



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 13/615
C 07 C 5/13



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

622 002

⑳① Gesuchsnummer:	8311/76	㉔③ Inhaber:	Idemitsu Kosan Company Limited, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
㉔② Anmeldungsdatum:	29.06.1976		
㉔③ Priorität(en):	18.07.1975 JP 50-87223	㉔⑤ Erfinder:	Kosaku Honna, Kimitsu-gun/Chiba-ken (JP) Nobuaki Shimizu, Fukuoka-shi/Fukuoka-ken (JP) Konomu Kurisaki, Kimitsu-gun/Chiba-ken (JP)
㉔④ Patent erteilt:	13.03.1981		
㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht:	13.03.1981	㉔⑦ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Niederalkyladamantanen.**

⑤⑦ Niederalkyladamantane werden erhalten, indem man Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan oder ein niederes Alkylderivat davon und Wasserstoff in Anwesenheit eines H-Y-Typ Zeoliths oder eines Zeoliths, der mit mindestens einer Art von Metallionen aus der Gruppe Erdalkalimetalle und Metalle der Seltenen Erden ionenaustauscht wurde, als Katalysator umsetzt.

Die so erhaltenen Niederalkyladamantane können für die Herstellung synthetischer Schmiermittel, Additiven für Schmiermittel, Ausgangsmaterialien für Monomere, Arzneimittel und für Zwischenprodukte für organische Synthesen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Niederalkyladamantanen, dadurch gekennzeichnet, dass man Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-dodecan oder ein niederes Alkylderivat davon und Wasserstoff in Anwesenheit eines H-Y-Typ Zeoliths oder eines Zeoliths, der mit mindestens einer Art von Metallionen aus der Gruppe Erdalkalimetalle und Metalle der Seltenen Erden ionenaustauscht wurde, als Katalysator umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Katalysator verwendet wird, der zusätzlich mindestens eine andere Art von Übergangsmetallen als die Metalle der Seltenen Erden enthält.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium sind.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, dass die Metalle der Seltenen Erden Lantan, Cer und Ytterbium sind.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalle Niob und Yttrium sind.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalle Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Rhenium, Kupfer und Rhodium sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich Germanium enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter einem Wasserstoffgasstrom durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter einem Strom eines Gasgemisches durchgeführt wird, das Wasserstoff und Chlorwasserstoff enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Niederalkyladamantanen durch Umsetzen von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan und Wasserstoff in Anwesenheit eines spezifischen Katalysators.

Erfindungsgemäss werden Niederalkyladamantane in hoher Ausbeute aus Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan hergestellt, welche unter Verwendung von petrochemischen Materialien wie Dicyclopentadien hergestellt werden.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung des tricyclischen Adamantan-Grundgerüsts werden tricyclische Verbindungen wie Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, Phenanthren usw. hydriert und dann isomerisiert. Beispielsweise ist ein Verfahren bekannt, bei dem zur Herstellung von 1,3-Dimethyladamantan Perhydroacenaphthen verwendet wird, welches durch vollständige Hydrierung von Acenaphthen erhalten wird. Bei diesem Verfahren sind jedoch die Kosten für das Ausgangsmaterial, das Acenaphthen, in der Regel sehr hoch. Dieses wird üblicherweise durch Destillation von Kohleteer erhalten und ausserdem steht es nur in begrenzten Mengen zur Verfügung. Die vollständige Hydrierung von Acenaphthen erfordert im allgemeinen drastische Bedingungen, und diese verursachen viele Schwierigkeiten bei der tatsächlichen Durchführung des Verfahrens.

