



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 2/40
C 07 C 11/21

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

620 182

⑳ Gesuchsnummer:	12552/75	㉔ Inhaber:	Nissan Chemical Industries Ltd., Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
㉒ Anmeldungsdatum:	26.09.1975		
③① Priorität(en):	26.09.1974 JP 49-110748 16.07.1975 JP 50-86993	㉒ Erfinder:	Atsuo Murata, Funabashi-shi/Chiba-ken (JP) Shuji Tsuchiya, Funabashi-shi/Chiba-ken (JP) Akihiro Konno, Funabashi-shi/Chiba-ken (JP) Juntaro Tanaka, Hamamatsu-shi/Shizuoka-ken (JP) Kunihiko Takabe, Hamamatsu-shi/Shizuoka-ken (JP)
㉔ Patent erteilt:	14.11.1980		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.11.1980	㉔ Vertreter:	Walter Fr. Moser Patent Service S.A., Genève

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Myrcen.

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Myrcen durch Dimerisierung von Isopren beschrieben, bei dem man die Umsetzung in Gegenwart eines cyclischen Äthers und/oder eines N-Alkylmorpholins sowie in Gegenwart von 0,5 - 20 Mol-% eines Alkalimetalls als Katalysator, bezogen auf das Isopren, und in Gegenwart von 1 - 20 Mol-% eines primären oder sekundärenamins mit verzweigt-kettigen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffgruppen, bezogen auf das Isopren, durchführt. Die Umsetzung wird vorzugsweise unter Verwendung einer einphasigen Katalysatorlösung durchgeführt. Als Alkalimetall wird Natriummetall oder Kaliummetall eingesetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Myrcen durch Dimerisierung von Isopren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines cyclischen Äthers und/oder eines N-Alkylmorpholins sowie in Gegenwart von 0,5–20 Mol% eines Alkalimetalls als Katalysator, bezogen auf das Isopren, und in Gegenwart von 1–20 Mol% eines primären oder sekundären Amins mit verzweigt-kettigen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffgruppen, bezogen auf das Isopren, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung unter Verwendung einer einphasigen Katalysatorlösung durchführt, welche durch Auflösung des Alkalimetalls in einem Lösungsmittel hergestellt wurde, welches den cyclischen Äther und/oder das N-Alkylmorpholin und das primäre oder sekundäre Amin mit verzweigt-kettigen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffgruppen, sowie einen ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Typ eines konjugierten Diens, vom Styroltyp oder vom Typ einer polycyclischen aromatischen Verbindung umfasst.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetall Natriummetall oder Kaliummetall einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als primäres oder sekundäres Amin Isopropylamin, t-Butylamin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, sec-Butylamin, Isobutylamin, Diisobutylamin und Di-sec-Butylamin einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als cyclischen Äther Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran oder ein alkyl-substituiertes Tetrahydrofuran einsetzt und als N-Alkylmorpholin N-Äthylmorpholin.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als ungesättigten Kohlenwasserstoff Isopren in einem Molverhältnis zum Alkalimetall von 0,5–5 einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als ungesättigten Kohlenwasserstoff Butadien in einem Molverhältnis zum Alkalimetall von 0,5–5 einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als ungesättigten Kohlenwasserstoff einen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff in einem Molverhältnis zum Alkalimetall von 0,5–5 einsetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Myrcen durch Dimerisation von Isopren.

Bisher sind verschiedene Verfahren zur Herstellung eines Kettendimeren durch die Dimerisation von Isopren in Gegenwart eines Katalysators in Form eines Alkalimetalls, z. B. in Form von Natriummetall oder Kaliummetall oder in Form eines Metallkomplexes derselben bekanntgeworden. Dabei findet man jedoch unter den Dimeren des Isoprens kein Myrcen oder nur Spuren Myrcen. Myrcen ist ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Herstellung synthetischer Riechstoffe und Vitamine. Bisher wurde Myrcen durch thermisches Cracken von β -Pinen hergestellt, welches aus Terpentinöl gewonnen wird. Aufgrund einer Verknappung von Terpentinöl ist es erwünscht, Myrcen synthetisch herzustellen.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur synthetischen Herstellung von Myrcen zu schaffen, welches selektiv in guten Ausbeuten Myrcen liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Verfahren zur Herstellung von Myrcen durch Dimerisierung von Isopren gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Um-

setzung in Gegenwart eines cyclischen Äthers und/oder eines N-Alkylmorpholins sowie in Gegenwart von 0,5–20 Mol% eines Alkalimetalls als Katalysator, bezogen auf das Isopren, und in Gegenwart von 1–20 Mol% eines primären oder sekundären Amins mit verzweigt-kettigen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffgruppen, bezogen auf das Isopren, durchführt.

