



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 29/20, 35/21	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46505 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02870 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1997 (03.06.97) (30) Prioritätsdaten: 196 22 187.0 3. Juni 1996 (03.06.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DARSOW, Gerhard [DE/DE]; Zu den Tannen 39, D-47804 Krefeld (DE). NIEMEIER, Wilfried [DE/DE]; Minkweg 10b, D-47803 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ISOCAMPHYL CYCLOHEXANOL (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCAMPHYL-CYCLOHEXANOLEN (57) Abstract In order to produce isocamphyl cyclohexanols containing the carbon backbone of isocamphyl guaiacols or isocamphyl phenols, use is made of reduced, carrierless catalysts consisting of compressed (hydr)oxide powders of Co, Mn, Cu and possibly (hydr)oxides of the alkaline earth metals. (57) Zusammenfassung Zur Herstellung von Isocamphyl-cyclohexanolen aus Verbindungen, die das Kohlenstoffgerüst der Isocamphyl-guajakole bzw. Isocamphyl-phenole enthalten, werden reduzierte, trägerfreie Katalysatoren eingesetzt, die aus verpreßten (Hydr)Oxidpulvern von Co, Mn, Cu und gegebenenfalls von (Hydr)Oxiden der Erdalkalimetalle bestehen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

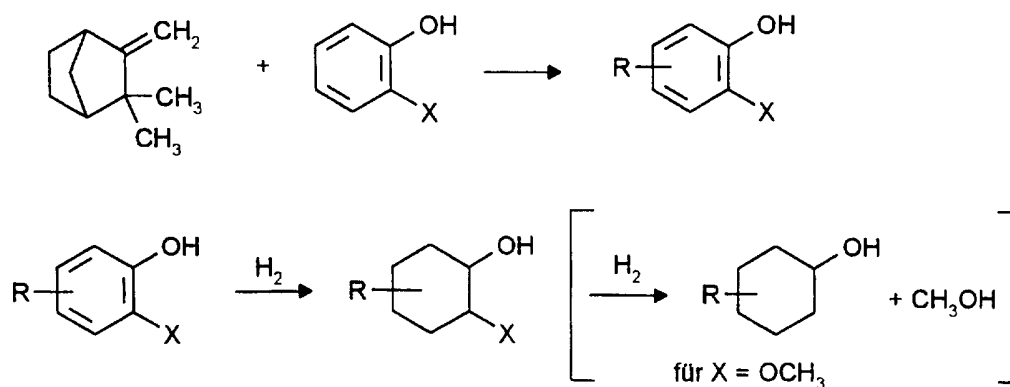
Verfahren zur Herstellung von Isocamphyl-cyclohexanolen

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocamphyl-cyclohexanolen aus Isocamphyl-guajakol oder Isocamphyl-phenol durch Hydrierung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter Einsatz von trägerfreien reduzierten Formkörpern aus verpreßten Pulvern von Kobalt-, Mangan- und Kupfer(hydr)oxiden und gegebenenfalls von (Hydr)Oxiden der Erdalkalimetalle.

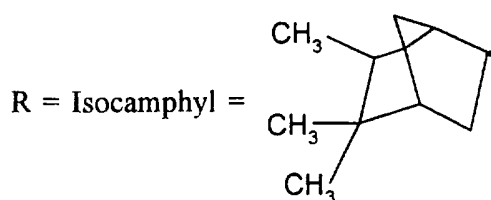
Isocamphyl-cyclohexanole sind Bestandteile der industriell erzeugten Sandelholzduftstoffe, die aus synthetischen Mischungen verschiedener Terpencyclohexanol-Isomeren bestehen. Industrielle Sandelholzduftstoffe ersetzen natürliches Sandelholzöl in Seifen, Kosmetikartikeln und Parfümkompositionen.

