermal conditions.

Die Entwicklung von Verfahren zur Katalyse chemischer Reaktionen durch Adsorption an der Oberfläche und in Hohlräumen anorganischer Materialien wie z. B. Zeolithen und Tonmineralien wird viel Aufmerksamkeit gewidmet¹⁾. Man kann generell feststellen, daß Reaktionen an einem festen Trägermaterial zwar unter viel mildereren Bedingungen ablaufen als in homogener Phase, in vielen Fällen aber trotzdem noch eine Reaktionstemperatur von 200 bis 400°C notwendig ist²⁾. Nachteilig ist dabei auch der schlechte Austausch von thermischer Energie bei den Reaktionen auf einem festen Trägermaterial im Vergleich zu einer homogenen Reaktionsführung. Dieses ungünstige Verhalten läßt sich in vielen Fällen durch den Einbau von katalytisch wirksamen Zentren an der Oberfläche des Trägermaterials und dadurch bedingte niedrigere Reaktionstemperaturen vermeiden^{1,3)}.

Prinzipiell läßt sich aber auch der schlechte Austausch von thermischer Energie umgehen, wenn man die für die Reaktion nötige Energie durch Einstrahlen mit UV-Licht⁴⁾ oder Mikrowellen direkt dem Substrat zuführt.

Gelingt es, durch die Mikrowellen-Einstrahlung ein Molekül im Zeolith-Käfig oder auf einem anderen Trägermaterial anzuregen, so dürfte sich dies durch eine viel kürzere Reaktionszeit, bessere Produktausbeute bzw. Selektivität und einen eventuell wirtschaftlicheren Energieverbrauch bemerkbar machen.

Durch die Entwicklung von neuen Mikrowellen-Reaktoren⁵⁾ sowie regelbarer Mikrowellen-Quellen hat diese Art von elektromagnetischer Strahlung in letzter Zeit immer breitere Anwendung bei chemischen Reaktionen gefunden⁶⁾.

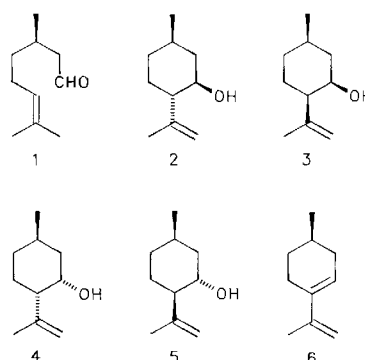
Wenig beachtet ist dabei die Möglichkeit der Anregung von organischen Substraten, die zuvor an anorganischen Festkörpern adsorbiert wurden⁷⁾.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Wechselwirkung von Gastmolekülen im Hohlraum von Zeolithen⁸⁾ untersuchten wir den Einfluß von Mikrowellen. Hier berichten wir über unsere Ergebnisse bei durch Mikrowellen-Bestrahlungen ausgelösten Reaktionen an einigen ausgesuchten Beispielen.

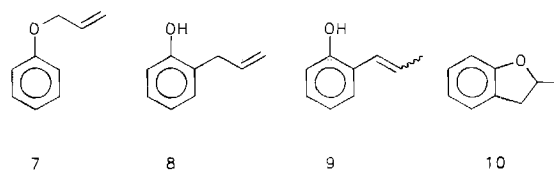
Adsorbiert man Citronellal (**1**) an aktivierten Y-Zeolith und bestrahlt anschließend in einem handelsüblichen Mikrowellengerät (500 W, 2,45 GHz) für 3 Minuten, so erhält man die isomeren, cyclischen Alkohole **2** und **3** mit 89% bzw. 6% Ausbeute und einem

Gesamtumsatz der Reaktion von 95%. Daneben entstehen ca. 5% des dehydratisierten Folgeprodukts **6**.

Führt man die gleiche Reaktion unter thermischen Bedingungen (30 h, 180°C) durch, so erhält man in einer wenig selektiv ablaufenden Reaktion die Produkte **2–5** im Verhältnis von 60:5:20:15⁹⁾. Der Vorteil der Mikrowellen-Bestrahlung wird noch deutlicher, wenn man dies mit dem Ergebnis der thermischen Behandlung der am Zeolith adsorbierten Substanz vergleicht. Erhitzt man die beladene Zeolith-Probe auf 140°C, so lassen sich nach 5 h bei einem Umsatz von 85% 50% **2**, 22% **3** und 4.5% **5** nachweisen. Erst nach 21 h bei der gleichen Temperatur erreicht man 98% Umsatz mit 60% **2**, 17% **3** sowie 8% **5**.

