



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149621 B**

**DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN**

(21) Patentansøgning nr.: **3270/71**

(51) Int.Cl.⁴: **B 01 J 23/04
C 07 C 13/42**

(22) Indleveringsdag: **02 jul 1971**

(41) Alm. tilgængelig: **03 jan 1972**

(44) Fremlagt: **18 aug 1986**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **02 jul 1970 JP 58522/70** **18 aug 1970 JP 72643/70** **05 jun 1971 JP 39701/71**

(71) Ansøger: ***SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED; Osaka-fu, JP.**

(72) Opfinder: **Tsuneyuki *Nagase; JP, Gofu *Suzukamo; JP, Masami *Fukao; JP, Kenichi *Nishio; JP.**

(74) Fuldmægtig: **Th. Ostenfeld Patentbureau A/S**

(54) **Alkalisk katalysator samt fremgangsmåde til
dens fremstilling og anvendelse**

DK 149621 B

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt alkalisk katalysator samt fremgangsmåde til dens fremstilling og anvendelse. Nærmere betegnet angår den foreliggende opfindelse en hidtil ukendt katalysator tilvejebragt ved behandling af aluminiumoxid med et alkalimetallhydroxid og et alkalimetal, en fremgangsmåde til fremstilling heraf samt anvendelse af katalysatoren til isomerisering af alkenylsubstituerede bicykliske forbindelser til fremstilling af de tilsvarende alkylidensubstituerede forbindelser.

Til reaktioner, som katalyseres af baser, anvendes sædvanligvis som katalysatorbaser alkalimetaller og basiske alkalimetalforbindelser (f.eks. alkalimetalhydrider, alkalimetalamider, alkalimetalhydroxider eller alkylalkalimetaller). I tilfælde af alkalimetaller kan deres katalytiske aktivitet ofte kun udfoldes i ekstremt findelt form. For at opnå en sådan findelt form er alkalimetaller blevet dispergeret på bærematerialer med et stort overfladeareal, såsom aluminiumoxid, silicagel, aktivt carbon og natriumcarbonat. De således opnåede katalysatorer (herefter betegnet som "dispersionskatalysatorer") er højaktive ved forskellige katalytiske reaktioner, indbefattende isomerisering af olefiner, dehydrogenering og hydrogenering af umættede bindinger, med fordelagtige egenskaber, som ikke findes ved konventionelle katalysatorsystemer indeholdende alkalimetalforbindelser (jf. J. Am. Chem. Soc., bind 82 (1960), p. 387-391 og J. Chem. Soc. (1967) p. 2149-2152. Imidlertid antændes de let ved udsættelse for luft og omsættes straks med vand under dannelse af hydrogen, hvorved den katalytiske aktivitet tabes. Sådan ustabilitet er en stor ulempe ved dispersionskatalysatorer af den omhandlede type.

Fra NL patentansøgning nr. 6.505.100 kendes ligeledes dispersionskatalysatorer, som indeholder frit alkalimetal. Sådanne katalysatorer er følsomme over for oxygen, vand og ammoniak.

At nævnte NL patentansøgning omhandler en dispersionskatalysator fremgår entydigt af fremstillingsmåden. Ifølge nævnte ansøgning eksempel II behandles γ -aluminiumoxid på ikke nærmere angivet måde med natriumhydroxid, derpå opvarmes med vand i to timer til ca. 200°C, hvorefter der kalcineres i 6 timer ved 550°C. Det tilvejebragte produkt behandles så under nitrogenatmosfære ved 130°C med metallisk natrium. Det pågældende natrium absorberes af produktet. Der tilvejebringes en aktiveret γ -aluminiumoxidkatalysator indeholdende 18% frit natrium.

Af patentansøgningens samlede indhold fremgår, at katalysatoren er en polymerisationskatalysator, som indeholder dispergeret frit alkalimetal på en uorganisk oxidbærer med stor overflade. Denne bærers aktivitet forøges ved neutralisation af syren.

05 Som bærer nævnes eksempelvis aluminiumoxid, kiselsyregel, siliciumdioxid-aluminiumoxid, siliciumdioxid-zirkoniumdioxid og siliciumdioxid-magnesiumoxid. Alle disse bærere er kendt som faste syrer. Udtrykket, at bærerens "aktivitet forøges", indebærer en forbehandling af disse faste syrer med en basisk alkali- eller jord-
10 alkalimetalforbindelse til neutralisation deraf.

Surheden af de faste syrer er meget ringe. Eksempelvis andrager syregraden for aluminiumoxid 0,53 milliækvivalenter pr. gram (jf. Kinetics and Catalysis, bind 7 (1966), p. 497-499 især tabellen p. 498). Faktisk anvendes ifølge nævnte ansøgning eksempel I 21 g
15 (0,304 mol) lithiumnitrat til neutralisation af 413 g aluminiumoxid. Følgelig andrager mængden af lithiumnitrat 0,7 mM pr. g aluminiumoxid. Behandlingen gennemføres i vand, overskydende lithiumnitrat frasepareres altså. Mængden af anvendt alkalimetal udgør 5-25 vægtprocent af bæreren. Mængden af alkalimetal anvendes følgelig i
20 stort overskud i forhold til den til neutralisation af aluminiumoxidet anvendte mængde lithiumnitrat. Derfor er det klart, at alkalimetallet befinder sig på fri form og foreligger dispergeret i bæreren.

Af det foranstående fremgår det, at den til forbehandling af γ -aluminiumoxidet ifølge nævnte ansøgning eksempel II anvendte
25 mængde natriumhydroxid må være meget ringe for at neutralisere γ -aluminiumoxidet. Indholdet af metallisk natrium andrager 18 vægtprocent.