Zur Herstellung von Myrcen ist es erforderlich, spezifische Lösungsmittel, Katalysatoren und Zusatzstoffe einzusetzen, und zwar in spezifischen Mengen. Erfindungsgemäss gelingt es, Myrcen direkt aus Isopren herzustellen, obwohl nach herkömmlichen Verfahren dabei nur Spuren an Myrcen gebildet werden.

Die direkte Synthese von Myrcen aus Isopren kann nach zwei Varianten durchgeführt werden, nämlich nach einer einstufigen Variante und nach einer zweistufigen Variante. Die Ausbeute an Myrcen bei Durchführung des zweistufigen Verfahrens ist höher als bei Durchführung des einstufigen Verfahrens.

Zunächst soll das einstufige Verfahren erläutert werden. Bei dem einstufigen Verfahren werden alle Komponenten, nämlich Isopren, das Amin und das Alkalimetall sowie das Lösungsmittel in den jeweiligen Mengen vermischt und umgesetzt. Als spezielles Lösungsmittel wird eine cyclische Verbindung mit einer Ätherbindung verwendet (im folgenden als cyclischer Äther bezeichnet), wie Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran oder alkylsubstituiertes Tetrahydrofuran (z. B. 2-Methyltetrahydrofuran). Es ist ferner möglich, Benzol oder Trialkylamine (wie Triäthylamin) dem cyclischen Äther zuzusetzen, und zwar in einem Mengenverhältnis von weniger als 1. Es ist ferner möglich, anstelle des cyclischen Äthers ein N-Alkylmorpholin, wie N-Äthylmorpholin einzusetzen. Die Umsetzung unter Bildung von Myrcen wird durch die Menge des spezifischen Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst. Gewöhnlich ist es bevorzugt, ein Gewichtsverhältnis von $1\text{--}1\frac{1}{4}$ des spezifischen Lösungsmittels zur Menge des Isoprenmonomeren zu wählen.

Als spezifische Katalysatoren kommen erfindungsgemäss Alkalimetalle in Frage, wie Natrium, Kalium od. dgl., welche bisher bereits als Katalysatoren zur Oligomerisierung von Isopren verwendet wurden. Die Menge des Alkalimetalls beträgt 0,5–20 Mol% bezogen auf Isopren. Wenn weniger als 0,5 Mol% Alkalimetall eingesetzt werden, so findet die Oligomerisierung von Isopren nur in geringem Masse statt. Wenn mehr als 20 Mol% Alkalimetall eingesetzt werden, so verläuft die Umsetzung sehr rasch und die Ausbeute an Myrcen sinkt.

Ferner werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren spezielle Zusatzstoffe zur Begünstigung der selektiven Bildung von Myrcen zugesetzt, nämlich spezielle Aminverbindungen.

Dabei handelt es sich um ein primäres Amin mit einer verzweigt-kettigen Kohlenwasserstoffgruppe, welche mit dem Stickstoffatom verbunden ist (verzweigt-kettiges primäres Amin), wie Isopropylamin, tert-Butylamin od. dgl. oder um ein sekundäres Amin (ausser den geradkettigen sekundären Aminen), wie Diisopropylamin, Dicyclohexylamin od. dgl. Unter den spezifischen primären und sekundären Aminen sind besonders sekundäre Amine bevorzugt, welche eine verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffgruppe aufweisen (verzweigt-kettiges sekundäres Amin), wie Diisopropylamin oder Dicyclohexylamin, da hierdurch die selektive Bildung von Myrcen besonders begünstigt wird. Die Menge des spezifischen primären oder sekundären Amins beträgt 1–20 Mol% bezogen auf Isopren.