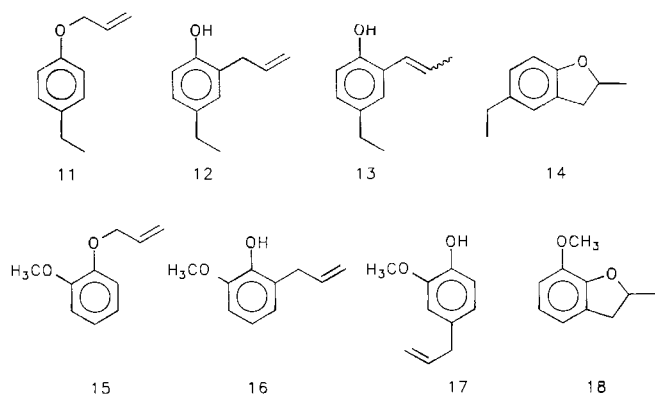


Wird Allylphenylether (**7**) im Zeolith-Käfig adsorbiert und anschließend 4.5 min bei 500 W bestrahlt, so erhält man bei einem Umsatz von 95% 45% **8**, 10% **9** und 23% **10**. Offensichtlich konkurriert hier eine durch die Acidität des Zeolith bedingte anschlie-



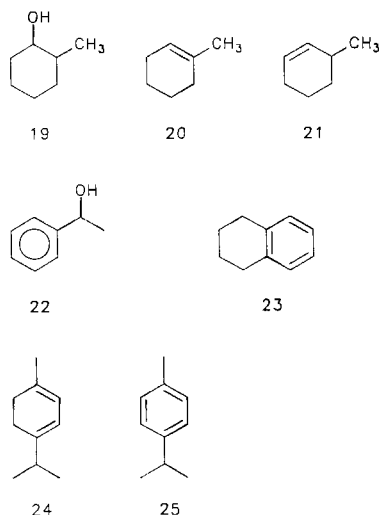
Bende säurekatalysierte Isomerisierung bzw. Cyclisierung mit der Claisen-Umlagerung.

Ähnliche Ergebnisse erhielten wir auch bei der Mikrowellen-Bestrahlung von Allyl(4-ethylphenyl)ether (**11**) und Allylguajacolether (**15**). **11** isomerisiert bei einem Umsatz von 95% nach 4.5 Minuten zu 53% **12**. Daneben entstehen 5% **13** und 16% Benzofuran-Derivat **14**. Analog läßt sich **15** durch 5min. Bestrahlung bei 90proz. Umsatz zu 45% in **16**, 15% in **17** und 20% in **18** überführen.



Erwartungsgemäß eignet sich diese Methode gut zur Dehydratisierung. So läßt sich Cyclohexanol beispielsweise durch Adsorption an Zeolith und eine anschließende Mikrowellen-Bestrahlung (6 min) mit 55% Umsatz und einer Selektivität von 35% zu Cyclohexen umsetzen; die thermische Reaktion an Kieselgel-Kontakt erfordert dagegen Temperaturen von über 300°C¹⁰. 2-Methylcyclohexanol (**19**) läßt sich durch 7min. Mikrowellen-Bestrahlung zu 22% in **20** und 10% in **21** umwandeln. Auf ähnliche Weise wird auch das im Halcon-Verfahren¹¹) in größeren Mengen anfallende 1-Phenylethanol (**22**) zu Styrol dehydratisiert (5 min; Umsatz 75%).

Dotiert man Zeolith mit oxidierenden Reaktionszentren, so sind auch Oxidations-Reaktionen möglich. Aus Tetralin (**23**) erhält man so durch Adsorption an „oxidierendem“ Zeolith (Na-Y und 30% CuO) und anschließender 8min. Mikrowellen-Bestrahlung bei ca. 65proz. Umsatz 60% Naphthalin. Thermische Behandlung einer solchen Probe zeigt nach 21 h bei 160°C keinen Umsatz. Reines CuO läßt sich aufgrund seiner zu starken Mikrowellen-Absorption¹²) nicht als Trägermaterial verwenden. Ein Austausch der Na⁺-Ionen im Zeolith gegen Cu²⁺-Ionen (Cu-Gehalt 4.9%) zeigt eine deutlich geringere dehydrierende Wirkung.