Dispersionskatalysatorer indeholdende metallisk alkalimetal til anvendelse ved isomerisering kendes ligeledes fra DE fremlæggelses-
30 skrift nr. 14 43 443 og nr. 14 18 681 samt DE offentliggørelsesskrift nr. 15 68 243. Disse katalysatorer besidder ligeledes de ovenfor anførte ulemper med hensyn til følsomhed over for oxygen, vand og ammoniak.

Det har nu vist sig, at en katalysator tilvejebragt ved be-
35 handling af aluminiumoxid med et alkalimetal og et alkalimetalhydroxid, hvilken katalysator er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte, besidder en fremragende katalytisk aktivitet

med en lang katalytisk levetid. Særligt bemærkelsesværdigt er dens høje stabilitet over for luft og vand. Således kan katalysatoren håndteres uden nogen særlig omsorg i atmosfæren.

05 Det har også vist sig, at katalysatoren ifølge opfindelsen be-
sidder en fremragende katalytisk aktivitet ved forskellige kemiske
reaktioner, især ved isomerisering af ringformede forbindelser med
alkenylbro til de tilsvarende ringformede forbindelser med alkyliden-
bro. Den er således nyttig ved fremstillingen af ringformede for-
bindelser med alkylidenbro, såsom alkylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-
10 ener, som er værdifulde ved fremstillingen af syntetisk gummi.

Som alkalimetal til fremstilling af katalysatoren ifølge op-
findelsen kan anvendes lithium, natrium, kalium, rubidium og andre
metaller i det periodiske systems gruppe I, og blandinger heraf.
Disse metaller kan benyttes i form af en legering bestående af to
15 eller flere slags alkalimetaller. Et typisk eksempel på sådanne
legeringer er en natrium-kaliumlegering. Eksempler på alkalimetal-
hydroxider er hydroxiderne af lithium, natrium, kalium, rubidium
og andre metaller i det periodiske systems gruppe I. Et eller flere
hydroxider kan benyttes. Alkalimetalhydroxidet behøver ikke nød-
20 vendigvis at svare til alkalimetallet. Således kan kombinationen af
alkalimetallet og alkalimetalhydroxid, der anvendes, f.eks. være
lithium og lithiumhydroxid, natrium og natriumhydroxid, kalium og
kaliumhydroxid eller rubidium og rubidiumhydroxid, såvel som
lithium og natriumhydroxid, natrium og kaliumhydroxid eller lithium
25 og kaliumhydroxid.

Aluminiumoxidet kan f.eks. være α -aluminiumoxid, κ -aluminium-
oxid, θ -aluminiumoxid, δ -aluminiumoxid, γ -aluminiumoxid, η -alumi-
niumoxid, χ -aluminiumoxid eller ρ -aluminiumoxid. Der kan også be-
nyttes et sådant aluminiumoxidholdigt materiale som kaolin eller
30 aluminiumoxid-silicat som aluminiumoxidkilde. Sædvanligvis er
imidlertid brugen af aluminiumoxid særdeles gunstig.

Mængden af alkalimetalhydroxid til aluminiumoxid andrager fra
1/100 til 100 vægtprocent. Alkalimetallet kan i forhold til alkali-
metalhydroxidet anvendes i en ækvimolær til en 1/100 molær
35 mængde.

Til fremstilling af katalysatoren ifølge opfindelsen omsættes
materialerne, dvs. alkalimetal, alkalimetalhydroxid og aluminiumoxid
ved en temperatur fra 200 til 500°C, sædvanligvis under omrøring i
en inert gas, såsom nitrogen, helium eller argon.

Reaktionstiden afhænger af omsætningstemperaturen og ligger sædvanligvis fra 1 til 30 timer. En højere temperatur kræver en kortere reaktionstid.

05 I praksis opvarmes aluminiumoxidet først til en ønsket temperatur, og under opretholdelse af denne temperatur tilsættes alkalimetallet og alkalimetahydroxid. Skønt inkorporeringsrækkefølgen for disse materialer er valgfri, er rækkefølgen aluminiumoxid, alkalimetahydroxid og alkalimetal den mest foretrukne. I dette tilfælde kan alkalimetahydroxidet benyttes i form af en vandig opløsning forudsat, at vandet fjernes tilstrækkeligt hos en sådan opløsning, sædvanligvis under formindsket tryk, før tilsætningen af alkalimetallet.

15 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan fremstillingen af katalysatoren også udføres ved brug af alkalimetal og aluminiumoxid indeholdende eliminerbart vand, dvs. uden brug af alkalimetahydroxid. Ved den her ovenfor benyttede betegnelse "eliminerbart" menes ikke kun som opløsningsmiddel tjenende vand, men også krystalvand og hydroxylgrupper, som kan elimineres i form af vand. Således kan det hertil benyttede aluminiumoxid være et 20 hvilket som helst andet aluminiumoxid end α -aluminiumoxid, som ikke anses for at indeholde eliminerbart vand. Vandindholdet i sådanne aluminiumoxider, som kan benyttes, ligger sædvanligvis fra 1,3 til 15 vægtprocent, og fortrinsvis fra 2,3 til 10 vægtprocent. Alkalimetallet anvendes i en større mængde end den, som fuldstændigt 25 kan forbruge vandet i udgangsaluminiumoxidet, fortrinsvis 1,01 til 2 gange den mængde, som kan forbruge det nærværende vand.