Zur Herstellung von Myrcen vermischt man vorzugsweise 5–200 Mole Isopren bezogen auf 1 Mol des Alkalimetalls in der Katalysatorlösung mit der Katalysatorlösung. Wenn man mehr als 200 Mole einsetzt, so ist die Ausbeute an Myrcen recht gering. Wenn man weniger als 5 Mole einsetzt, so ist die

Ausbeute an höheren Oligomeren sehr hoch. Die Dimerisation von Isopren wird vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb 50° C unter Inertgas durchgeführt. Nach der Umsetzung wird der Katalysator durch Zusatz eines Alkohols oder durch Zusatz von Wasser inaktiviert und danach trennt man durch herkömmliche Destillation das Reaktionsgemisch auf, und zwar in das überschüssige Isopren, das Lösungsmittel, das Myrcen und die Isoprentrimere. Das nicht umgesetzte Isopren und das Lösungsmittel werden zurückgewonnen und wieder eingesetzt.

Das spezifische primäre oder sekundäre Amin kann in jeder Stufe vor Zugabe des Isoprens dem Reaktionssystem zugemischt werden.

Die Reihenfolge der Zugabe des Amins, des Katalysators und des Lösungsmittels ist beliebig.

Im folgenden soll das zweistufige Verfahren erläutert werden. Das zweistufige Verfahren hat den Vorteil einer höheren Ausbeute an Myrcen im Vergleich zum einstufigen Verfahren. Bei dem einstufigen Verfahren werden zunächst alle Komponenten, nämlich das Isopren, das Amin, das Alkalimetall und das Lösungsmittel vermischt. Bei dem zweistufigen Verfahren wird demgegenüber eine einphasige Katalysatorlösung hergestellt, wozu man das Alkalimetall, das Amin und das Lösungsmittel und einen oder mehrere ungesättigte Kohlenwasserstoffe verwendet und danach wird das Isopren mit der erhaltenen Katalysatorlösung vermischt, wobei die Reaktion stattfindet und Myrcen gebildet wird. Bei dem einstufigen Verfahren werden Trimerer oder höhere Oligomere des Isoprens gebildet (geringe Selektivität für Myrcen), da nämlich das Isopren in dem gleichen Reaktionssystem mit dem festen Alkalimetall in Kontakt kommt. Demgegenüber wird bei dem zweistufigen Verfahren das Isopren ausschliesslich mit einer einphasigen Katalysatorlösung kontaktiert, so dass die Mengen an Trimeren oder höheren Oligomeren des Isoprens recht gering sind, während die Ausbeute an Myrcen sehr hoch ist (grosse Selektivität an Myrcen).

Im folgenden soll das zweistufige Verfahren und insbesondere die Herstellung der einphasigen Katalysatorlösung erläutert werden. Zur Herstellung von Myrcen vermischt man vorzugsweise 5–200 Mole Isopren mit einer 1 Mol Alkalimetall enthaltenden Katalysatorlösung. Wenn man mehr als 200 Mole zumischt, so ist die Ausbeute an Myrcen recht gering. Wenn man weniger als 5 Mole zumischt, so ist die Ausbeute an höheren Oligomeren zu hoch. Die Dimerisierung des Isoprens wird vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb 50° C in einem Inertgas durchgeführt. Nach der Umsetzung wird der Katalysator durch Zusatz eines Alkohols oder durch Zusatz von Wasser inaktiviert und das Reaktionsgemisch wird durch herkömmliche Destillation aufgetrennt, und zwar in Isopren, das Lösungsmittel, Myrcen und die Isoprentrimere. Das nicht umgesetzte Isopren und das Lösungsmittel können zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden.

Die Reihenfolge der Kontaktierung des Isoprens mit der einphasigen Katalysatorlösung kann beliebig gewählt werden. Man kann z. B. Isopren zu der einphasigen Katalysatorlösung geben oder man kann die einphasige Katalysatorlösung zu dem Isopren geben oder man kann kontinuierlich Isopren und die einphasige Katalysatorlösung zusammenführen. Es ist bevorzugt, eine einphasige Katalysatorlösung zu verwenden, welche durch Vermischen des cyclischen Äthers und/oder des N-Alkylmorpholins (Lösungsmittel) des spezifischen primären oder sekundären Amins und eines gewünschten ungesättigten Kohlenwasserstoffs sowie des Alkalimetalls hergestellt wurde. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen insbesondere konjugierte Diene in Frage, wie Isopren, Butadien, Piperylen; Verbindungen vom Styroltyp, wie Styrol, α -Methylstyrol; polycyclische aromatische Verbindungen, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl od. dgl. sowie Mischungen dersel-