Kürzlich wurde ein Verfahren zur Herstellung von Alkyldadamantan (C₁₂H₂₀) unter Verwendung von tetracyclischen Verbindungen als Ausgangsmaterial in Anwesenheit von AlBr₃ oder einem Schlamm aus AlBr₃ vorgeschlagen. Die Reaktionsausbeute bei diesem Verfahren ist jedoch im allgemeinen sehr niedrig, und dieses Verfahren ist für die praktische Anwendung ungeeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Niederalkyladamantanen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan oder ein niederes Alkylderivat davon und Wasserstoff in Anwesenheit eines H-Y-Typ Zeoliths oder eines Zeoliths, der

mit mindestens einer Art von Metallionen aus der Gruppe Erdalkalimetalle und Metalle der Seltenen Erden ionenaustauscht wurde, als Katalysator umsetzt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird die Umsetzung von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan und Wasserstoff in Anwesenheit eines H-Y-Typ Zeoliths oder eines Zeoliths durchgeführt.

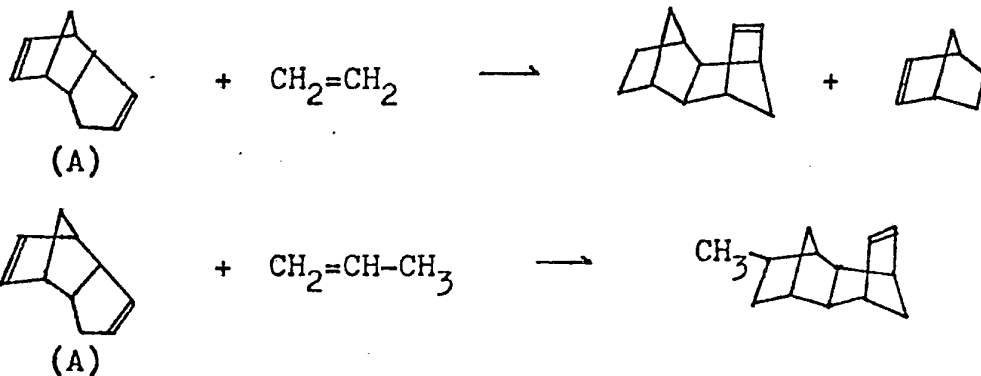
Das erfindungsgemässe Verfahren kann auf wirtschaftliche Weise bzw. in hoher Ausbeute durch Umsetzung von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan und Wasserstoff in Anwesenheit eines spezifischen Katalysators durchgeführt werden.

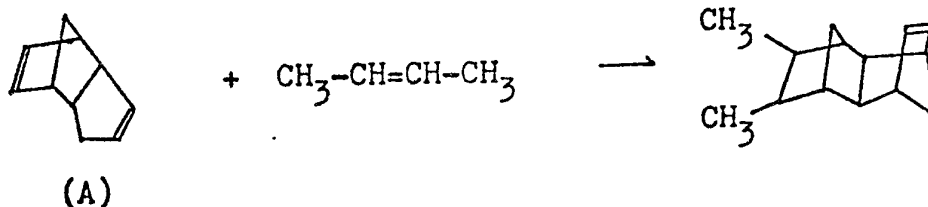
Dicyclopentadien, das zurzeit aus Erdöldestillaten im Überschuss vorhanden ist, kann als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan verwendet werden. Es wird somit ein vorzugsweise für die Praxis geeignetes Verfahren zur Herstellung von Niederalkyladamantanen geschaffen, wenn Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan als Ausgangsmaterial des Verfahrens verwendet wird.

Es wurde gefunden, dass Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan in Alkyldadamantane mit guter Ausbeute durch Hydrierung und Isomerisierung in Anwesenheit eines spezifischen Katalysators überführt werden können.

Als Tetracyclododecane werden Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan und seine niedrigen (z. B. C₁-C₄) Alkylderivate (die im folgenden als «Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane» bezeichnet werden) als Ausgangsmaterialien bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet.