30 Faktisk kan omsætningen udføres ved sammen at opvarme aluminiumoxidet og den samlede mængde alkalimetal eller ved først at opvarme aluminiumoxidet med en del af alkalimetallet til forbrug af den væsentligeste mængde vand i aluminiumoxidet og efter tilsætning af den resterende del af alkalimetallet at fortsætte opvarmningen. I sidstnævnte tilfælde kan det til at begynde med benyttede alkalimetal være det samme som eller være forskelligt fra det senere anvendte alkalimetal. Reaktionstemperaturen og reaktionstiden kan stemme 35 fuldstændig overens med reaktionstemperaturen og reaktionstiden nævnt i forbindelse med fremgangsmåden benyttende alkalimetahydroxid.

Det er åbenbart, at den omhandlede alternative fremgangsmåde er praktisk taget den samme som den førnævnte fremgangsmåde, fordi reaktionen antages at forløbe, som følger: En del af alkalimetallet omsættes først med det fra aluminiumoxidet fjernede vand til frembringelse af det tilsvarende alkalimetallhydroxid, og derpå omsættes den tilbageværende del af alkalimetallet, det dannede alkalimetallhydroxid og det resulterende aluminiumoxid indbyrdes.

Til forskel fra de konventionelle dispersionskatalysatorer indeholder den således opnåede katalysator ikke alkalimetallet som frit metal. Dette kan klart vises ud fra følgende kendsgerninger:

(1) Katalysatoren ifølge opfindelsen har hvid til grålig hvid farve og udviser ved røntgendiffraktion intet mønster (jf. tegningen fig. (c)), der kan tilskrives alkalimetallet som frit metal, hvorimod dispersionskatalysatoren har violet til sort farve og ved røntgendiffraktion udviser et mønster, som tilskrives alkalimetallet som frit metal (jf. tegningen fig. (a) og (b)). I denne forbindelse skal det bemærkes, at den aktive dispersionskatalysator udviser en farve, som er forbundet med alkalimetallet som frit metal, såsom violetsort i tilfælde af kalium eller sort i tilfælde af natrium, og den katalytiske aktivitet mistes i forbindelse med, at dispersionskatalysatoren bliver grå (J. Chem. Soc., 1967, 2179).

(2) Ved behandling med flydende ammoniak giver katalysatoren ifølge opfindelsen ikke nogen farve, hvorimod dispersionskatalysatoren tydeligt giver en mørkviolet farve som følge af, at alkalimetallet er til stede som frit metal.

Ydermere kan katalysatoren ifølge opfindelsen skelnes fra dispersionskatalysatoren på grund af den essentielle brug af aluminiumoxid ved fremstillingen af katalysatoren ifølge opfindelsen. Dvs. brugen af et hvilket som helst egnet konventionelt bæremateriale i stedet for aluminiumoxidet ved fremstillingen af katalysatoren ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringer ikke nogen sammensætning, som besidder mærkbar katalytisk aktivitet, medens den konventionelle dispersionskatalysator fremstillet ved brug af et andet konventionelt bæremateriale end aluminiumoxid, såsom aktivt carbon, silicagel eller natriumcarbonat, udviser praktisk taget samme aktivitet som den dispersionskatalysator, der er fremstillet ved brug af aluminiumoxid.

Når omsætningen af alkalimetallet, alkalimetahydroxidet og aluminiumoxidet i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse er udført utilstrækkeligt og ufuldstændigt, kan den resulterende katalysator indbefatte uomsat alkalimetal og udvise nogle egenskaber hidrørende herfra. Den katalytiske aktivitet af en sådan katalysator er lavere end hos katalysatoren opnået ved det fuldstændige reaktionsforløb, men stadig meget højere end hos den konventionelle dispersionskatalysator.

De vigtigste forskelle er sammenfattet nedenfor:

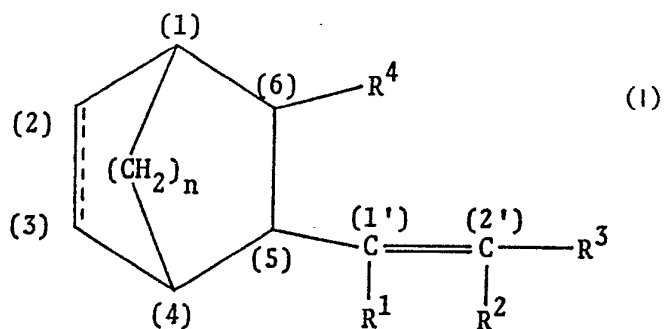
	Dispersionskatalysator	Katalysator ifølge opfindelsen
05	Fremstillet ud fra	a) Obligatorisk
15	a) Obligatorisk (1) Alkalimetal (2) Inert vandfri bærer	a) Obligatorisk (1) Alkalimetal (2) Alkalimetahydroxid eller vand til dannelse heraf. (3) Al_2O_3
20	b) Fakultativ: Bæremateriale (Al_2O_3 , SiO_2 , alkalimetalforbindinger)	b) Fakultativ:
	Farve	Violet-sort
	Forhold til luft	Selvantændelig
25	Forhold i nærværelse af vand	H_2 -udvikling, aktivitetstab
	Forhold til ammoniak	Purpurfarvning (alkalimetal-solvatisering)
30	Røntgendiffraktion	Alkalimetalreflekser
	Aktivitet ved erstatning af Al_2O_3 med andre bæbere	I alt væsentligt uforandret
35		I alt væsentligt ingen

Som ovenfor bemærket har katalysatoren ifølge opfindelsen store fordele i form af stærk katalytisk aktivitet i forbindelse med lang katalytisk levetid og stor stabilitet over for luft og vand sammenlignet med konventionelle dispersionskatalysatorer.

