



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65227

C (45) Patentti julkaisu 13 04 1984
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 07 C 13/40, 5/03

SUOMI—FINLAND

(FI).

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	771583
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	18.05.77
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	18.05.77
(41) Tulut julkaisui — Blivit offentlig	28.11.77
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och ut.skriften publicerad	30.12.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	27.05.76
USA(US) 690558	

(71) SCM Corporation, 299 Park Avenue, New York, New York, USA(US)

(72) Levy Alvarez Canova, Orange Park, Florida, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä α -pineenin hydraamiseksi stereoselektiivisesti cis-pinaaniksi nikkelihydrauskatalysaattorilla - Förfarande för stereoselektiv hydre-ring av α -pinen till cis-pinan med en nickelhydreringskatalysator

Tämä keksintö koskee α -pineenin stereoselektiivistä hyd-
rausta cis-pinaaniksi nikkelihydrauskatalysaattoria käyttäen.

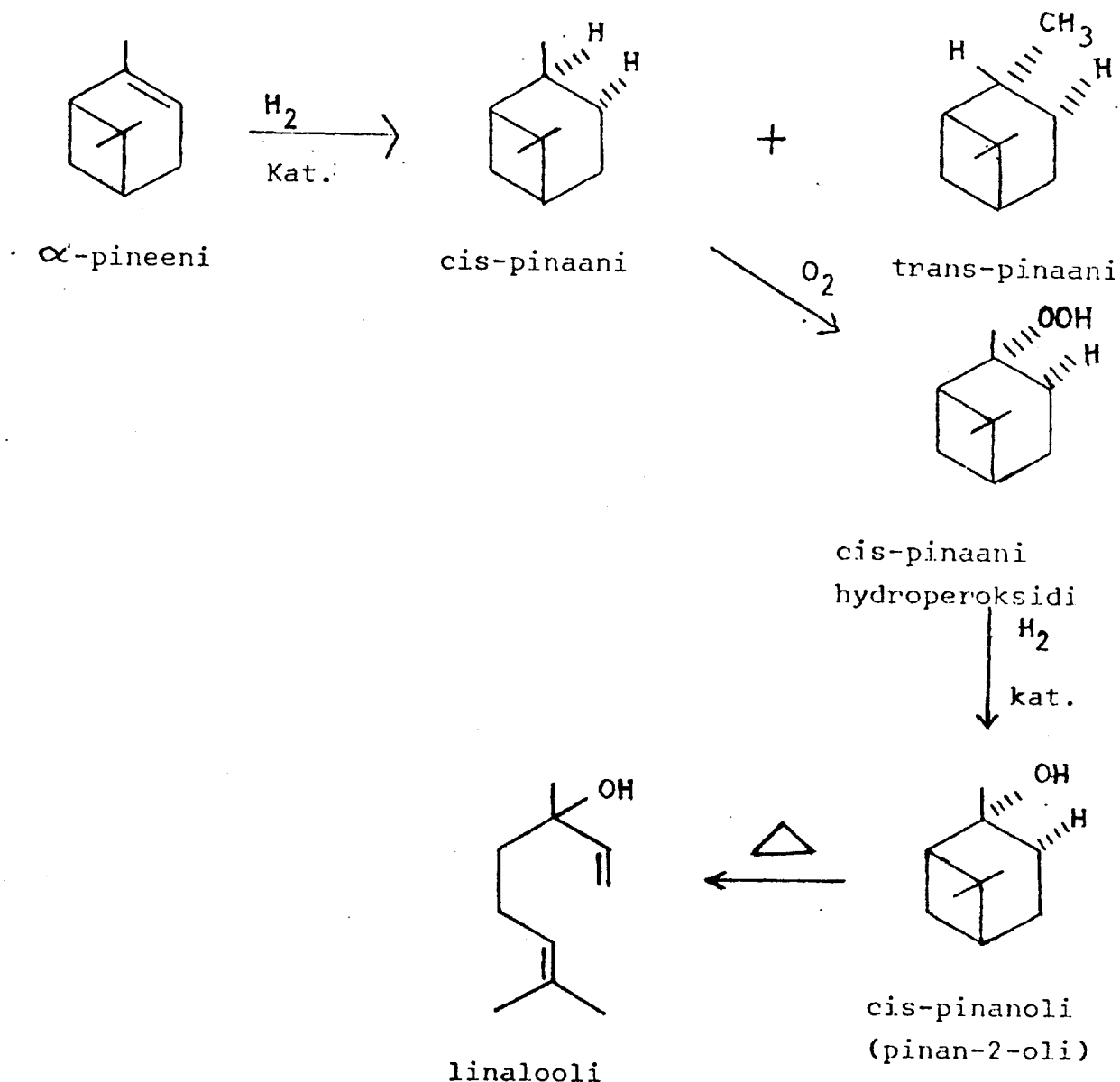
Menetelmälle on tunnusomaista, että stereoselektiivisyyden
parantamiseksi nikkelikatalysaattorin reaktiiviset pinnat on
osittain inaktivoitu käsittelemällä katalysaattoria halogeenipi-
toisella modifiointiaineella.