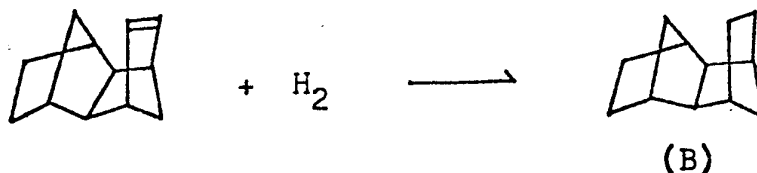
Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane können aus Dicyclopentadien, wie im folgenden gezeigt wird, erhalten werden. Das heisst, Dicyclopentadien und ein Olefin können gemäss der Diels-Alder-Reaktion unter Erwärmen unter Bildung von Tetracyclododecan und seinen Derivaten umgesetzt werden. Ein Beispiel dieser Umsetzung wird im folgenden aufgeführt, wobei (A) Dicyclopentadien bedeutet.





Dann können Tetracyclododecane und seine so erhaltenen Derivate unter Bildung des Ausgangsmaterials für das erfindungsgemäße Verfahren, nämlich der Tetracyclo-

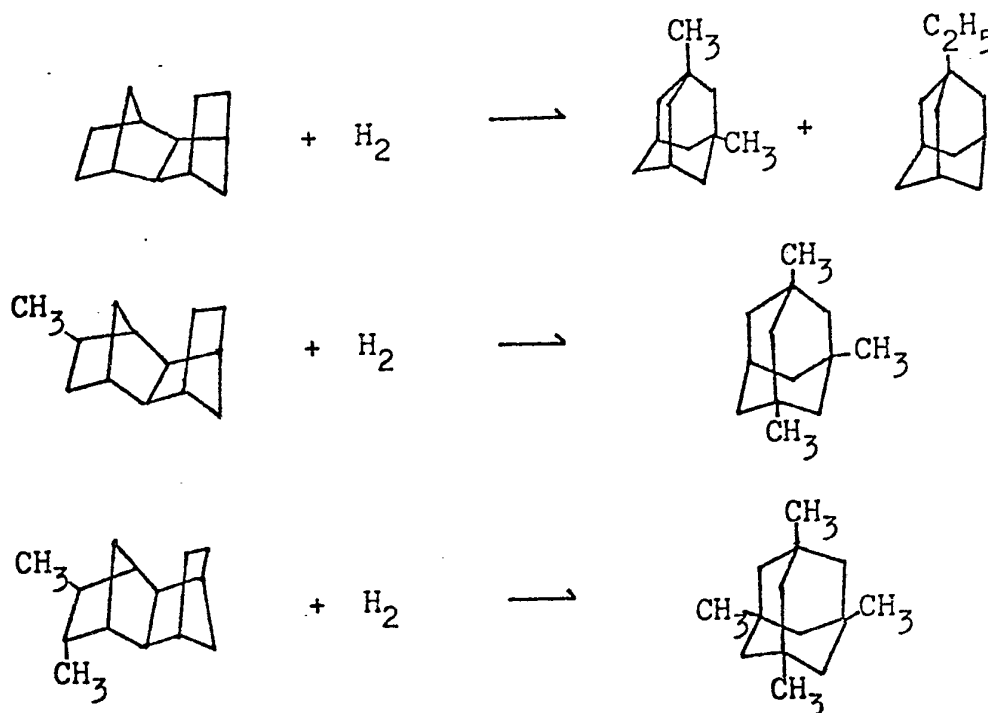
10 [6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}]dodecane, hydriert werden. Ein Beispiel für diese Hydrierung wird im folgenden gezeigt, wobei (B) Tetracyclo[6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}]dodecan bedeutet.



Bei der vorliegenden Erfindung werden die, wie oben beschrieben, erhaltenen Tetracyclo[6.2.1.1^{3.6}.0^{2.7}]dodecane mit Wasserstoff in Anwesenheit eines spezifischen Katalysators umgesetzt, und dann erfolgen die Hydrierung und die Umlage-

55 rung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen so, dass Niederalkyladamantane gebildet werden.