Katalysatoren ifølge opfindelsen er nyttig, f.eks. ved isomeriseringen af ringformede forbindelser med alkenylbro til de tilsvarende ringformede forbindelser med alkylidenbro. Den kan således benyttes som katalysator ved omdannelsen af ringformede alkenylbroholdige forbindelser med formlen

05

10

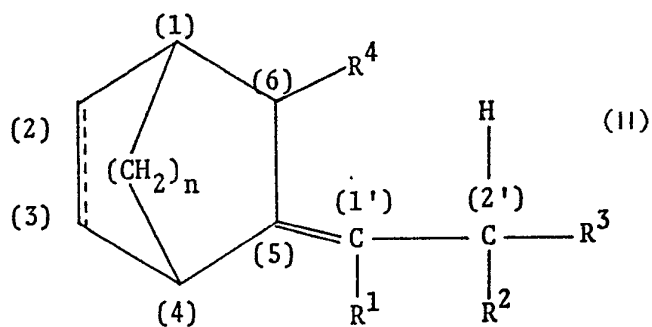


15

hvor R^1 , R^2 og R^3 hver især betegner hydrogen eller alkyl med fra 1 til 8 carbonatomer, R^4 betegner hydrogen eller alkyl med fra 1 til 4 carbonatomer, n er 1 eller 2, og hvor en dobbeltbinding kan forekomme imellem 2- og 3-stillingerne som antydnet ved en punkteret linie, til de tilsvarende ringformede alkylidenbroholdige forbindelser med formlen

20

25



30

hvor R^1 , R^2 , R^3 , R^4 og n hver især har samme betydning som ovenfor angivet, og hvor en dobbeltbinding kan forekomme imellem 2- og 3-stillingerne som angivet ved en punkteret line.

35

Særlige eksempler på udgangsmaterialerne, dvs. forbindelserne (I) er følgende: 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-(1'-propenyl)-bicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-(1'-butenyl)-bicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-iso-propenyl-bicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-(2'-methyl-1'-propenyl)-bicyclo-[2,2,1]-heptan, 6-methyl-5-vinylbicyclo-[2,2,1]-heptan, 6-methyl-5-isopropenyl-bicyclo-[2,2,1]-heptan, 6-ethyl-5-vinylbicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-vinyl-bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-(1'-propenyl)

-bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-(1'-butenyl)-bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en,
 5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-(2'-methyl-1-propenyl)-
 bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-(1'-octenyl)-bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en,
 6-methyl-5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 6-methyl-5-isopropenyl-
 bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 6-ethyl-5-vinyl-bicyclo-[2,2,1]-hep-
 05 ta-2-en, 5-vinylbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-(1'-propenyl) -bicyclo-
 [2,2,2]-octan, 5-isopropenylbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-(1'-butenyl)-
 bicyclo-[2,2,2]-octan, 6-methyl-5-vinyl-bicyclo-[2,2,2]-octan,
 6-methyl-5-isopropenylbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-vinylbicyclo-[2,2,2]
 10 -octan, 5-(1'-propenyl)-bicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-isopropenyl-
 bicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-(1'-butenyl)-bicyclo-[2,2,2]-octa-2-en,
 5-(1'-butenyl)-bicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-(2'-methyl-1'-propenyl)-
 bicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 6-methyl-5-vinylbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en
 og 6-methyl-5-isopropenylbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en.

15 De alkenylsubstituerede bicykliske forbindelser (I) kan frem-
 stilles ved at udsætte en cyklisk dien, såsom cyclopentadien eller
 cyclohexadien og en alifatisk 1,3-dien for Diels-Alder reaktion
 eller udsætte den tilsvarende ringformede broforbindelse bærende en
 hydroxylgruppe ved 1'-eller 2'-stillingen for dehydratisering.

20 Blandt forbindelserne (I) kan de, som ikke er 5-alkenyl-bi-
 cyclo-[2,2,2]-octaner, være af endo-typen og af exo-typen. Begge
 disse typer kan i lige grad udsættes for isomeriseringen ifølge den
 foreliggende opfindelse.

I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse bringes
 25 forbindelsen (I) i kontakt med katalysatoren ifølge opfindelsen,
 hvorved isomeriseringen finder sted til kvantitativ dannelse af for-
 bindelsen (II).

Skønt der ikke findes nogen særlig begrænsning for den an-
 vendte mængde katalysator, benyttes sædvanligvis fra 1/1000 til 100
 30 vægtprocent af udgangsforbindelsen (I). Det foretrækkes især at
 benytte fra 1/100 til 1/5 vægtprocent katalysator i forhold til for-
 bindelsen (I).

Isomeriseringen kan udføres chargevis eller kontinuerlig. Den
 udføres sædvanligvis ved stuetemperatur. Opvarmning kræves nød-
 35 vendigvis ikke, og hvis der foretages opvarmning, sker der ingen
 ugunstig indflydelse på isomeriseringen. Hvis det ønskes, kan et
 passende inert opløsningsmiddel, såsom carbonhydrid (f.eks.

pentan, hexan, isopentan eller dodecan) eller ether (f.eks. diethyl-ether, tetrahydrofuran eller dioxan) benyttes. Til sikring af fuldstændigt isomeriseringsforløb foretrækkes det at udføre reaktionen i en inert gas.