ben. Wenn ein Kohlenwasserstoff vom Typ des konjugierten Diens oder vom Typ des Styrols eingesetzt wird, so ist es erforderlich, zur Auflösung des Alkalimetalls das spezifische Amin zuzusetzen. Wenn man lediglich den ungesättigten Kohlenwasserstoff oder lediglich das Amin einsetzt, so kommt es nicht zu einer Auflösung des Alkalimetalls. Wenn man zu einer solchen Mischung, welche entweder den ungesättigten Kohlenwasserstoff oder das spezifische Amin enthält, Isopren gibt, so ist es schwierig, das Myrcen herzustellen und es werden höhere Oligomere gebildet. Die Menge an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff oder an dem Amin, welche für die Auflösung des Alkalimetalls erforderlich ist, liegt vorzugsweise bei mehr als $\frac{1}{2}$ Mol des ungesättigten Kohlenwasserstoffs oder bei mehr als $\frac{1}{2}$ Mol des spezifischen Amins bezogen auf 1 Mol des Alkalimetalls. Wenn man jeweils weniger als $\frac{1}{2}$ Mol einsetzt, so verbleibt ein Teil des Alkalimetalls in fester Form, ohne sich aufzulösen. Wenn dies der Fall ist, nämlich wenn Alkalimetall in nichtaufgelöster Form zurückbleibt, so ist es bevorzugt, dieses durch Filtrieren abzutrennen. Wenn man eine polycyclische aromatische Verbindung als ungesättigten Kohlenwasserstoff einsetzt, so kann das Alkalimetall auch ohne Zusatz des spezifischen Amins leicht aufgelöst werden. In einem solchen Falle, d. h. bei Abwesenheit des spezifischen Amins, wird jedoch kein Myrcen gebildet. Es ist somit erforderlich, das spezifische Amin zuzusetzen. Wenn man als ungesättigten Kohlenwasserstoff Isopren einsetzt, so wählt man vorzugsweise $\frac{1}{2}$ –5 Mol Isopren bezogen auf 1 Mol des Alkalimetalls. Die Menge des spezifischen Amins beträgt vorzugsweise mehr als $\frac{1}{2}$ Mol bezogen auf 1 Mol des Alkalimetalls.

Wenn man Kalium als Alkalimetall verwendet, so wird selbst bei Zugabe von mehr als 5 Molen des spezifischen Amins bezogen auf 1 Mol des Kaliums die Selektivität nicht herabgesetzt. Die Menge des Lösungsmittels unterliegt keinen Beschränkungen. Vorzugsweise wählt man ein Gewichtsverhältnis des Lösungsmittels zu Isopren von etwa 1– $\frac{1}{4}$. Die einphasige Katalysatorlösung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von –20–40° C hergestellt.

Die bei der erfindungsgemässen Umsetzung gebildeten Produkte umfassen einen hohen Gehalt an Myrcen und geringe Mengen an anderen Isoprendimeren mit anderer Struktur. Somit eignet sich dieses Produkt ausgezeichnet als Ausgangsmaterial zur Herstellung von synthetischen Parfümen und synthetischen Vitaminen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. In diesen Beispielen wurden die gaschromatographischen Analysen unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Analyse hinsichtlich Isopren und Myrcen:

Säule:

Silikonkautschuk SE 30/Chromosorb W

Durchmesser: 3 mm

Länge: 4 m

Trärgas:

He; 40 ml/min

Temperatur:

70° C zu Beginn;

Anstieg von 15° C/min.

Auf der hinteren Flanke des Myrcen-Peaks (8 min) erscheint ein kleiner flacher Peak. Es wird angenommen, dass es sich dabei um ein Isoprendimeres mit einer anderen Struktur handelt. Der Hauptpeak wurde anhand des Infrarotspektrums, des Massenspektrums und des NMR-Spektrums als Myrcen identifiziert.