Als Ausgangsverbindungen für die Isocamphyl-cyclohexanole können z.B. die Isocamphyl-guajakole in bekannter Weise durch Reaktion von Camphen mit Guajakol unter Mithilfe von sauren Katalysatoren, z.B. Bortrifluorid und Essigsäure, hergestellt werden; die Isocamphyl-guajakole werden dann durch Hydrierung des Aromatkerns und Abspaltung der Methoxygruppe in die Isocamphyl-cyclohexanole verwandelt.

Die Reaktionen verlaufen nach folgender Gleichung:



X = OCH₃ oder H



Es ist bereits bekannt, Alkylierungsgemische aus Camphen und Catechol (US 4 014 944) bzw. Camphen und Guajakol (DE-A 2 921 139) mit Wasserstoff über Raney-Nickel zu den gewünschten Isocamphyl-cyclohexanolen zu hydrieren.

- 5 Diese Verfahren des Standes der Technik arbeiten ausnahmslos diskontinuierlich mit pulverförmigen Katalysatoren nach dem Suspensionsverfahren.

Bei Pulverkatalysatoren bestehen die folgenden Schwierigkeiten: (1) diese Katalysatoren gezielt und gleichmäßig zu aktivieren, (2) Pulverkatalysatoren mit Hilfe von speziellen Schlammumpen umzuwälzen und (3) Pulverkatalysatoren vom
10 Reaktionsprodukt quantitativ abzutrennen. Schlammumpen unterliegen nämlich einer hohen mechanischen Beanspruchung. Die quantitative Entfernung pulverförmiger Katalysatoren ist weiterhin aufwendig, weil sie eine Grob- und eine Feinfiltration mit Apparaten in Wechselausführung erfordert. Ferner ist die Gefahr groß, daß die Katalysatoren durch diese zusätzlichen Operationen schnell ihre
15 Aktivität verlieren und daher weiterhin hohe Katalysatorverbräuche verursachen. Ferner sind Pulverkatalysatoren nur begrenzt belastbar und nur schwierig von den Reaktionsprodukten zu befreien, was ihre Aufarbeitung erschwert.

Es bestand daher der Wunsch, hoch belastbare, säurefeste und langlebige Katalysatoren für die Herstellung von Isocamphyl-cyclohexanolen herzustellen, die frei
20 von komplizierten Trägersystemen und daher wieder aufarbeitbar sein sollten.

Überraschenderweise läßt sich das geschilderte Problem mit Hilfe trägerfreier Festbettkatalysatoren lösen, die durch Reduktion von Formkörpern aus verpreßten Metall(hydr)oxidpulvern erhalten werden können.

Gegenstand der Erfindung ist damit ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung
25 von Isocamphyl-cyclohexanolen aus Verbindungen, die das Kohlenstoffgerüst der Isocamphyl-guajakole bzw. Isocamphyl-phenole besitzen, durch Hydrierung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren trägerfreie Formkörper verwendet werden, die

durch Reduktion von Formkörpern aus verpreßten Pulvern von Kobalt-, Mangan- und Kupfer(hydr)oxiden und gegebenenfalls einem oder mehreren (Hydr)Oxiden der Erdalkalimetalle erhältlich sind.

- 5 Für die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren betragen (jeweils berechnet als Metall) die Co-Anteile 40 bis 65 Gew.-%, die Mn-Anteile 10 bis 20 Gew.-%, die Cu-Anteile 0,1 bis 0,5 Gew.-% und gegebenenfalls die Erdalkalimetallanteile (bei mehreren in Summe) 0,2 bis 5 Gew.-% des gesamten (Hydr)Oxidpulvers. Der Rest zu 100 Gew.-% ist Sauerstoff für die in oxidischer Form vorliegenden Verbindungen. Ein solcher Katalysator braucht zwar keine
10 (Hydr)Oxide der Erdalkalimetalle enthalten; vorzugsweise besitzt er jedoch einen Gehalt von mindestens einem (Hydr)Oxid der Erdalkalimetalle. Für den Fall des Einsatzes mehrerer (Hydr)Oxide der Erdalkalimetalle liegt jedes dieser (Hydr)Oxide vorzugsweise in einer Menge vor, die nicht kleiner als 20 % und nicht größer als 80 % des genannten Gesamtbereichs von 0,2 bis 5 Gew.-% ist.
- 15 Von den Erdalkalielementen eignen sich vor allem Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, vorzugsweise Strontium und Barium.