Ein typisches Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren ist die folgende Reaktionssequenz:



Wie oben beschrieben, werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator verwendet (1) ein H-Y-Typ-Zeolith oder (2) Zeolith, der mit einem oder mehreren als 55 zwei Metallionen aus der Gruppe Erdalkalimetalle und Seltene Erdenmetalle ionenausgetauscht wurde (der im folgenden als «ionenausgetauschter Zeolith» bezeichnet wird), oder (3) ein Gemisch aus (1) und (2). Der H-Y-Typ Zeolith ist nicht notwendigerweise ein spezifischer Typ, sondern im Handel erhältliche Produkte können für diesen Zweck verwendet werden, und er kann ebenfalls aus einem NH₄-Y-Typ Zeolith durch Calciniierung hergestellt werden. Der obige, ionenausgetauschte Zeolith ist andererseits vorzugsweise ein Produkt der X-, Y-Typ Zeolith usw., worin kationische Stellen wie Na⁺, K⁺ 60 und NH₄⁺ durch Erdalkalimetalle wie Ca, Mg usw. oder Metalle der Seltenen Erden wie La, Ce, Nd, Yb usw. oder Übergangsmetalle wie z. B. Y ionenausgetauscht wurden. Dieser

Katalysator kann durch Einführung von Ionen dieser Metalle, nämlich der Erdalkalimetalle oder der Metalle der Seltenen Erden, in Form einer wässrigen Lösung der Metallsalze und durch anschliessendes Trocknen und Calciniieren hergestellt werden. Es ist im allgemeinen erforderlich, dass die obigen Metalle nicht von dem Zeolith «getragen» werden, sondern dass sie mit kationischen Stellen des Zeoliths ionenausgetauscht wurden. Bei der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt Zeolith verwendet, von dem beispielsweise 30 bis 100%, bevorzugt 50 bis 90%, der kationischen Stellen wie Na⁺, K⁺, NH₄⁺ usw. durch Erdalkalimetalle oder Metalle der Seltenen Erden ionenausgetauscht sind.

Bevorzugte Katalysatoren, die bei der vorliegenden Erfindung zusätzlich zu den oben beschriebenen Beispielen verwendet werden, sind H-Y-Typ Zeolith oder ionenausgetauschter Zeolith, die weiterhin ein oder mehr als zwei Übergangsme-

talle aus der Gruppe Eisen, Kobalt, Nickel, Platin, Rhenium, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium, Molybdän, Wolfram, Silber usw. enthalten. Vorzugsweise enthält der Katalysator zusätzlich noch Germanium. Solche, die Platin, Rhenium oder Metalle der Eisen-Gruppe wie Eisen, Nickel und Kobalt enthalten, sind besonders bevorzugt. Beispielsweise können die Gesamtgehalte an Platin und Rhenium 0,1 bis 5%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, betragen und das Atomverhältnis von Platin zu Rhenium kann 19:1 bis 1,3 betragen. Im allgemeinen ist es bevorzugt, dass Platin oder eine Platinverbindung in einer Menge unter 1% vorhanden ist. Bei Metallen der Eisengruppe ist es bevorzugt, dass sie in einer Menge von 0,1 bis 10%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, vorhanden ist. Germanium kann in einer Menge unter 0,1% vorhanden sein, so dass eine Zersetzung des Katalysators vermieden wird. Diese Übergangsmetalle besitzen üblicherweise Dehydrierungs-Hydrierungs-Eigenschaften.

Zur Einführung der Metalle in den Zeolith kann man nicht nur Ionenaustauschverfahren, sondern ebenfalls Imprägnierungsverfahren verwenden. Beispielsweise kann man die in den japanischen Patentanmeldungen 84 869/1973, 21 986/1974 und 56 154/1974 beschriebenen Verfahren verwenden.

Die Katalysatoren können durch Erhitzen bei 350 bis 570°C in einem Strom aus Inertgas aktiviert werden. Die Form der Katalysatoren kann irgendeine beliebige Form sein; sie können als Pulver oder als Teilchen vorliegen.

Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in einem diskontinuierlichen System ist es bevorzugt, die Ausgangsmaterialien, die Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecane, in einen abgedichteten Behälter wie einen Autoklav in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 5:1, bezogen auf den obenerwähnten Katalysator, einzuleiten. Wenn das Verhältnis unter 0,5 liegt, ist es im allgemeinen schwierig zu rühren, und es findet eine Zersetzung durch Hydrierung statt. Wenn andererseits das Verhältnis über 5 liegt, ist es in der Regel schwierig, dass die Umsetzung abläuft und die gebildeten Niederalkyladamantane zu 1,3-Dimethyladamantan zu isomerisieren.

Für die Umsetzung sollten vorzugsweise die folgenden Bedingungen verwendet werden: ein Reaktionsdruck von 5 bis 50 kg/cm² durch Einleitung von H₂-Gas, eine Reaktionstemperatur von 200 bis 350°C und eine Reaktionszeit von 0,5 bis 7 Stunden. Wenn der Druck über 50 kg/cm² liegt, findet normalerweise eine Hydrierungszersetzung statt. Wenn der Druck unter 5 kg/cm² liegt, findet die Hydrierung üblicherweise kaum statt und der Katalysator wird für die Isomerisierung zu dem Adamantan-Grundgerüst inaktiviert. Wenn die Reaktionstemperatur unter 200°C liegt, läuft die Umsetzung in der Regel schwierig ab, und insbesondere ist die Isomerisierung zu 1,3-Dimethyladamantan schwierig durchzuführen. Eine Temperatur über 350°C ist normalerweise nicht bevorzugt, da dadurch eine Hydrierungszersetzung ablaufen kann. Wenn die Reaktionszeit über 7 Stunden liegt, findet eine Zersetzung des Produktes statt und die Ausbeute nimmt in der Regel ab. Eine Reaktionszeit unter 0,5 Stunden ist nicht bevorzugt, da dann die Isomerisierung des Produktes zu 1,3-Dimethyladamantan üblicherweise unvollständig ist. Es ist weiterhin bevorzugt, Chlorwasserstoffgas zusammen mit Wasserstoffgas in das Reaktionsgefäß zur Verbesserung der Selektivität der Reaktion einzuführen. In diesem Fall beträgt die Menge an Chlorwas-

serstoffgas bevorzugt 2 bis 20 Mol%, bezogen auf die Menge an Wasserstoffgas.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur in einem diskontinuierlichen System, sondern ebenfalls in einem kontinuierlichen System durchgeführt werden.

Für die Herstellung des Ausgangsmaterials können billige petrochemische Materialien wie z. B. Dicyclopentadien verwendet werden. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von Niederalkyladamantanen mit vorzugsweise hoher Ausbeute wird somit ein industriell wirtschaftliches Verfahren geschaffen.

Die so erhaltenen Niederalkyladamantane können für die Herstellung synthetischer Schmiermittel, Additiven für Schmiermittel, Ausgangsmaterialien für Monomere, Arzneimittel und für Zwischenprodukte für organische Synthesen verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

(1) Herstellung des Katalysators

NH₄-Y-Typ Zeolith (SK-41, Union Carbide Co., Ltd.), enthaltend 9,6 Gew. % (NH₄)₂, 2,4 Gew. % Na₂O, 65 Gew. % SiO₂ und 23 Gew. % Al₂O₃, wird 10 Minuten bei 250°C in einem Luftstrom calciniert und dann 1,5 Stunden bei 400°C in einem Strom aus Wasserstoffgas reduziert.

(2) Umsetzung

In einen 100-ml-Autoklav gibt man 2,0 g des wie oben hergestellten Zeoliths und 2,0 g Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan sehr schnell ein und nach der Evakuierung wird Chlorwasserstoffgas bis zu 1,5 kg/cm² eingeleitet. Anschliessend wird Wasserstoffgas bis zu einem Gesamtdruck von 30 kg/cm² eingeleitet. Die Umsetzung wird 4 Stunden bei 250°C unter Rühren durchgeführt. Nach der Umsetzung wird n-Tridecan zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Der Katalysator (Zeolith) und die Reaktionslösung werden dann durch Filtration getrennt. Die Reaktionslösung wird unter Verwendung von p-Cymol als Innenstandard durch Gaschromatographie analysiert. Die Umwandlungsausbeute von Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan, die Selektivität von 1,3-Dimethyladamantan, die Ausbeute an 1,3-Dimethyladamantan, die Selektivität an 1-Äthyladamantan und die Ausbeute an 1-Äthyladamantan betragen 21,5, 9,3, 2,0, 15,2 bzw. 3,3%.