Stereoselektiivisessä synteesissä synteesi tuottaa tietyn
rakenteen yhtä diastereoisomeeriä (tai diastereomeerista d1-
paria) huomattavasti enemmän kuin kaikkia muita mahdollisia saman
rakenteen diastereomeerejä (tai diastereomeerisia d1-pareja).

Cis-pinaania käytetään pääasiallisesti linalolin synteesissä.

Reaktiosarja α -pineenistä linaloliksi on esitetty seuraavassa
reaktioyhtälössä:

65227



Reaktiosarja cis-pinanoliksi on kuvattu julkaisussa Bull. Soc. Chem., osa 10 (No. 657), ss. 4141-4145 (1968). Linalolipyrolyysi mainitaan US-patenttijulkaisussa 3 240 821.

α -pinaanin hydraus pinaaniksi suoritetaan edullisesti yli-paineessa nikkelikatalyyttia käyttäen, ja katalyytistä erottamisen jälkeen tuoteseos hapetetaan alkuainemuodossa olevalla hapella atsobisisobutyronitriilin läsnä ollessa pinaanihydroperoksidiksi. Tämä tuoteseos pelkistetään sitten vedyllä katalyytin läsnä ollessa, jolloin hydroperoksidi pelkistyy pinanoliksi, joka sitten pyrolysoidaan linaloliksi.

Yllä olevissa hapetus- ja pelkistysvaiheissa muodostuu jonkin verran transpinaanihydroperoksidia ja trans-pinanolia suhteessa noin 80 cis-:20 trans-. Yksinkertaisuuden vuoksi ainoastaan vallitsevat cis-muodot on esitetty. Pyrolyysivaiheessa sekä cis- että trans-pinanoli pyrolysoituvat linaloliksi.

Pääongelma reaktiosarjassa on se, että hydroperoksidiksi hapettaessa cis-pinaani hapettuu noin kymmenen kertaa nopeammin kuin trans-pinaani (JACS, 75 (1953) 3675-3678). Reaktion voitaisiin antaa jatkoa kunnes trans-pinaani on täydellisesti hapettunut, mutta hapetuksessa syntyvä hydroperoksidi hajooa sitä nopeammin mitä suurempi sen ja hapetusreaktion sivutuotteiden konsentraatio on. Tästä syystä on välttämätöntä käytännössä pysäyttää reaktio siinä vaiheessa, kun noin 50 % pinaanista on hapettunut. Tuote seos tislataan ja reagoimaton pinaani johdetaan tuoreen pinaanin kanssa uudelleen hapetukseen.