Beispiel 1

Ein trockener Druckreaktor aus Glas wird in ein Wasserbad von etwa 20° C getaucht. Ein trockener Stickstoffstrom wird während mehrerer Minuten durch einen Probeneinlass in

den Reaktor geleitet und danach gibt man 50 g Tetrahydrofuran (THF), 0,2 g Natriummethylstücke (3,1 Mol% bezogen auf Isopren) und 1 g Diisopropylamin (DIPA) (3,4 Mol% bezogen auf Isopren) unter Rühren in den Reaktor. Nach dieser Zugabe gibt man 20 g Isopren (IP) in den Reaktor und das Ganze wird unter Aufrechterhaltung einer Reaktortemperatur von 20° C umgesetzt. Es findet dabei eine Farbänderung von farblos über blassgelb zu schwarzbraun statt, je nach Fortschreiten der Reaktion. Nach 30 min wird der Katalysator durch Zugabe von Äthylalkohol inaktiviert und die Mengen an Isopren und Myrcen werden durch gaschromatographische Analyse bestimmt. Die Menge an umgewandeltem Isopren (Umsatz) beträgt 23,5% und die Ausbeute an Myrcen bezogen auf das umgesetzte Isopren (im folgenden als Ausbeute bezeichnet) beträgt 52%. Die gleiche Reaktion wird wiederholt, wobei jedoch die Reaktionsdauer 40 min beträgt. Die gas-

chromatographische Analyse zeigt, dass der Isoprenumsatz 32% beträgt und dass die Ausbeute an Myrcen 41,3% beträgt.

Beispiel 2

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man jedoch 20 g THF als Lösungsmittel einsetzt und 0,2 g Kaliummetallstücke als Katalysator und wobei die Reaktionsdauer 5 min beträgt. Die gaschromatographische Analyse zeigt einen Isoprenumsatz von 15% und eine Myrcenausbeute von 57%.

Beispiel 3

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wird wiederholt, wobei man jeweils 50 g des Lösungsmittels gemäss Tabelle 1 einsetzt und wobei man die Bedingungen entsprechend der Spalte «Bemerkungen» in der Tabelle variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	Lösungsmittel	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)	Bemerkungen
S42	THF	55,2	14,5	150	
S41	2-Methyltetrahydrofuran	21,0	21,0	120	
R76	N-Äthylmorpholin	44,0	28,0	120	Temperatur 40° C;
R2	THF/Benzol (1:1) ¹	41,0	21,0	180	Na 0,6 g
R6	THF/TEA (1/1) ²	46,0	19,0	290	Na 0,1 g
R75	Äthyläther	Spuren	–	420	Na 0,5 g
					Das Isopren wird zu 100% zurückgewonnen
M94	Äthylenglycoldimethyläther	–		120	kein Umsatz des Isoprens

¹ Gewichtsverhältnis

² TEA: Triäthylamin

Beispiel 4

Das Verfahren gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man jeweils 1 g des in Tabelle 2 angegebenen Amins einsetzt

und wobei man als Katalysator Kaliummetall oder Natriummethyl einsetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Nr.	Amin	Katalysator (g)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
S18	Isopropylamin	K 0,2	24,0	36,0	15
S31	Isopropylamin	Na 0,2	20,0	30,0	180
S21	sec-Butylamin	K 0,2	17,0	69,0	13
S10	tert-Butylamin	K 0,2	20,0	56,0	15
S30	tert-Butylamin	Na 0,2	25,6	21,5	90
R59	Dicyclohexylamin	Na 0,2	45,0	26,0	30
R60	Dicyclohexylamin	K 0,2	38,0	35,0	15
R32	n-Propylamin	Na 0,1	Spur	13,5	180
S19	n-Propylamin	K 0,2	16,0	73,0	110
R53	Di-n-propylamin	Na 0,2	4,4	63,5	90
R62	Di-n-butylamin	Na 0,2	4,5	77,0	30
R45	Diäthylamin	Na 0,2	Spur	27,0	180

Beispiel 5

Das Verfahren gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man jedoch die Reaktionstemperatur, den Katalysator (Na oder K) und den Zusatzstoff (DIPA) gemäss Tabelle 3 variiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es wird festgestellt, dass die Reaktionstemperatur nicht innerhalb des getesteten Bereichs beschränkt werden muss.