Beispiel 2

(1) Herstellung des Katalysators

10 g NH₄-Y-Typ Zeolith (SK-41, Union Carbide Co. Ltd.) werden zu je 1 l wässriger Lösung aus 0,02n Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, La(NO₃)₃ · 6H₂O oder Ce(NO₃)₃ · 6H₂O gegeben und dann wird 10 Stunden bei 80°C unter Rühren der Ionenaustausch durchgeführt. Diese Lösungen werden anschliessend bei Zimmertemperatur filtriert. Die so erhaltenen Kuchen werden mit 1 l reinem Wasser gewaschen. Das obige Verfahren wird zweimal wiederholt, anschliessend wird 10 Minuten bei 250°C in einem Luftstrom getrocknet und schliesslich wird 1,5 Stunden bei 400°C in einem Wasserstoffgasstrom reduziert.

(2) Umsetzung

Die Umsetzung wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (2) beschrieben durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die oben beschriebenen ausgetauschten Zeolithe als Katalysator verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Katalysator Metall für den Ionen- austausch	Rate des Ionen- austauschs (%)	Umwandlung des Ausgangs- materials (%)	1,3-Dimethyladamantan		1-Äthyladamantan	
			Selektivität (%)	Ausbeute (%)	Selektivität (%)	Ausbeute (%)
Ca	70	25,1	12,6	3,2	16,3	4,1
Mg	70	20,3	7,0	1,4	9,8	2,0
La	55	32,9	10,0	3,3	15,8	5,2
Ce	55	32,4	9,1	2,9	14,4	4,7

Beispiel 3

(1) Herstellung des Katalysators

Zu 100 g NH_4 -Y-Typ Zeolith (SK-41, Union Carbide Co. Ltd.) giesst man 300 ml einer wässrigen Lösung, die 7,74 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält, und vermischt gut. Das Verdampfen, die Calcinierung und die Reduktion erfolgen wie in Beispiel 1 (1) beschrieben.

(2) Umsetzung

Die Umsetzung wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (2) beschrieben durchgeführt, mit der Ausnahme, dass der oben beschriebene Zeolith als Katalysator verwendet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

Tabelle II

Art und Menge des vom Katalysator getragenen Metalls	Umwandlung des Ausgangsmaterials (%)	1,3-Dimethyladamantan		1-Äthyladamantan	
		Selektivität (%)	Ausbeute (%)	Selektivität (%)	Ausbeute (%)
Ni (3 Gew. %)	22,3	8,3	1,9	11,9	2,7
Co (3 Gew. %)	24,5	12,1	3,0	18,3	4,5

Beispiel 4

(1) Herstellung des Katalysators

Zu 100 g Y-Typ Zeolith, der wie in Beispiel 2 (1) beschrieben ionenaustauscht wurde, giesst man 300 ml einer wässrigen Lösung, die 77,4 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält, und vermischt gut. Dann werden 2076 cm^3 einer wässrigen Lösung Pt (H_2PtCl_6 , $1,930 \times 10^{-3}$ Mol/l), 374 cm^3 einer wässrigen Lösung aus $\text{Re}(\text{NH}_4\text{ReO}_4$, $3,727 \times 10^{-3}$ Mol/l) und 1,85 cm^3 einer wässrigen Lösung

aus Ge (GeCl_4 , 1 g/100 cm^3 CCl_4) zugegeben, falls erforderlich. Das Verdampfen, Calcinieren und die Reduktion erfolgen auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (1) beschrieben.