- Zur Herstellung der Katalysatoren werden Pulver von Oxiden oder Hydroxiden der genannten Elemente eingesetzt. In bevorzugter Weise werden Oxidpulver der genannten Elemente eingesetzt. Solche Pulver werden mechanisch in solchen Ver-
20 hältnissen miteinander vermischt, daß sich die oben angegebenen Gewichtsverhältnisse einstellen. Der Rest zu 100 Gew.-% ist stets der Anteil des Sauerstoffs, und alle Gewichtsprozent sind auf das Gesamtgewicht des oxidischen, trägerfreien Formkörpers bezogen. Das Gemisch der Pulver wird sodann auf Tablettier- oder Pelletier-Maschinen unter hohem Druck verpreßt, wobei zur Verbesserung des
25 Haftvermögens der Pulver auch Graphit und/oder Klebstoffe in Mengen von 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu verpressenden Pulver, zum Einsatz kommen können. Beispiele für die Form solcher Preßlinge sind Tabletten, Kugeln oder zylindrische Granulate mit Abmessungen von 1 bis 10 mm, bevorzugt 3 bis 7 mm. Tablettierte Formkörper können weiterhin zur Vergrößerung der
30 äußeren Oberfläche mit einer axialen Durchbohrung versehen sein. Solche verpreßten Formkörper haben makroskopisch betrachtet eine glatte Oberfläche. Die verpreßten Formkörper haben eine hohe Druckfestigkeit auf die Formkörperoberfläche. So haben Tabletten oder zylindrische Granulate auf die ebenen Preßoberflächen eine Druckfestigkeit von 200 bis 800 N/cm², bevorzugt 250 bis 600 N/cm²

bei Benutzung eines flächigen Druckstempels, und Tabletten, Kugeln oder zylindrische Granulate eine Druckfestigkeit auf die gewölbten Preßoberflächen von 50 bis 200 N (gemessen als Kraft), bevorzugt 80 bis 140 N bei Benutzung eines messerförmigen Druckgebers. Die innere Oberfläche der eingesetzten verpreßten Formkörper beträgt 30 bis 200 m²/g, bevorzugt 80 bis 160 m²/g. Die Druckfestigkeit der trägerfreien Formkörper kann nach DIN 50 106 bestimmt werden. Die Bestimmung der inneren Oberfläche erfolgt nach F.M. Nelson und F.T. Eggertsen, *Analyt. Chem.* 30 (1958), S. 1387 bis 1390 bzw. nach S.J. Gregg und K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1982, Kap. 2+6.

Mit Hilfe des Einsatzes der beschriebenen Katalysatoren entsteht im erfindungsgemäßen Verfahren aus den eingesetzten Isocamphyl-guajakolen bzw. Isocamphylphenolen ein Gemisch isomerer Isocamphyl-cyclohexanole, wie 2-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan, 3-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan, 4-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan. Der Temperaturbereich für das erfindungsgemäße Verfahren beträgt 140 bis 280°C, bevorzugt 180 bis 260°C. Es wird bei einem Wasserstoffdruck von 20 bis 400 bar, bevorzugt 20 bis 350 bar, besonders bevorzugt 100 bis 300 bar, gearbeitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den im Festbett angeordneten Katalysatoren kontinuierlich in der Rieselphase durchgeführt werden, wobei während des Verfahrensablaufs mindestens die 10fache molare Menge Wasserstoff pro Mol Ausgangsmaterial den Reaktor passiert. Die Hydrierreaktoren können einzelne Hochdruckrohre aus Stahl oder einer Stahllegierung sein, die mit den Formkörpern ganz oder teilweise gefüllt werden, wobei bei größeren Rohrquerschnitten auch die Anwendung der trägerfreien Formkörper auf Horden sowie in Drahtkörben oder ähnlichen Einbauten nützlich sein kann. Weiterhin kann man auch Hochdruck-Rohrbündel innerhalb eines gemeinsamen Mantels anwenden, wobei die Einzelrohre wiederum ganz oder teilweise mit den Katalysatorformkörpern gefüllt werden.