Onneksi ensimmäinen hydraus suosii stereoselektiivisesti cis-pinaanin muodostusta, niin että hapetusvaiheesta jäävä pinaaniseos sisältää vain pienen määrän vaikeammin hapettuvaa trans-pinaania. On silti ilmeistä, että useiden syklien (esim. 5 tai 6) jälkeen jäännös sisältää niin paljon trans-pinaania, että se pitää hävittää tai puhdistaa. Tämä puhdistus tapahtuu niin, että jäännöstä kerätään riittävän kauan ja sen jälkeen peräkkäisillä hapetuksilla ja pelkistyksillä lisäämättä tuoretta pinaania, tuotetaan hydroperoksidia kunnes cis-pinaani-pitoisuus on vähentynyt niin, että cis-pinaani - trans-pinaani-suhde on noin 50:50.

Tässä pisteessä pinaaniseoksen uudelleen hapetus lopetetaan, ja pinaaniseos, jossa on vielä reagoimatonta cis-pinaania, poistetaan systeemistä ja puhdistetaan. Cis- ja trans-pinaania ei voi erottaa toisistaan jakotislauksella, joten tässä menetetään toivottua cis-pinaania huomattavasti.

α -pineeni on tähän asti hydrattu cis- ja trans-pinaaniksi käyttämällä nikkeli-hydraus-katalyyttiä, kuten tuettu katalyytti Girdler G-69 (tavaramerkki, Girdler Chemicals, Inc.) tai Raney-nikkelikatalyytti (tavaramerkki W. R. Grace & Co.), joka ei ole tuettu. Voidaan myös käyttää osaksi kolloidista Rufert-nikkelikatalyyttiä (esim. Ni-5000 F, Harshaw Chemical Company, tavaramerkki). Tässä keksinnössä voidaan käyttää mitä tahansa yleisesti tyydyttämättömien sidosten hydraukseen tarkoitettua nikkeli-kata-

lyyttiä, vaikkakin on ilmeistä, että tuetut ja Raney-nikkeli-katalyytit ovat ensisijaisesti käyttökelpoisia.

Tavanomaisessa α -pineenin hydrauksessa tulee esiin cis-pinaania suosiva selektiivisyys, joka vaihtelee riippuen lämpötilasta ja ajasta. Selektiivisyys on parempi alhaisemmissa lämpötiloissa ja käytettäessä pitempää reaktioaikaa. Hakijan kokemukset ovat osoittaneet, että tyyppillinen cis:trans-suhde vaihtelee arvosta noin 87:13 (noin 2 tunnin reaktioaika) maksimiin noin 95:5 pitemmillä, esim. 14 tunnin reaktioajoilla. Yli 30 tunninkin reaktioaika on käyttökelpoinen. Rufert-katalyyttiä käyttämällä voidaan päästä suurempiin cis:trans-suhteisiin, mutta vaikeutena on se, että tätä katalyyttiä ei voi erottaa reaktiotuotteista yksinkertaisella suodatuksella, vaan tarvitaan tislauks tai savikäsittely nikkelin poistamiseksi täydellisesti reaktioseoksesta (Catalysis, vol. III, s. 426, Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, 1955). Nikkelin poistaminen on välttämätöntä, koska se pyrkii kiihdyttämään pinaanihydroperoksidin hajoamista ei-toivottaviksi tuotteiksi hapetusvaiheessa.

Tällä keksinnöllä voidaan α -pineenin hydrauksessa saavuttaa cis:trans-suhde 98:2 tai suurempi. Tämä on, verrattaessa muodostuneen trans-pinaanin määrään, yli 100 % parempi kuin tavanomaisilla menetelmillä saavutettavat suhteet, jotka parhaimmillaankin olivat noin 95:5. Lisäksi pinaanin hapetusta seuraavassa puhdistuksessa menetettävän cis-pinaanin määrä on merkittävästi pienempi. Edellä on esitetty, että runsaasti trans-tuotetta sisältävä materiaali, joka on kerätty useasta reagoimattoman pinaanin hapetussyklistä, sisältää myös cis-pinaania, suhteessa noin 50:50. Cis-pinaani ja trans-pinaani eivät eroa toisistaan helposti (esim. niitä ei voi erottaa toisistaan jakotislauksella) ja trans-pinaanin puhdistuksessa puhdistuu samalla suunnilleen sama määrä cis-pinaania.