(2) Umsetzung

Die Umsetzung erfolgt auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (2) beschrieben, ausgenommen, dass der oben beschriebene Zeolith als Katalysator verwendet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Nr.	Katalysator Metall für den Ionen-austausch und Rate des Ionen-austauschs (%)	Art und Menge des vom Katalysator getragenen Metalls (Gew. %)	Umwand- lung des Ausgangs- materials (%)	1,3-Dimethyladamantan		1-Äthyladamantan	
				Selektivität (%)	Ausbeute (%)	Selektivität (%)	Ausbeute (%)
1	La(55)	Ni(3)	29,6	12,2	3,7	17,1	5,1
2	La(55)	Co(3)	35,7	14,3	5,1	19,6	7,0
3	—	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	92,0	25,6	23,5	20,3	18,7
4	Ca(70)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	100	25,0	25,0	4,2	4,2
5	Mg(70)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	75,0	5,7	4,3	12,7	9,5
6	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	100	49,3	49,3	15,4	15,4
7	Ce(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	100	29,4	29,4	5,1	5,1
8	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	100	54,5	54,5	12,5	12,5
9	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25), Ge(0,001)	100	52,7	52,7	10,0	10,0
10*	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	100	10,8	10,8	die anderen Produkte sind Hydrierungs- zersetzungsprodukte 26,7 20,9	
11**	—	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	78,4	14,3	11,2		

* Es wird kein Chlorwasserstoffgas eingeführt ** Reaktionszeit: 2 Stunden

Beispiel 5

(1) Herstellung des Katalysators

Die gleiche Behandlung, wie sie in Beispiel 4 (1) angegeben wird, wird mit einem NH₄-Y-Typ Zeolith (SK-41, Union Carbide Co. Ltd.) oder einem Na-Y-Typ Zeolith (SK-40, Union Carbide Co. Ltd.), der 13,0 Gew. % Na₂O, 63,5 Gew. % SiO₂ und 23,5 Gew. % Al₂O₃ enthält, durchgeführt.

(2) Reaktion

In einen 100-ml-Autoklav gibt man schnell 2,0 g Kataly-

sator und die angegebenen Mengen an Tetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan. Dann wird evakuiert, Chlorwasserstoffgas wird eingeleitet und Wasserstoffgas wird bis zu dem vorgeschriebenen Druck eingeleitet. Die Reaktion wird dann bei den angegebenen Temperatur- und Zeitbedingungen durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion werden die Produkte auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (2) beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

Tabelle IV

Art des Zeoliths	Katalysator Metall für den Ionenaustausch (%)	Art und Menge des auf dem Katalysator getragenen Metalls (Gew. %)	Ausgangsmaterial Katalysator	Druck (kg/cm ²)		Temp. (°C)	Zeit (h)	Umwandlung des Ausgangsmaterials (%)	1,3-Dimethyladamantan Selektivität Ausbeute (%)		1-Äthyladamantan Selektivität Ausbeute (%)	
				Gesamt-	Partial-							
				druck	druck von HCl							
Na-Y	La(55), Ca(40)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	2	15	1	250	2	49,1	2,4	1,2	7,5	3,7
Na-Y	La(55), Ca(40)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	1	15	1	250	2	70,1	4,0	2,8	11,3	7,9
Na-Y	La(55), Ca(40)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	1	15	1	250	4	100	15,8	15,8	21,9	21,9
Na-Y	La(55), Ca(40)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	1	15	1	250	6	100	27,1	27,1	33,4	33,4
NH ₄ -Y	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	1	15	1	250	4	100	14,9	14,9	20,3	20,3
NH ₄ -Y	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	1	15	1	300	4	100	28,0	28,0	0,6	0,6
NH ₄ -Y	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	2	15	1	300	4	100	41,9	41,9	19,3	19,3
NH ₄ -Y	La(55)	Ni(3), Pt(0,75), Re(0,25)	1	40	1	250	4	100	47,7	47,7	18,2	18,2

Vergleichsbeispiel 1

Die Umsetzung wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (2) beschrieben durchgeführt, mit der Ausnahme, dass als Katalysator ein Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Katalysator für FCC (SiO₂:Al₂O₃ = 87:13, ausgedrückt durch das Gewicht), der Ni, Pt und Re trägt, verwendet wird.