05 Isomeriseringens fremskriden undersøges sædvanligvis ved gaschromatografisk analyse. Da reaktionen med lethed forløber kvantitativt, har de fremstillede alkylidensubstituerede bicykliske forbindelser med den almene formel (II) høj renhed uden anvendelse af nogen særlig rensningsmetode. Hvis det ønskes, kan den opnåede
10 forbindelse imidlertid renses ved en i og for sig konventionel fremgangsmåde, såsom destillation eller chromatografi.

De følgende forbindelser er særlige eksempler på alkylidensubstituerede bicykliske forbindelser med den almene formel (II), der kan fremstilles med katalysatoren ifølge opfindelsen: 5-ethyliden-
15 bicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-propylidenbicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-butylidenbicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-(2-methylpropyliden)-bicyclo-[2,2,1]-heptan, 6-methyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-heptan, 6-methyl-5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-
20 heptan, 6-ethyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-heptan, 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-propylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-butylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-(2'-methylpropyliden)-bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-octylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 6-methyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 6-methyl-5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-
25 2-en, 6-ethyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en, 5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-propylidenbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-butylidenbicyclo-[2,2,2]-octan, 6-methyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octan, 6-methyl-5-isopropylidenbicyclo-[2,2,2]-octan, 5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-propylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-butylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 5-(2'-methylpropyliden)-bicyclo-[2,2,2]-octa-2-en, 6-methyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en og 6-methyl-5-isopropylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en.

35 Disse forbindelser (II) kan udnyttes som udgangsmaterialer ved fremstillingen af forskellige nyttige industrielle produkter indbefattet syntetisk gummi. Blandt forbindelserne (II) er alkylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-ener særligt nyttige som tredje komponent ved syntesen af ethylen-propylen-dien monomer terpolymer (EPDM).

Opfindelsen belyses i det følgende nærmere med eksempler.

Eksempel 1

05 (A) I en 100 ml kolbe fyldtes aktiveret aluminiumoxid (50 g) og omrørtes ved 380-400°C i 2 timer under nitrogen. Natriumhydroxid (8,7 g) sættes portionsvis dertil ved samme temperatur, og den resulterende blanding omrørtes i 20 minutter. Derpå sættes metallisk natrium (0,9 g) portionsvis dertil, hvorved blandingen blev sort, men gradvis skiftede farve til hvid. Efter at være omrørt 10 i 2 timer fik reaktionsblandingen lov til at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt. Produktet antændtes ikke ved udsættelse for luft, og udvikling af hydrogen observeredes ikke ved dets blanding med vand.

15 (B) I en 30 ml kolbe fyldtes 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (10 g), og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,95 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 10 og 30 minutter udførtes gaschromatografisk analyse på reaktionsblandingen. Resultaterne er vist i tabel 1.

20

Tabel 1

Tid (min.)	Udgangsforbindelse (%) 5-vinylbicyclo-[2,2,1] hepta-2-en	Produkt (%) 5-ethylidenbicyclo- [2,2,1]-hepta-2-en
25 0	100	0
10	63,6	36,4
30	0	100

30

Efter fjernelse af katalysatoren ved filtrering destilleredes reaktionsblandingen til opnåelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (9,9 g). Kogepunkt 67-68°C/50 mm Hg.

35 (C) I en 35 ml kolbe fyldtes endo-5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (8,05 g), og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 10 minutter blev det

gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen fastslået at isomeriseringen var løbet til ende. Reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren, og filtratet destilleredes, hvilket gav 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (8,0 g). Kogepunkt
05 58-59°C/18 mm Hg. $n_D^{19,6}=1,4943$.

(D) I en 35 ml kolbe fyldtes exo-5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (8,0 g), og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 10 minutter blev isomeriseringens fuld-
10 endelse fastslået ved gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen. Reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren, og filtratet destilleredes, hvilket gav 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (8,0 g).

(E) En blanding omfattende 59,0% endo-5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (i det følgende betegnet som "n-IPN"), 18,4% exo-5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (i det følgende betegnet som "X-IPN"), 21,4% 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (i det følgende betegnet som "IPDN") og 1,1% isopropenylnortricyclen (i det følgende betegnet som "IPNT") (8,0 g) blev udsat for isomerisering som under (C) ovenfor. Efter 10 og 15 minutter udførtes gaschromatografiske analyser på reaktionsblandingen. Resultaterne vises i tabel 2.
20

Tabel 2

Tid (min.)	n-IPN (%)	X-IPN (%)	IPDN (%)	IPNT (%)
0	59,0	18,4	21,4	1,1
10	2,4	1,5	95,0	1,1
30 15	0	0	98,8	1,2

(F) En blanding omfattende 4,9% n-IPN, 76,2% X-IPN, 17,1% IPDN og 1,7% IPNT (8,0 g) blev underkastet isomerisering som under (C). Efter 15 minutter udførtes gaschromatografisk analyse på reaktionsblandingen. Resultaterne vises i tabel 3.
35

Tabel 3

	<u>Tid (min.)</u>	<u>n-IPN (%)</u>	<u>X-IPN (%)</u>	<u>IPDN (%)</u>	<u>IPNT (%)</u>
05	0	4,9	76,2	17,1	1,7
	15	0	0	98,0	2,0

10 (G) I en 35 ml kolbe fyldtes 6-methyl-5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (14,0 g), og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,5 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved 50-60°C. Efter 15 og 30 minutter udførtes gaschromatografisk analyse på reaktionsblandingen. Resultaterne er vist i tabel 4.