Vaikkakin mitä tahansa tyydyttämättömien sidosten hydraamiseen tavallisesti käytettyä nikkeli-katalyyttiä voidaan käyttää tässä keksinnössä, ei Rufert-katalyytin käyttöä suositella (osaksi kolloidinen nikkeli-katalyytti Ni-5000 F, Harshaw Chemical Company:n tavaramerkki). Kuten edellä on esitetty, tätä katalyyttiä ei voi erottaa reaktiotuotteista yksinkertaisella suodatuksella, vaan tarvitaan tislauks tai savikäsittely nikkelin täydelliseksi poistamiseksi reaktioseoksesta. Tästä syystä hakemuksessa rajoitutaan suosittelemaan suodatettavien nikkeli-katalyyttien käyttöä.

Tämän keksinnön mukaisessa hydrausmenetelmässä käytetään edullisesti tuettua nikkeli-katalyyttiä, kuten Girdler G-69 (rekisteröity tavaramerkki). Tämä on zirkoniumilla promotoitua nikkeliä piimaa-alustalla, 55 % nikkeliä 2 % zirkoniumia. Edullisia ovat myös Girdler G210 (tavaramerkki, tämäkin tuettu ja promotoitu nikkelikatalyytti) tai Harshaw 1404P (rekisteröity tavaramerkki), joka on 68 % nikkeliä kantaja-ainealustalla. Raney-nikkeli-katalyyttiä voi myös käyttää. Sopivia Raney-nikkeli-tyyppisiä katalyyttejä ovat W.R.Grace & Co:n tavaramerkeillä "Raney 28" ja "Raney 30" markkinoimat katalyytit. "Raney" on W.R.Grace & Co:n rekisteröity tavaramerkki, mutta sitä käytetään alalla yleisesti tarkoittaessa tiettyä katalyytti-tyyppiä, ja tässä hakemuksessa on myös tehty niin. Kolmas Raney-tyyppinen nikkelikatalyytti on "sienimäinen" nikkeli-katalyytti, jota markkinoi Activated Metals, Inc. tavaramerkillä "A-5000". Muita vastaavia katalyyttejä voidaan valmistaa menetelmillä, joita on kuvattu kirjassa "Organic Syntheses Collective Volume 3", John Wiley & Sons, New York, kustannusoikeus 1955, sivulta 176 eteenpäin.

Tuetun katalyytin etu on sen aktiivisuus alhaisissa lämpötiloissa. Alhaisissa lämpötiloissa, noin 50-70°C, selektiivisyys lisääntyy, vaikka hydrausreaktiossa voidaankin käyttää myös korkeampia lämpötiloja, esim. 100-150°C. Korkeammassa lämpötiloissa reaktioaika on lyhempi, mutta alhaisemmissa lämpötiloissa selektiivisyys on suurempi.

Merkittävä osa nikkeli-katalyytin reaktiivisista pinnoista voidaan deaktivoida monella katalysaattorin modifiointiaineella. Se ei saisi myrkyttää katalysaattoria; myrkyllinen modifiointiaine määritellään sellaiseksi, joka tehokkaasti annosteltuna heikontaa olennaisesti katalysaattoria tai pienentää reaktionopeutta ja/tai saantoa huomattavasti. On tietysti selvä, että tyydyttävään saantoon ja/tai modifiointinopeuteen pääseminen on ensisijaisesti kannattavuuskysymys ja riippuu suuresti esim. laitteiston koosta, aine-
määrästä, katalyytistä, sen hinnasta ja uudelleen käytettävyydestä. Joka tapauksessa katalyytille myrkylliset yhdisteet joko tunnetaan tai voidaan määrittää rutiinikokein, eikä niitä voi käyttää tässä keksinnössä. Modifiointiaine ei tietenkään saa tehokkaasti annosteltuna reagoida cis-pinaanin tai muiden reaktiotuotteiden kanssa.