Die verpreßten, trägerlosen Katalysatoren werden durch Wasserstoff reduziert und damit aktiviert. Dies ist grundsätzlich simultan zur Hydrierung des eingesetzten Ausgangsmaterials möglich, wobei jedoch eine längere Einlaufphase erforderlich ist, bevor die Katalysatoren ihre volle Aktivität erreichen und damit die höchstmögliche Raum-Zeit-Ausbeute eintritt. Es ist daher vorteilhaft, den Katalysator vor

der Beschickung mit Ausgangsmaterial zu reduzieren. Diese aktivierende Reduktion mit Wasserstoff wird im Temperaturbereich von 180 bis 280°C und im Druckbereich von 20 bis 300 bar durchgeführt. Hierbei wird zunächst durch ein Inertgas, wie Stickstoff, Argon, Methan oder Ethan der zunächst vorhandene Luft-
5 sauerstoff vollständig entfernt, bevor dem Inertgas ein Anteil von 10 bis 15 Vol.-% Wasserstoff zugesetzt wird. Das Inertgas ist aus Gründen der guten Verfügbarkeit bevorzugt Stickstoff. Innerhalb eines festgesetzten Zeitraums, beispielsweise von 24 Stunden, wird sodann der Anteil an Inertgas ständig vermindert und schließlich das Inertgas ganz entfernt, so daß mit reinem Wasserstoff aktiviert
10 und reduziert wird. Die Reduktion ist beendet, wenn der Katalysator keinen Wasserstoff mehr verbraucht und infolge dessen kein Reaktionswasser mehr bildet.

Bei der Verfahrensweise in Rieselphase beträgt die Katalysatorbelastung 0,05 bis 1,0 kg, bevorzugt 0,1 bis 0,5 kg Einsatzprodukt pro Liter Katalysator und Stunde. Die eingesetzten Isocamphyl-guajakole bzw. Isocamphyl-phenole können mit
15 einem geeigneten reaktionsinerten Lösungsmittel, beispielsweise aliphatischen Monoalkoholen oder Cyclohexanol in einer Menge von 10 bis 100, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Einsatzproduktes, verdünnt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren zeigen sehr hohe Standzeiten; bisher sind 12.000 bis 15.000 Stunden beobachtet worden, bei denen Versuche
20 ohne erkennbares Nachlassen der Aktivität abgebrochen wurden.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte sind praktisch frei von aromatischen Anteilen.

Nach der Hydrierung ohne Lösungsmittel können die erhaltenen Isocamphyl-cyclohexanole nach destillativer Entfernung eventuell gebildeter Leichtsieder normalerweise ohne weiteren Reinigungsprozeß, bei der Hydrierung mit Lösungsmittel
25 nach zusätzlicher Abdestillation des Lösungsmittels, weiterverarbeitet werden. Es ist jedoch auch möglich, die erhaltenen Isocamphyl-cyclohexanole destillativ oder mit anderen bekannten physikalischen Trennmethoden zu trennen und aufzukonzentrieren.

Beispiele

Beispiel 1

Ein senkrecht stehendes, wärmeisoliertes Hochdruckrohr aus nichtrostendem, säurefestem Stahl von 45 mm Innendurchmesser und 1 m Länge, das vorher mit Stickstoff sauerstofffrei gespült worden war, wurde mit 1,4 l durch Tablettierung von Pulvern von Kobalt-, Mangan- und Kupfer-Oxiden hergestellter Formkörper gefüllt. Der Kobaltgehalt der Tabletten lag bei 54 Gew.-%, der Mangangehalt bei 15 Gew.-% und der Kupfergehalt bei 0,2 Gew.-%. Die Tabletten hatten bei einer Zylinderhöhe von 5 mm und einem Durchmesser von 5 mm eine Druckfestigkeit von 415 N/cm² auf die plane Zylinderoberfläche und von 120 N auf die gewölbte Formkörperoberfläche sowie eine innere Oberfläche von 165 m²/g.