15

Tabel 4

	<u>Tid (min.)</u>	<u>Udgangsforbindelse (%)</u> 6-methyl-5-vinylbicyclo- [2,2,1]-hepta-2-en	<u>Produkt (%)</u> 6-methyl-5-ethyliden- bicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en
20	0	100	0
	15	42,5	57,5
	30	1,4	98,6

25

Efter 120 minutter var isomeriseringen løbet til ende, og reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren. Filtratet destileredes under formindsket tryk hvilket gav 6-methyl-5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (13,7 g). Kogepunkt 78°C/50 mm Hg. $n_D^{25,4}=1,4890$.

30

35 (H) I en 25 ml kolbe fyldtes 5-vinylbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en (1,7 g), og den ovenfor (A) opnåede katalysator (0,3 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 30, 60 og 90 minutter udførtes gaschromatografisk analyse på reaktionsblandingen. Resultaterne vises i tabel 5.

Tabel 5

Tid (min.)	Udgangsforbindelse (%) 5-vinylbicyclo-[2,2,2]- octa-2-en	Produkt (%) 5-ethylidenbicyclo- [2,2,2]-octa-2-en
30	35,8	64,2
60	8,2	91,8
90	0,8	99,2

10

Efter 140 minutter var isomeriseringen løbet til ende, og reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren. Filtratet destilleredes under formindsket tryk hvilket gav 5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en (1,5 g). Kogepunkt 71-72°C/22 mm Hg. $n_D^{25} = 1,4995$.

15

(I) I en 25 ml kolbe fyldtes 2-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-heptan (2,7 g), og den ovenfor (A) opnåede katalysator (0,5 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 30 minutter var isomeriseringen løbet til ende, og reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren. Filtratet destilleredes under formindsket tryk, hvilket gav 2-isopropylidenbicyclo-[2,2,2]-heptan (2,4 g). Kogepunkt 61°C/16 mm Hg. $n_D^{25,3} = 1,4800$.

20

25

(J) I en af glas fremstillet reaktor med en indre diameter på 10 mm og en længde på 300 mm fyldtes den ovenfor (A) opnåede katalysator (10,0 g) under nitrogen, og 5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en tildryppedes fra reaktorens top med en hastighed på 1,1 g/minut, og produktet opsamledes ved reaktorens bund. Der konstateredes ingen formindskelse af katalysatoraktiviteten efter føddning med udgangsforbindelsen (300 g). Gaschromatografisk analyse af produktet afslørede nærværelse af 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 99,8%. Ingen rensning var nødvendig.

30

Eksempel 2

35

(A) Aktiveret aluminiumoxid (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe og omrørtes ved 350-400°C i 2 timer under nitrogen. Natriumhydroxid (5,0 g) sættes portionsvis dertil ved samme temperatur i

løbet af 40 minutter, og den resulterende blanding omrørtes i 20 minutter. Efter afkøling sættes metallisk natrium (1,8 g) dertil ved 380-400°C, og omrøringen fortsættes i 2 timer. Reaktionsblandingen fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt.

05 (B) Isomeriseringen af 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (10,0 g) udførtes på samme måde som i eksempel 1 (B) ved brug af den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,9 g). Efter 10 minutter var isomeriseringen løbet til ende. Destillation af reaktionsproduktet gav 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (9,8 g).

10

Eksempel 3

(A) Aktiveret aluminiumoxid (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe og omrørtes ved 400-420°C i 2½ time under nitrogen. Natriumhydroxid
15 (8,7 g) sættes portionsvis dertil ved samme temperatur, og den resulterende blanding omrørtes i 70 minutter. Derpå sættes stumper af metallisk kalium (1,5 g) dertil i løbet af 10 minutter, hvorved blandingen blev violet, men gradvis skiftede til hvid på ca. 15 minutter. Efter at være omrørt i 2 timer fik reaktionsblandingen lov
20 at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt.

(B) I en 25 ml kolbe fyldtes 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (5,0 g) og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved
25 stuetemperatur. Efter 30 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 50,9% og udgangsforbindelsen i en mængde på 49,1%.

Eksempel 4

30 (A) Aktiveret aluminiumoxid (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe og omrørtes ved 400-420°C i 1½ time. Kaliumhydroxid (85%, 12,2 g) sættes portionsvis dertil ved samme temperatur, og den resulterende blanding omrørtes i 40 minutter. Derpå sættes stykker af metallisk kalium (1,5 g) dertil i løbet af 10 minutter, og omrøringen fort-
35 sættes i 2 timer ved samme temperatur. Reaktionsblandingen fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt.

(B) 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (5,0 g) fyldtes i en 25 ml kolbe, og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 30 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 42,5% og udgangsforbindelsen i en mængde på 57,5%.

Eksempel 5

(A) Aktiveret aluminiumoxid (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe, og en opløsning af natriumhydroxid (8,7 g) i vand (40 ml) sættes dertil. Den resulterende blanding omrørtes og opvarmedes ved 100-120°C til afdampning af vandet. Efter omrøring ved 400-420°C i 2 timer sættes metallisk natrium (0,9 g) portionsvis til den resulterende blanding under nitrogen. Omrøringen fortsattes i 2 timer, og reaktionsblandingen fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt. Produktet var hvidt, og der observeredes ingen udvikling af hydrogen ved blanding af produktet med vand.

(B) 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (5,0 g) fyldtes i en 25 ml kolbe, og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sættes dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 10 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 25,1% og udgangsforbindelsen i en mængde på 74,9%.

Eksempel 6

(A) Aktiveret aluminiumoxid (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe og omrørtes ved 400-420°C i 2 timer under nitrogen. Natriumhydroxid (8,7 g) sættes portionsvis dertil ved samme temperatur, og den resulterende blanding omrørtes i 20 minutter. Derpå sættes metallisk natrium (2,0 g) portionsvis dertil, og omrøringen fortsattes i 60 minutter. Reaktionsblandingen fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt. Produktet var farvet gråt eller sort som følge af nærværelse af uomsat metallisk natrium.