Tabelle 3

Nr.	Reaktions- temperatur (° C)	Katalysator (g)	Zusatzstoff (g)	Methode 1 Ausbeute an Myrcen (%)	Isopren- umsatz (%)	Reaktions- dauer (min)	Methode 2 Ausbeute an Myrcen (%)	Isopren- umsatz (%)	Reaktions- dauer (min)
R92	-20	K 0.3	DIPA 1.4	55.0	24.0	240	56.0	20.0	150
R85	0	Na 0.2	DIPA 1.0	41.7	29.0	300	51.5	19.5	180
R86	0	Na 0.2	DIPA 0.5	56.7	26.0	150	51.5	19.5	180
R88	4	K 0.3	DIPA 1.0	41.0	47.0	60	56.0	24.4	20
R39	etwa 20	K 0.2	DIPA 1.0	46.0	37.0	5	62.0	17.5	3
		K 0.4	DIPA 1.0	38.6	49.5	25	—	—	—
R28	40	Na 0.1	DIPA 1.0	33.3	37.5	50	50.0	12.5	10
R64	10	K 0.2	DIPA 1.0	51.0	27.0	40	50.0	—	—

Beispiel 6

Das Verfahren gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man 20 g Isopren und 20 g THF einsetzt und die Umsetzung

bei 20° C durchführt. Die Menge an Natriummetall (Katalysator) und die Menge an DIPA (Zusatzstoff) wird variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Nr.	Katalysator Na (Mol%)	Zusatzstoff DIPA (Mol%)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
E54	1	3.4	39.0	8.5	120
R3	3	3.4	44.6	28.0	35
E55	6	3.4	30.5	29.5	10
E56	10	3.4	33.0	25.0	5
E57	20	3.4	23.0	36.1	5
E50	3.0	1	26.3	23.2	15
R10	3.0	6.8	42.2	22.3	60
E51	3.0	10	25.4	28.8	120
E52	3.0	20	17.0	24.2	180
E53	3.0	40	tr	28.0	420

Beispiel 7

Das Verfahren gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man 20 g THF und 20 g Isopren einsetzt und wobei man die

Umsetzung bei 20° C durchführt. Die Menge an Na und an DIPA wird variiert (10 Mol% oder 20 Mol%). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Nr.	Katalysator Na (g)	Zusatzstoff DIPA (g)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
E60	0,67 (10 Mol%)	3 (10 Mol%)	45	23	20
E58	1,34 (20 Mol%)	6 (20 Mol%)	38	23	30

Beispiel 8

Ein trockener Druckreaktor aus Glas wird in ein Wasserbad von 20° C getaucht. Ein trockener Stickstoffgasstrom wird durch einen Probeneinlass während mehrerer Minuten in den Reaktor geleitet. Dann wird der Reaktor unter Rühren mit 20 g Tetrahydrofuran (THF), 0,46 g Natriummetallstücken, 2 g Diisopropylamin (DIPA) und 1,36 g Isopren beschickt. Unter Rühren wird dann das Natriummetall aufgelöst, wobei eine einphasige schwarzbraune Lösung erhalten wird. Nach Herstellung der Katalysatorlösung gibt man 20 g Isopren hinzu, wobei die Temperatur des Reaktors auf 20° C gehalten wird. Nach 30 min wird der Katalysator durch Zusatz von Äthylalkohol inaktiviert und die Mengen an Isopren und Myrcen werden durch gaschromatographische Analyse be-

stimmt. Die Isoprenumwandlung beträgt 15,4% und die Ausbeute an Myrcen beträgt 73%.

Beispiel 9

Das Verfahren gemäss Beispiel 8 wird wiederholt, wobei man jedoch 0,23 g Natriummetall und 1 g DIPA einsetzt und die Umsetzung während 60 min durchführt. Die gaschromatographische Analyse zeigt, dass der Isoprenumsatz 23% und dass die Ausbeute an Myrcen 54% beträgt.