Tässä keksinnössä modifiointiaineena käytetään alkuainemuodossa olevaa halogeenia tai halogeenipitoisia yhdisteitä, edullisesti helppokäyttöisyytensä vuoksi orgaanisia halogeeniyhdisteitä. Erityisesti modifiointiaineista mainittakoon kloorivety. Modifiointiaineina käyttökelpoisia orgaanisia halogenideja ovat hiilitetrakloridi (CCl_4), etyleenidikloridi (CH_2Cl_2), metyleenitrikloridi (CHCl_3), metyleenitribromidi (CHBr_3), etyleenidibromidi (CH_2Br_2), hiilitetrabromidi (CBr_4), hiilibromiditrikloridi (CBrCl_3), yllä olevien jodi-analogit, 3-klooripropeeni, trikloorietikkahappo, 1,2-dikloorietaani, klooriasetoni, 2-kloorietanoli, klooribentseeni, o-klooritolueeni, p-kloorifenoli, p-klooriasetofenoni, kloorivety ja bentsoyylikloridi. Erityisesti tässä keksinnössä kysymykseen tulevat alkuainehalogeenit ovat kloori ja bromi.

Voidaan käyttää myös epäorgaanisia modifiointiaineita, kuten alkuaineiden jaksollisen järjestelmän taulukon ryhmien I-VIII epäorgaanisia metallisuoloja (edullisesti jaksot 4-7 ja harvinaiset maametallit). Erityisesti mainittakoon kuparikloridi (CuCl_2) ja nikkelikloridi ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Katalyyttikäsittely voidaan suorittaa ennen hydrausta liettämällä katalyyttiä pienen määrän kanssa -pineeniä tai muuta väliainetta ja lisäämällä sitten lietteeseen modifiointiaine, esim. kloorivety. Liete lisätään sitten peruslähtöaineeseen, tässä tapauksessa koko määrään α -pineeniä.

Voidaan tietysti käyttää mitä tahansa hiilivetyä liuottimena katalyytti-modifiointiaine-lietteessä, vaikkakin α -pineeniä tai pinaania käyttämällä estetään epäpuhtauksien pääsy reaktioseokseen. Katalyytin liuottimena voidaan myös käyttää joko cis- tai trans-pinaania. Vaihtoehtoisesti modifiointiaine voidaan lisätä pineeniin, joka sitten syötetään nikkelikatalyyttialustalle. Alan ammattimiehet tuntevat myös muita tapoja nikkelikatalyytin modifiointiseksi.

Haluttaessa käsitellä nikkeli-katalyyttiä alkuainekloorilla lisätään pineeniin jotakin halogenoivaa yhdistettä, esim. natriumhypokloriittia. Hypokloriitista vapautuva kloori reagoi pineenin kaksoissidoksen kanssa ja nikkeli-katalyytin modifiointi tapahtuu, kun kloorattu pineeni ja katalyytti sekoitetaan keskenään.

Hydrauksessa käytettävän katalyytin osuus liuoksesta ei ole kriittinen, vaan siinä voi noudattaa yleistä käytäntöä. Sopiva määrä voi vaihdella minimistä noin 0,02 paino-% pineenin painosta

laskettuna arvoon 10-15 % tai jopa 20 %:iin saakka. Edullinen määrä on noin 0,2-3 %. Erityisesti suositellaan arvoa 2 1/2 % pineenisyötöstä.