(B) 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (5,0 g) fyldtes i en 25 ml kolbe, og den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sættes

dertil under nitrogen. Den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 20 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 75,5%.

05

Eksempel 7

(A) Aluminiumoxid overvejende bestående af γ -typen (vandindhold 6,0%) (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe, omrørtes og opvarmedes til 200°C under nitrogen. Stykker af metallisk natrium (3,8 g) sattes dertil ved samme temperatur i løbet af 20 minutter, og den resulterende blanding omrørtes i 1 time. Derpå hævedes temperaturen efterhånden til 400°C, og stykker af metallisk natrium (1,9 g) sattes dertil i løbet af 10 minutter. Omrøringen fortsattes ved samme temperatur i 3½ time til dannelse af et katalysatorprodukt. Produktet var farvet hvidt og fravær af metallisk natrium bekræftedes ved røntgendifraktiometri.

10

15

(B) 5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (endo-type, 89,9%, exo-type, 10,1%) (10,0 g) fyldtes i en 35 ml kolbe, og den atmosfæriske luft udskiftedes med nitrogen. Den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,2 g) sattes dertil, og den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 30 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 99,7%. Katalysatoren fjernedes ved filtrering, og filtratet destilleredes, hvilket gav 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (9,9 g). Kogepunkt 90°C/60 mm Hg. $n_D^{23} = 1,4940$.

20

25

Eksempel 8

(A) Aluminiumoxid overvejende bestående af χ - og γ -typerne (vandindhold 1,6%) (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe, omrørtes og opvarmedes til 400°C under nitrogen. Stykker af metallisk kalium (1,8 g) sattes dertil ved samme temperatur i løbet af 7 minutter, og den resulterende blanding omrørtes i 2 timer og fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt. Produktet var farvet grålig-hvidt, og fravær af metallisk kalium bekræftedes ved røntgendifraktiometri.

30

35

(B) 5-vinylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (endo-type 75,0%, exo-type 25,0%) (5,0 g) fyldtes i en 25 ml kolbe, og den atmosfæriske

luft udskiftedes med nitrogen. Den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,0 g) sattes dertil, og den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 10 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 99,8%. Katalysatoren fjernedes ved filtrering, og filtratet destilleredes, hvilket gav 5-ethylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (4,7 g). Kogepunkt 67-68°C/50 mm Hg. $n_D^{20} = 1,4910$.

10 Eksempel 9

(A) γ -aluminiumoxid indeholdende 10% boehmit (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe, omrørtes og opvarmedes til 400°C under nitrogen. Stykker af metallisk natrium (1,9 g) sattes dertil i løbet af 5 minutter, og den resulterende blanding omrørtes i 2 timer og fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt.

(B) exo-5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (10,0 g) fyldtes i en 35 ml kolbe, og den atmosfæriske luft udskiftedes med nitrogen. Den ovenfor (A) opnåede katalysator (1,6 g) sattes dertil, og den resulterende blanding omrørtes ved 50°C. Efter 30 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af udgangsmaterialet exo-5-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 4,1%, 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en i en mængde på 94,3% og 1-isopropenylnortricyclen i en mængde på 1,6%. Reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren, og filtratet destilleredes, hvilket gav 5-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-hepta-2-en (9,8 g). Kogepunkt 86-87°C/51 mm Hg.

Eksempel 10

(A) Aluminiumoxid overvejende bestående af χ - og γ -typerne (vandindhold 2,0%) (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe, omrørtes og opvarmedes til 400°C under nitrogen. Stykker af metallisk natrium (2,5 g) sattes dertil ved samme temperatur i løbet af 5 minutter, og den resulterende blanding omrørtes i 2 timer og fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt. Produktet udviste sorte pletter som følge af den partielle nærværelse af metallisk natrium.

(B) 5-vinylbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en (2,0 g) fyldtes i en 25 ml kolbe, og den atmosfæriske luft udskiftedes med nitrogen. Den ovenfor (A) opnåede katalysator (0,25 g) sattes dertil, og den resulter-

ende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 120 minutter afslørede gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen nærværelse af 5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en i en mængde på 98,6%. Reaktionsblandingen filtreredes til fjernelse af katalysatoren, og filtratet destilleredes under formindsket tryk, hvilket gav 5-ethylidenbicyclo-[2,2,2]-octa-2-en (1,8 g). Kogepunkt 72°C/22 mm Hg. $n_D^{25} = 1,4995$.

Eksempel 11

(A) Aluminiumoxid overvejende bestående af ρ -typen (vandindhold 8%) (50 g) fyldtes i en 100 ml kolbe, omrørtes og opvarmedes til 300°C under nitrogen. Metallisk natrium (5,2 g) sattes portionsvis dertil ved samme temperatur i løbet af 15 minutter, og den resulterende blanding omrørtes i 1 time. Derpå hævedes temperaturen gradvis til 400°C, og metallisk natrium (1,8 g) sattes dertil i løbet af 5 minutter. Omrøringen fortsattes ved samme temperatur i 2 timer, og reaktionsblandingen fik lov at afkøle til dannelse af et katalysatorprodukt.

