



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 231 748 A5

5(51) C 07 C 33/03
C 07 C 29/48

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

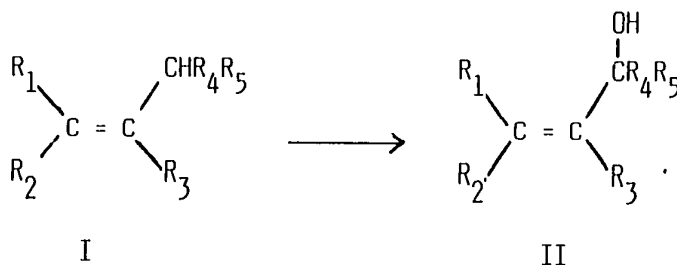
(21)	DD C 07 C / 337 460 7	(22)	01. 02. 90	(44)	11. 07. 91
(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(72)	Berthold, Thomas, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Doerfelt, Stephan, Dipl.-Chem.; Haufe, Günter, Doz. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Hennig, Horst, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Kemter, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mühlstädt, Manfred, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Rehorek, Detlef, Doz. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Weber, Lutz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld; VEB Wasserversorgung und Abwasserbehandlung Erfurt, O - 5087 Erfurt; Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, O - 7010 Leipzig, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von allylhydroxylierten terpenoiden Kohlenwasserstoffen				

(55) allylhydroxylierte Terpene; Verfahren zur Herstellung; Eisen- oder Molybdän-tetraphenylporphyrine als Katalysator; Luft oder Sauerstoff als Oxydationsmittel; Einwirkung elektromagnetischer Strahlung des Wellenlängenbereiches 200 bis 800 nm; Zusatz von Axialliganden, wie Pyridin, Imidazol oder N-Methylimidazol

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von allylhydroxylierten Terpenen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren allylhydroxylierten Terpene finden als Insektenlockmittel und in der Riechstoffindustrie Verwendung. Erfindungsgemäß werden entsprechend substituierte Terpene in einem aromatischen Lösungsmittel gelöst und unter der Einwirkung elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm in Gegenwart von Eisen- oder Molybdän-tetraphenylporphyrinen als Katalysator bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C mit Luft oder Sauerstoff oxydiert.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von allylhydroxylierten terpenoiden Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel II, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Terpene der allgemeinen Formel I, in der R₁ bis R₄ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder Alkyl und R₅ Alkyl bedeuten, in einem organischen Lösungsmittel löst und diese unter der Einwirkung elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm in Gegenwart von Eisen- oder Molybdän-tetraphenylporphyrinen als Katalysator bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C mit Luft oder Sauerstoff oxydiert.



2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man der Reaktionsmischung nukleophile Axialliganden wie Pyridin, Imidazol oder N-Methylimidazol zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Terpene in einem aromatischen Lösungsmittel wie Benzen oder Toluol gelöst werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von allylhydroxylierten terpenoiden Kohlenwasserstoffen, die bekanntlich im Pflanzenschutz als Insektenlockmittel oder auch in der Riechstoffindustrie eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß allylhydroxylierte terpenoide Kohlenwasserstoffe nach verschiedenen Methoden aus ungesättigten terpenoiden Kohlenwasserstoffen hergestellt werden können.

Ein Weg ist die kontrollierte Autoxidation der Terpene bei erhöhter Temperatur durch Beimengung von Luft oder Sauerstoff (T. J. de Pascual, G. A. Sanchez, B. I. Sanchez, An. Quim. 72 181, 1977; CA 86: 72001). Der Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch in den geringen Umsatzraten, der Polymerisation des Ausgangsmaterials auf Grund der erhöhten Temperatur und dem gleichzeitigen Entstehen von Nebenprodukten wie Ketonen, Epoxiden und Umlagerungsprodukten in größerer Menge. Mehrere Verfahren verwenden ein chemisches Oxydationsmittel zur Hydroxylierung von Terpenen. So ist es bekannt, im Labor das teure und zudem toxische Bleitetraacetat als Oxydationsmittel einzusetzen (Vergleichsbeispiel 1). Bekanntlich werden auch Wasserstoffperoxid und Selenioxyd zur Oxydation von β -Pinen zu Pinocarveol eingesetzt (GB 1 209 878).

Der Nachteil des Verfahrens besteht in der Verwendung des hochgiftigen Selenioxyds und der technisch nicht einfachen Handhabung des Peroxids.

Ein anderes Verfahren (C. Gallardo, I. Carreras, Span. 452 752 vom 1. 8. 77) benutzt das ebenfalls explosive Benzylhydroperoxid zur Oxydation, wobei Epoxide entstehen. Diese Epoxide müssen in einem zweiten Schritt mit Phosphorsäure zu den entsprechenden allylhydroxylierten Produkten hydrolysiert werden. Explosives Dibenzylperoxid und Kupfer(!)chlorid benutzen C. T. Walling und C. R. Willis (US-PS 3 956 404) zur Oxydation von α -Pinen, wobei nach langer Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur trans-Carveol in nur geringen Ausbeuten erhalten wird. Nach einem anderen Verfahren erhalten A. M. Romanikhin und N. I. Popova (SU-PS 456 806) aus α -Pinen bei erhöhter Temperatur α -Pinenoxid; die Hydrolyse zu dem entsprechenden Alkohol erfordert einen zweiten Verfahrensschritt.