Man stellt fest, dass die Ausgangsmaterialien nicht reagieren.

Vergleichsbeispiel 2

Durch langsame Zugabe von AlBr₃ zu einer CS₂-Lösung aus Äthylbromid unter Kühlen auf 0°C wird ein Schlammkatalysator aus AlBr₃ hergestellt und dann wird auf Zimmertemperatur (20°C) erwärmt. Die doppelte Menge (bezogen auf die Menge an Katalysator) Ausgangsmaterial, Tetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan, wird allmählich unter Rühren während 20 Stunden zugegeben. Die Reaktionsprodukte werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 (2) beschrieben analysiert. Man stellt fest, dass die Umwandlungsausbeute 15% beträgt, aber 1-Äthyladamantan und 1,3-Dimethyladamantan werden überhaupt nicht festgestellt.

Beispiele 6 bis 13

(1) Herstellung des Katalysators

Nach dem Eintauchverfahren werden zu einem La-Y(H)-Typ-Zeolith (SK-500, Union Carbide Co. Ltd.) Platin, Rhenium und Nickel in Mengen von 0,75%, 0,25% bzw. 3% zugegeben. Nach dem Trocknen wird der Katalysator unter Luft bei einer Temperatur von 400°C während 3 Stunden calciniert.

(2) Umsetzung

In ein Reaktionsgefäß mit einem Innendurchmesser von 25,6 mm gibt man 29 g (40 cm³) des Katalysators. Dann wird 2 Stunden bei einer Temperatur von 400°C in einem Wasser-gasstrom (Strömungsrate: 400 cm³/min) reduziert. Nach dem Abkühlen auf eine vorbestimmte Reaktionstemperatur wird Tetracyclo-[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan in einer vorbestimmten Rate eingeleitet. Nachdem der Katalysator gleichmäßig mit der Ausgangslösung beschichtet ist, wird das Druckkontrollventil auf einen vorbestimmten Druck eingestellt. Die Reaktion wird dann begonnen, indem man den Wasserstoffgasstrom ändert, indem man einen Strom aus einer Gasmischung verwendet, die

Wasserstoff und Chlorwasserstoff enthält (die Konzentration an Chlorwasserstoff beträgt 5,3% oder 2,2%). Die Strömungsrate wird so kontrolliert, dass ein Molverhältnis von Tetracyclo[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]dodecan zu dem Gasgemisch von 4 : 1 vorhanden ist. Die Umsetzung wird länger als 16 Stunden durch-

geführt. Die Reaktionslösung wird durch Gaschromatographie unter Verwendung von p-Camol als Innenstandard analysiert. Die Ergebnisse bei stationärem Zustand sind in Tabelle V aufgeführt.

Tabelle V

Beispiel	Temp. (° C)	Druck (kg/cm ²)	Konz. d. HCl (%)	LHSV (h ⁻¹)	Umwandlungs- rate (%)	Selektivität* von C ₁₂ Ad. (%)	Selektivität** von DMA (%)
6	220	30	5,36	0,21	57	62,5	39
7	240	30	5,36	0,21	62	37,5	26
8	220	20	5,36	0,21	44	57	34
9	200	30	5,36	0,21	45	73	36
10	220	30	2,2	0,21	76	60	32
11	200	30	2,2	0,21	47,5	64	29
12	220	30	2,2	0,44	46	62,5	36
13	200	35	2,2	0,20	62	55	32,5

* = C₁₂Ad bedeutet C₁₂-Alkyladamantan, das Isomer von 1,3-dimethyladamantan; berechnet aus dem Peak der Verbindung in der Gaschromatographie ausschliesslich der Peaks der anderen Zwischenprodukte.

** = DMA bedeutet 1,3-Dimethyladamantan.