(B) 2-isopropenylbicyclo-[2,2,1]-heptan (3,0 g) fyldtes i en 25 ml kolbe, og den atmosfæriske luft udskiftedes med nitrogen. Den ovenfor (A) opnåede katalysator (0,5 g) sattes dertil, og den resulterende blanding omrørtes ved stuetemperatur. Efter 30 minutter bekræftedes den fuldstændige isomerisering ved gaschromatografisk analyse af reaktionsblandingen. Katalysatoren fjernedes ved filtrering, og filtratet destilleredes, hvilket gav 2-isopropylidenbicyclo-[2,2,1]-heptan (2,4 g). Kogepunkt 61°C/16 mm Hg. $n_D^{25,3} = 1,4800$.

PATENTKRAV

05 1. Katalysator opnået ved behandling af aluminiumoxid med alkalimetalhydroxid og alkalimetal, KENDETEGNET ved, AT den er fremstillet ved en temperatur på 200-500°C i løbet af 1-30 timer enten

10 (i) ved omsætning af (a) aluminiumoxid med (b) mindst et alkalimetalhydroxid og (c) i tilslutning dertil med mindst et alkalimetal eller en legering af to alkalimetaller, hvorhos reaktionsblandingen indeholder alkalimetalhydroxid i en mængde, som udgør fra 1/100 til 100 vægtprocent af aluminiumoxidet, og alkalimetal i en ækvimolær til 1/100 ækvimolær mængde i forhold til alkalimetalhydroxid eller

15 (ii) ved omsætning af aluminiumoxid indeholdende 1,3 til 15 vægtprocent eliminerbart vand med en alkalimetalmængde, som overstiger den til fuldstændig omsætning med nævnte vand nødvendige mængde.

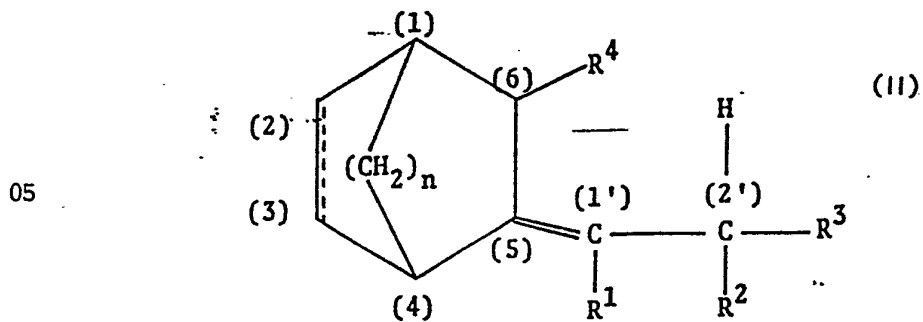
20 2. Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator ifølge krav 1, hvorved aluminiumoxid blandes med alkalimetalhydroxid og i tilslutning dertil med alkalimetal og opvarmes til en temperatur over alkalimetallets smeltepunkt, KENDETEGNET ved, AT man ved en temperatur på 200-500°C i løbet af 1-30 timer omsætter

25 (i) (a) aluminiumoxid med (b) mindst et alkalimetalhydroxid og (c) i tilslutning dertil med mindst et alkalimetal eller en legering af to alkalimetaller, hvorhos reaktionsblandingen indeholder alkalimetalhydroxid i en mængde, som udgør fra 1/100 til 100 vægtprocent af aluminiumoxidet, og alkalimetal i en ækvimolær til 1/100 molær mængde i forhold til alkalimetalhydroxid eller

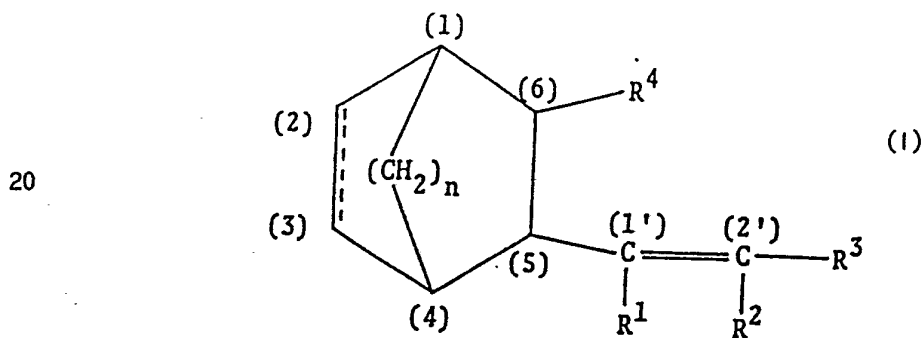
30 (ii) aluminiumoxid indeholdende 1,3 - 15 vægtprocent eliminerbart vand med en alkalimetalmængde som overstiger den til fuldstændig omsætning med nævnte vand nødvendige mængde.

3. Anvendelse af en katalysator ifølge krav 1 til fremstilling af alkylidensubstituerede bicycliske forbindelser med den almene formel (II)

35



10 hvor R^1 , R^2 og R^3 hver især betegner hydrogen eller alkyl med 1-8
 carbonatomer, R^4 betegner hydrogen eller alkyl med 1-4 carbon-
 atomer og n er 1 eller 2, hvorhos den bicycliske forbindelse med
 den almene formel (II) kan indeholde en dobbeltbinding mellem carbon-
 atomerne i 2- og 3-stillingen, ved isomerisering af den alkenylsub-
 15 stituerede bicycliske forbindelse med den almene formel (I)



25 hvor R^1 , R^2 , R^3 , R^4 og n har den angivne betydning, hvorhos den
 bicycliske forbindelse med den almene formel (I) kan indeholde en
 dobbeltbinding mellem carbonatomerne i 2- og 3-stillingen.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 1568243
 DE fremlæggelsesskrifter nr. 1418681, 1443443
 NL ansøgning nr. 6505100.