Es sind auch mehrstufige chemische Oxydationsverfahren unter Einsatz toxischer und auch teurer Chemikalien bekannt; so geht z. B. die Herstellung von Ipsdienol, einem Käferlockstoff von α -Pinen aus und über Isomerisierung, Oxydation mit Bleitetraacetat und anschließender Pyrolyse, wird das Endprodukt in mehreren Stufen erhalten (G. Ohloff, W. Giersch, Helv. Chim. Acta 60 1496, 1977).

Eine Alternative zu den Verfahren mit einem chemischen Oxydationsmittel in stöchiometrischen Mengen stellen Verfahren dar, die unter Verwendung eines Katalysators Luft oder Sauerstoff als Oxydationsmittel benutzen.

Ein solches Verfahren ist die Oxydation von α -Pinen mit Kobaltpalmitat als Katalysator und Luft (CS-PS 215 485). Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß nach längerer Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur Verbenon in 33% Ausbeute erhalten wird und kein Ausgangsstoff zurückgewonnen werden kann. Das Verbenon muß in einem zweiten Schritt zum Verbenol reduziert werden.

Ein anderes katalytisches Verfahren dieser Art verwendet einen Molybdänkatalysator (GB-PS 2 067 550) zur Oxydation von Caren, wobei jedoch ein gesättigtes Diol entsteht.

Bei den meisten katalytischen Verfahren entstehen Produkte, deren Zusammensetzung der der Produktgemische aus der Autoxidation ähnlich ist und die eine ungenügende Selektivität aufweisen (T. K. Popova, N. I. Popova, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 20 821, 1977; CA: 87 20 187).

Die photochemische Oxydation von Terpenen mit Singulett-Sauerstoff führt zu isomerisierten Hydroperoxiden, die in einem zweiten Verfahrensschritt zu den Allylalkoholen umgelagert werden müssen (JP-PS 8020754). Auch photokatalytische Oxydationen mit Luft oder Sauerstoff als Oxydationsmittel liefern umgelagerte Hydroperoxide, wie z. B. trans-Pinocarveolhydroperoxid aus α -Pinen und Magnesiumphthalocyaninen (H. Kropf, B. Kasper, Liebigs Ann. Chem. 1975 2232), mit Chlorophyll oder Methylenblau (C. W. Jefford, A. F. Boschung, R. M. Moriarty, C. G. Rimbault, M. H. Laffer, Helv. Chim. Acta 56 2649, 1973).

Andere Verfahren erreichen eine Selektivitätssteigerung in bezug auf Epoxide im Gegensatz zu Hydroperoxiden neben einem bemerkenswerten Umsatz, jedoch müssen diese Epoxide in einem zweiten Schritt zu den entsprechenden Allylalkoholen umgelagert werden (JP-PS 6156176).

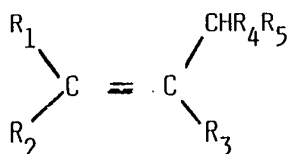
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, in einem Verfahrensschritt kostengünstig allylhydroxylierte terpenoide Kohlenwasserstoffe herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, unter Verwendung eines Katalysators und von Luft als Oxydationsmittel einen solchen Verfahrensweg zu finden, der, ausgehend von den Terpenen, in hoher Selektivität zu den allylhydroxylierten terpenoiden Kohlenwasserstoffen führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Terpene der allgemeinen Formel



in der
 R_1 bis R_4 , die gleich oder verschieden sein können,
 = Wasserstoff oder Alkyl und
 R_5 = Alkyl

bedeuten, in einem organischen Lösungsmittel löst und diese unter der Einwirkung elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm in Gegenwart von Eisen- oder Molybdän-tetraphenylporphyrinen als Katalysator bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C mit Luft oder Sauerstoff oxydiert. Dabei werden geringe Mengen eines nukleophilen Axialliganden, z. B. Pyridin, Imidazol oder N-Methylimidazol zugesetzt.

Die Terpene werden in aromatischen Lösungsmitteln gelöst, die im ultravioletten Strahlungsbereich absorbieren, z. B. in Benzen oder Toluol.

Es muß als ausgesprochen überraschend gelten, daß das erfindungsgemäße Verfahren zu allylhydroxylierten terpenoiden Kohlenwasserstoffen und nicht zu Hydroperoxiden, Epoxiden, umgelagerten Allylalkoholen oder deren Gemischen führt.