Die Tabletten wurden zunächst 6 Stunden im Stickstoffstrom getrocknet (Temperatur: max. 200°C, Menge: 5 Nm³ N₂/h). Die Aktivierung erfolgte unter einem Stickstoffdruck von 200 bar bei einer Temperatur zwischen 180 und 280°C, wobei dem Stickstoff allmählich Wasserstoff zugemischt wurde, dessen Zuzmischungsanteil anfangs 10 bis 15 Vol.-% betrug. Innerhalb von 24 Stunden wurde der Stickstoffanteil der Gasmischung mehr und mehr vermindert, bis schließlich reiner Wasserstoff den Reaktor durchströmte. Die Aktivierung war beendet, sobald sich kein Reaktionswasser im nachgeschalteten Abscheider mehr ansammelte.

Nach der Aktivierung des Katalysators wurde der Wasserstoffdruck im Reaktorsystem auf 300 bar erhöht. Anschließend wurden stündlich 170 g einer 38 gew.-%igen Lösung eines Gemisches aus Isocamphyl-guajakolen, wie es bei der Alkylierung von Camphen mit Guajakol anfällt, in Cyclohexanol gemeinsam mit 1,5 Nm³ Wasserstoff unter einem Druck von 300 bar von oben nach unten durch das Hochdruckrohr gepumpt, wobei die zu hydrierende Mischung vor Eintritt in das Hochdruckrohr in einem vorgeschalteten elektrisch beheizten Wärmeaustauscher auf eine Temperatur von 190°C erhitzt wurde.

Das das Reaktionsrohr verlassende Reaktionsprodukt wurde in einem zweiten Wärmeaustauscher (Wasserkühler) unter 300 bar Wasserstoffdruck auf eine Temperatur <60°C abgekühlt und in einem Gasabscheider vom überschüssigen Wasserstoff, der wieder in das Reaktionssystem zurückgeführt wurde, getrennt.

Nach weiterer Abkühlung auf eine Temperatur $<30^{\circ}\text{C}$ und Entspannung auf Normaldruck wurde das Reaktionsprodukt UV-spektroskopisch untersucht.

Es wurde festgestellt, daß der Restaromatanteil bei weniger als 0,1 Gew.-% lag.

5 Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein glasklares viskoses Öl erhalten, das die isomeren Isocamphylverbindungen
2-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan,
3-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan und
4-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan
10 im Mischungsverhältnis von ca. 3:1:2 enthielt und angenehm nach Sandelholz duftete.

Der Katalysator war nach einer Laufzeit von 10106 Stunden unverändert wirksam.

Beispiel 2

15 Ein senkrecht stehendes, wärmeisoliertes Hochdruckrohr aus nichtrostendem, säurefestem Stahl von 45 mm Innendurchmesser und 1 m Länge, das vorher mit Stickstoff sauerstofffrei gespült worden war, wurde mit 1,4 l durch Tablettierung von Pulvern von Kobalt-, Mangan-, Barium- und Kupfer-Oxiden hergestellter Formkörper gefüllt. Der Kobaltgehalt der Tabletten lag bei 53 Gew.-%, der Mangan-
20 gehalt bei 14 Gew.-%, der Bariumgehalt bei 0,9 Gew.-% und der Kupfergehalt bei 0,2 Gew.-%. Die Tabletten hatten bei einer Zylinderhöhe von 5 mm und einem Durchmesser von 5 mm eine Druckfestigkeit von 420 N/cm^2 auf die plane Zylinderoberfläche und von 128 N auf die gewölbte Formkörperfläche sowie eine innere Oberfläche von $168\text{ m}^2/\text{g}$.