Auch Terpinen (**24**) läßt sich mit einem Gemisch von Na-Y-Zeolith und CuO leicht dehydrieren (5 min; $\geq 95\%$ Umsatz; 70% **25**); als Nebenprodukt fällt Toluol (10%) an.

Diese Resultate demonstrieren eine beträchtliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, induziert durch die Bestrahlung mit Mikrowellen. Allerdings, bedingt durch die Acidität von Zeolith selbst, konnten in manchen Fällen die Folgereaktionen nicht unterdrückt werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung und Herrn Direktor Dr. Martin Pape, BASF Aktiengesellschaft, für die freundliche Spende von Zeolith.

Experimenteller Teil

Mikrowellen-Quelle: Zur Bestrahlung mit Mikrowellen wurde ein im Handel erhältliches Gerät der Firma AEG des Typs FX 112 Z verwendet. Dieses besitzt eine Leistung von max. 500 W bei einer Sendefrequenz von 2.45 GHz (Magnetron). Die Homogenität des Feldes innerhalb des Arbeitsraumes wird durch Rotation des Senders gewährleistet.

Allgemeine Vorschrift zur Vorbereitung der Proben: Pulverförmiger Na-Y-Zeolith wurde bei 0.05 Torr innerhalb 2 h auf 350°C erhitzt und die Temperatur für weitere 7 h aufrecht erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Zeolith unter einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Cu²⁺-Y-Zeolith wurde entsprechend einer Literatur-Vorschrift vorbereitet⁸).

Zum Beladen der Probe wurden 4 g aktivierter Zeolith in 50 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt, unter Rühren mit 500 mg des Substrats versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Bestrahlt wurde in einem aus Duran-Glas gefertigten Schlenkrohr unter einer Argon-Atmosphäre.

Nach dem Abkühlen wurde 1 ml konz. HCl zugesetzt und mit 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Identifiziert wurden die Produkte anhand von Vergleichen mit authentischen Proben.

CAS-Registry-Nummern

1: 106-23-0 / **2:** 59905-53-2 / **3:** 21290-09-5 / **7:** 1746-13-0 / **8:** 1745-81-9 / **9:** 6380-21-8 / **10:** 1746-11-8 / **11:** 100058-34-2 / **12:** 58621-34-4 / **13:** 127256-91-1 / **14:** 58621-46-8 / **15:** 4125-43-3 / **16:** 579-60-2 / **17:** 97-53-0 / **18:** 3345-11-7 / **20:** 591-49-1 / **21:** 591-48-0 / **22:** 98-85-1 / **23:** 119-64-2 / **24:** 99-86-5 / **25:** 99-87-6 / Cyclohexanol: 108-93-0 / Cyclohexen: 110-83-8 / 2-Methylcyclohexanol: 583-59-5 / Styrol: 100-42-5 / Naphthalin: 91-20-3

¹) J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1673; J. K. Thoas, C. R. Theocharis in *Modern Synthetic Methods*, Bd. 5 (R. Scheffold, Hrsg.), S. 249, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1989; D. W. Breck, *Zeolite and Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley, New York, 1974; A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, London, Sydney, Toronto 1988.

²) W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 226.

³) B. H. Han, D. G. Jang, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1181; J. Cabral, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 7237; A. Cornelis, P. Laszlo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 202.

⁴) V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 1097; V. Ramamurthy, D. R. Corbin, C. V. Kumar, N. J. Turro, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 47; N. J. Turro, Z. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 3761; L. Persaud, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7309.

⁵) E. Stinson in *Chem. Eng. News.* **68** (3) (1990) 33.

- ⁶⁾ R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. La-berge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 279; R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetisch, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4945; R. N. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 17.
- ⁷⁾ A. B. Alloum, B. Labiad, D. Villemin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 386.
- ⁸⁾ J. Ipaktschi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 496.
- ⁹⁾ K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **50** (1967) 153.
- ¹⁰⁾ P. D. Bartlett, C. M. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 2683.
- ¹¹⁾ W. Swodenk, H. Waldmann, *Chem. Unserer Zeit* **12** (1978) 65.
- ¹²⁾ D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 829.

[118/90]