Die Zugabe geringer Mengen eines nukleophilen Axialliganden bewirkt eine Erhöhung der Selektivität der Oxydation.

Ein zu großer Überschuß des Axialliganden, z. B. Pyridin, Imidazol oder N-Methylimidazol, verhindert bei den genannten Komplexen eine Oxydation der Terpene.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt in an sich bekannter Weise, indem man das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Destillation, Chromatographie oder Verteilungsextraktion reinigt.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele 4 und 5 sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern; die Beispiele 1 bis 3 sind Vergleichsbeispiele.

Beispiel 1

(M. A. Cooper, J. R. Salman, D. Whittaker, U. Scheidegger, J. Chem. Soc. [B] 1967 1259)

54 g α -Pinen (0,39 mol) werden in 1 l absolutem Benzen auf 65°C erhitzt. Langsam werden 168 g (0,38 mol) reines Bleitetraacetat zugegeben. Die Suspension wird 2 h bei einer Temperatur von 65 bis 70°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung filtriert und das Filtrat mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser und der Filtrückstand werden mit Benzen extrahiert und mit der anderen Benzenphase vereinigt. Das Benzen wird im Vakuum entfernt und das rohe cis-2-Acetoxy-pin-3-en mit 200 ml Eisessig versetzt und 1 Tag bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit Methylenchlorid wird der Extrakt mit wäßriger Natriumbicarbonatlösung neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Methylenchlorids im Wasserstrahlvakuum wird das Rohprodukt mit einer Lösung aus 23 g Kaliumhydroxid in 200 ml Methanol und 200 ml Wasser durch 5 stündiges Refluxieren zum trans-Verbenol verseift. Reines trans-Verbenol wird durch Extraktion mit Methylenchlorid, Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels sowie anschließender Vakuumdestillation gewonnen. Ausbeute: 30,5 g trans-Verbenol (51% d. Th.).

Beispiel 2

(Y. Matsuda, S. Sakamoto, H. Koshima, Y. Murakami, J. Am. Chem. Soc. 107 6415, 1985)

Zu einer $3 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung eines Alkens in Benzen, z. B. Cyclohexen, und tris- μ -Oxo-bis(tetraphenylporphyrinato-niob) in einer 10^{-6} molaren Konzentration gibt man 10 Vol.-% Pyridin. Nach 3 Stunden Bestrahlen dieser Lösung mit sichtbarem Licht unter gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff wird durch gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung ein 28 bis 30%iger Umsatz des Cyclohexens zum Cyclohexenepoxid, bezogen auf den eingesetzten Katalysator, beobachtet. Eine Isolierung des Produktes erfolgte nicht.

Beispiel 3

Eine Lösung von 10g α -Pinen in 270ml Benzen und 30ml Pyridin wird in Gegenwart von 40mg

Chloro(tetraphenylporphyrinato)eisen(III) 20 Stunden unter Durchleiten von getrockneter Luft mit sichtbarem Licht bestrahlt. Nach dieser Zeit konnte gaschromatographisch keine Veränderung der Reaktionslösung festgestellt werden, das α -Pinen wird nicht oxidiert.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 10g α -Pinen in 300ml Benzen gibt man 40g Chloro(tetraphenylporphyrinato)eisen(III) und 100mg Imidazol. Unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft bestrahlt man diese Lösung mit Licht 7h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Benzens im Vakuum gibt man das verbleibende Rohprodukt auf eine Kieselgelsäule und entfernt das überschüssige Pinen durch Eluieren mit Ether. Das so zurückgewonnene Pinen (8g – 80%) kann erneut verwendet werden. Durch Eluieren mit einem Benzen-Ether-Gemisch (1:1 V/V) erhält man 2,2g trans-Verbenol (19% des eingesetzten Pinens) als alleiniges Produkt in Form eines hellgelben Öles.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 10g technischem Myrcen (enthält 85% Myrcen) in 300ml Benzen gibt man 40mg μ -Oxo-bis[oxo-(tetraphenylporphyrinato)molybdän(IV)]. Unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft bestrahlt man diese Lösung 8 Stunden bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht. Nach Entfernen des Benzens im Vakuum gibt man das verbleibende Produkt in ein 1:1-Gemisch aus n-Hexan und 90%igem Alkohol und schüttelt diese Mischung kurze Zeit. Nach Abtrennen der alkoholischen Phase und Entfernen des Alkohols erhält man 2,21g Ipsdienol (23% des eingesetzten Myrcens), welches zu 5% mit anderen Oxydationsprodukten verunreinigt ist, die durch Chromatographieren über Kieselgel abgetrennt werden können. Aus der Hexanphase kann das unumgesetzte Myrcen (6g – 70% des eingesetzten Myrcens) zurückgewonnen werden.

Analog Beispiel 4 und 5 können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch die monoterpenoiden Kohlenwasserstoffe Limonen, Caren, 8-Phellandren und β -Pinen allylhydroxyliert werden.