25 Die Tabletten wurden zunächst 6 Stunden im Stickstoffstrom getrocknet (Temperatur: max. 200°C , Menge: $5\text{ Nm}^3\text{ N}_2/\text{h}$). Die Aktivierung erfolgte unter einem Stoffdruck von 200 bar bei einer Temperatur zwischen 180 und 280°C , wobei dem Stickstoff allmählich Wasserstoff zugemischt wurde, dessen Zuzmischungsanteil anfangs 10 bis 15 Vol.-% betrug. Innerhalb von 24 Stunden wurde der Stickstoffanteil der Gasmischung mehr und mehr vermindert, bis
30 schließlich reiner Wasserstoff den Reaktor durchströmte. Die Aktivierung war be-

endet, sobald sich kein Reaktionswasser im nachgeschalteten Abscheider mehr ansammelte.

5 Nach der Aktivierung des Katalysators wurde der Wasserstoffdruck im Reaktorsystem auf 300 bar erhöht. Anschließend wurden stündlich 180 g einer 38 gew.-%igen Lösung eines Gemisches aus Isocamphyl-guajakolen, wie es bei der Alkylierung von Camphen mit Guajakol anfällt, in Cyclohexanol gemeinsam mit 1,5 Nm³ Wasserstoff unter einem Druck von 300 bar von oben nach unten durch das Hochdruckrohr gepumpt, wobei die zu hydrierende Mischung vor Eintritt in das Hochdruckrohr in einem vorgeschalteten elektrisch beheizten Wärmeaustauscher auf eine Temperatur von 210°C erhitzt wurde.

Das das Reaktionsrohr verlassende Reaktionsprodukt wurde in einem zweiten Wärmeaustauscher (Wasserkühler) unter 300 bar Wasserstoffdruck auf eine Temperatur >60°C abgekühlt und in einem Gasabscheider vom überschüssigen Wasserstoff, der wieder in das Reaktionssystem zurückgeführt wurde, getrennt.

15 Nach weiterer Abkühlung auf eine Temperatur <30°C und Entspannung auf Normaldruck wurde das Reaktionsprodukt UV-spektroskopisch untersucht.

Es wurde festgestellt, daß der Restaromatanteil bei weniger als 0,1 Gew.-% lag.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein glasklares viskoses Öl erhalten, das die isomeren Isocamphylverbindungen
20 2-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan,
3-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan und
4-Hydroxy-1-(5-isocamphyl)-cyclohexan
im Mischungsverhältnis von ca. 3:1:3 enthielt und angenehm nach Sandelholz duftete.