Beispiel 10

Das Verfahren gemäss Beispiel 9 wird wiederholt, wobei man $2/_{100}$ Mole der verschiedenen organischen Verbindungen gemäss Tabelle 6 anstelle der 1,36 g Isopren zur Herstellung

der Katalysatorlösung einsetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Nr.	Organische Verbindung	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)	Bemerkungen
47	Butadien	56	14	210	
48	Piperylen	29	29	45	
49	Styrol	52	16	120	
50	α -Methylstyrol	56	17	20	
54	Naphthalin	50	16	30	
55	Anthracen	31	26	90	
56	Phenanthren	60	19	10	
58	Diphenyl	60	18	45	
70	Terphenyl	43	25	10	¹ / ₁₀₀ Mole Terphenyl

Beispiel 11

Das Verfahren gemäss Beispiel 9 wird wiederholt, wobei man jedoch die Menge des Natriummetalls variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Nr.	Natriummetall (g)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
A61	0,06	47	7	60
A62	0,12	61	18	30
A59	0,23	55	15	5
A64	0,46	60	18	10

Beispiel 12

Das Verfahren gemäss Beispiel 9 wird wiederholt, wobei man die Menge an DIPA variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Nr.	Menge an DIPA (g)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
A65	0,5	47	19	20
A59	1	55	15	5
A67	1,5	59	18	20
A68	2	52	16	20

Beispiel 13

Ein Katalysator wird hergestellt durch Vermischen von 1,36 g Isopren, 0,23 g Natriummetall, 1 g DIPA und 20 g THF unter Rühren bei der in Tabelle 9 angegebenen Temperatur. Das Verfahren gemäss Beispiel 9 wird wiederholt, wobei man den jeweiligen Katalysator einsetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

Nr.	Temperatur der Herstellung des Katalysators (°C)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
25				
30	A73 -20	58	21	10
	A82 0	47	20	10
	A59 20	55	15	5
	A42 40	52	12	240

Beispiel 14

Das Verfahren gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, wobei man die Menge an Isopren für die Oligomerisierung des Isoprens gemäss Tabelle 10 variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Nr.	Isoprenmenge (g)	Ausbeute an Myrcen (%)	Isoprenumsatz (%)	Reaktionsdauer (min)
45				
50	N44 80	30	13	120
	N43 60	47	19	35
	N42 40	52	22	30
	N52 20	52	26	20

Beispiel 15

Einen trockenen Druckreaktor aus Glas taucht man in ein Wasserbad von 40° C. Sodann wird dieser Druckreaktor mit 20 g N-Äthylmorpholin, 0,46 g Natriummetall, 6 g DIPA und 1,36 g Isopren beschickt und die Umsetzung wird während 300 min durchgeführt. Eine kleine Menge des zurückbleibenden metallischen Natriums wird durch Abdekantieren von der einphasigen Katalysatorlösung abgetrennt. Sodann wird das Verfahren gemäss Beispiel 8 wiederholt, wobei 20 g Isopren in Gegenwart der Katalysatorlösung bei 40° C während 180 min umgesetzt werden. Die Isoprenumwandlung beträgt 15,8% und die Ausbeute an Myrcen beträgt 64%.

Beispiel 16

Das Verfahren gemäss Beispiel 8 wird wiederholt, wobei man jedoch $\frac{1}{100}$ Mol t-Butylamin anstelle der 2 g ($\frac{2}{100}$ Mol) DIPA einsetzt, um eine einphasige Katalysatorlösung herzustellen. Sodann setzt man 20 g Isopren in Gegenwart der Katalysatorlösung bei 20° C während 90 min um. Der Isoprenumsatz beträgt 18,6% und die Myrcenausbeute beträgt 49%.

Beispiel 17

Das Verfahren gemäss Beispiel 8 wird wiederholt, wobei man jedoch $\frac{0,5}{100}$ Mol Cyclohexylamin anstelle der 2 g ($\frac{2}{100}$

Mol) DIPA einsetzt. Der Isoprenumsatz beträgt 17,8% und die Myrcenausbeute beträgt 48%.

Beispiel 18

In dem Glasreaktor wird eine einphasige Katalysatorlösung hergestellt durch Vermischen von 1,36 g Isopren, 2 g DIPA, 0,39 g Kaliummetall und 20 g THF bei 20° C während 20 min. Das Verfahren gemäss Beispiel 8 wird wiederholt, wobei man jedoch 20 g Isopren in Gegenwart dieser Katalysatorlösung bei 0° C während 20 min umsetzt. Der Isoprenumsatz beträgt 17,8% und die Myrcenausbeute beträgt 51%.