25 Der Katalysator war nach einer Laufzeit von 4 026 Stunden unverändert wirksam.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Isocamphyl-cyclohexanolen aus Verbindungen Isocamphyl-guajakol oder Isocamphyl-phenol durch Hydrierung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren dienende trägerfreie Formkörper eingesetzt werden, die durch Reduktion von Formkörpern aus verpreßten Pulvern von Kobalt-, Mangan-, Kupfer(hydr)oxiden und gegebenenfalls von (Hydr)Oxiden der Erdalkalimetalle erhältlich sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Reduktion zu verwendenden Formkörper aus verpreßtem Metall(hydr)oxidpulvern (jeweils berechnet als Metall) 40 bis 65 Gew.-% Kobalt, 10 bis 20 Gew.-% Mangan, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Kupfer und 0 bis 5 Gew.-% Erdalkalimetall enthalten, wobei sich die Prozentangaben auf die Gesamtmenge Metalloxid-Pulvergemisch beziehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere (Hydr)Oxide der Erdalkalimetalle in dem verpreßten (Hydr)Oxidpulver vorliegen können, wobei für den Fall des Vorliegens mehrerer (Hydr)Oxidpulver jedes dieser (Hydr)Oxidpulver in einer Menge vorliegt, die nicht kleiner als 20 Gew.-% und nicht größer als 80 Gew.-% des Gesamtgehalts von bis zu 5 Gew.-% ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper aus verpreßten Metall(hydr)oxidpulvern eine Druckfestigkeit von 300 bis 800 N/cm² auf die Formkörperoberfläche (gemessen nach DIN 50 106) besitzen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wonach die Formkörper aus verpreßten Metall(hydr)oxidpulvern eine innere Oberfläche von 30 bis 200 m²/g aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wonach der Wasserstoffdruck 20 bis 400 bar, bevorzugt 50 bis 350 bar, besonders bevorzugt 100 bis 300 bar, beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wonach die Hydriertemperatur 140 bis 240°C, bevorzugt 160 bis 230°C beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Verfahrens pro Mol Ausgangsmaterial mindestens die 10fache molare Menge Wasserstoff den Reaktor passiert.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß kontinuierlich in der Rieselfase an fest angeordneten Katalysatoren gearbeitet wird und eine Katalysatorbelastung von 0,05 bis 1,0 kg, bevorzugt von 0,1 bis 0,5 kg Ausgangsprodukt, pro Liter Katalysator und Stunde eingestellt wird.
10. 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren vor ihrem Einsatz durch Behandlung mit Wasserstoff bei 180 bis 280°C und 20 bis 300 bar Wasserstoffdruck reduziert werden, wobei der Wasserstoff zu Beginn der Reduktion als Wasserstoff/Inertgas-Gemisch eingesetzt wird und der Inertgasanteil im Verlauf der Reduktion vollständig entfernt wird.
15. 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzprodukt mit 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-% eines reaktionsinerten Lösungsmittels, bezogen auf das Einsatzprodukt, verdünnt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C29/20 C07C35/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 014 944 A (J.B. HALL, ET AL.) 29 March 1977 cited in the application see examples II, IX, XII ---	1
A	DE 29 21 139 A (HAARMAN & REIMER) 4 December 1980 cited in the application see example 3 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 August 1997

Date of mailing of the international search report

03.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02870

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 51, no. 21, 10 November 1957 Columbus, Ohio, US; abstract no. 17107c, L.A. KHELFITS, ET AL.: "Industrial method for the manufacture of santalidol" XP002038808 see abstract & MASOLBOINO-ZHIROVAYA PROM., vol. 23, no. 6, 1957, pages 35-38, -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4014944 A	29-03-77	DE 2707340 A	08-09-77
		GB 1577646 A	29-10-80
		JP 52106853 A	07-09-77
		JP 57049079 B	20-10-82
		JP 57016827 A	28-01-82
		JP 57118507 A	23-07-82
		NL 7702026 A,B,	05-09-77
		US 4061686 A	06-12-77

DE 2921139 A	04-12-80	EP 0019845 A	10-12-80
		JP 55157528 A	08-12-80
		US 4245124 A	13-01-81

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02870

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C29/20 C07C35/21

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 014 944 A (J.B. HALL, ET AL.) 29.März 1977 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele II,IX,XII ---	1
A	DE 29 21 139 A (HAARMAN & REIMER) 4.Dezember 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 3 --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03.09.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02870

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 51, no. 21, 10.November 1957 Columbus, Ohio, US; abstract no. 17107c, L.A. KHELFITS, ET AL.: "Industrial method for the manufacture of santalidol" XP002038808 siehe Zusammenfassung & MASOLBOINO-ZHIROVAYA PROM., Bd. 23, Nr. 6, 1957, Seiten 35-38, -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4014944 A	29-03-77	DE 2707340 A	08-09-77
		GB 1577646 A	29-10-80
		JP 52106853 A	07-09-77
		JP 57049079 B	20-10-82
		JP 57016827 A	28-01-82
		JP 57118507 A	23-07-82
		NL 7702026 A,B,	05-09-77
		US 4061686 A	06-12-77

DE 2921139 A	04-12-80	EP 0019845 A	10-12-80
		JP 55157528 A	08-12-80
		US 4245124 A	13-01-81