Modifiointiaineen määrän tulisi olla riittävä saamaan aikaan stereoselektiivisyyden lisääntymistä, ei kuitenkaan niin suuri, että se vaikuttaa oleellisesti reaktionopeuden ja konversion pienenemiseen ts. myrkyttää katalyyttiä. Tässä suhteessa on vallalla käsitys, että modifiointiaine-molekyylin anionit vastaavat ensisijaisesti modifiointitapahtumasta, joten modifiointiaineen määrä voi jonkin verran vaihdella riippuen modifiointiaine-molekyylin anionien lukumäärästä. Inaktivoitumisasteen ja stereoselektiivisyyden optimin määrittäminen vaatii kokeita yleisesti käytetyillä modifiointiaineilla. On ilmeistä, että ylimäärä modifiointiainetta saattaa vaikuttaa haitallisesti reaktionopeuteen ja/tai saantoon ja näillä kokeilla pystytään helposti määrittämään modifiointiaineen määrän yläraja.

Hydrausmenetelmässä voidaan soveltaa tavanomaisia hydrausolosuhteita. Huomattiin esimerkiksi, että paine ei vaikuttanut merkittävästi cis:trans-suhteeseen. Vedyn paineen kohottamisella enemmän kuin kaksinkertaiseksi (noin 2100:sta noin 5500:aan kPa), ei ollut oleellista vaikutusta reaktionopeuteen tai reaktiotuotteiden suhteeseen. Edullinen lämpötila-alue käytettäessä tavanmukaisia nikkelihydraus-katalyyttejä on noin 30-150°C; noin 50-80°C on erityisen edullinen.

Keksinnön merkitys käy ilmi seuraavista esimerkeistä. Esimerkeissä kaikki prosentit ovat painoprosentteja, lämpötilat Celsiusasteita (ellei toisin mainita), paineet yksiköissä kPa ja aika tunteja.

Esimerkki 1

500 g α -pineeniä (0 ppm rikkiä) sekoitettiin 50 ml:n kanssa 2,5-% natriumhypokloriitin vesiliuosta 15 minuutin ajan. Pineeni erotettiin sitten vesiliuoksesta, pestiin vesijohtovedellä ja kuivattiin MgSO_4 :lla. Kuivattu, pieniä määriä orgaanista klooria sisältävä α -pineeni pantiin Parr'in astiaan 15 g:n kanssa Girdler G-69 nikkeli-katalyyttiä, (piimaa-alustalla analysoitu 55 % Ni, 2 % zirkonium). Tätä seosta sekoitettiin vedyn paineen ollessa 1400 kPa huoneen lämpötilassa (30°C). 19 tunnin sekoituksen jälkeen reaktiolämpötila kohotettiin 60°C:een ja pidettiin siinä vielä 6 tuntia.

Tuote analysoitiin kaasukromatografilla ja se sisälsi pinaania cis:trans-suhteessa 97:3 (noin 95 % cis-pinaania ja noin ja noin 2,97 % trans-pinaania). Hydraus muuten samanlaisissa olosuhteissa, mutta käyttäen rikitöntä ja kloriditonta α -pineeniä tuotti parhaimmillaan 4-5 % trans-pinaania ja 93-95 % cis-pinaania.

Vähennys 4-5 %:sta trans-pinaania 2,97 %:iin trans-pinaania on merkittävä.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki kuvaa α -pineenin hydrausta, kun käytetään erilaisia modifiointiaineita erilaisissa hydrausolosuhteissa. α -pineeniliuos reaktiossa, jossa käytettiin HCl:ää modifiointiaineena, saatiin koetehtaan hydrausreaktiosta ja siinä oli 69 % α -pineeniä. Muissa reaktioissa käytetyn liuoksen lähtökoostumus oli likimääräisesti seuraava:

95,7 - 96,9 % α -pineeni
 0,4 - 0,6 % trisykleeni
 1,1 - 1,3 % β -pineeni
 1,4 - 1,9 % kamfeeni

Kaikissa tapauksissa syöttö tehtiin rikittömäksi katalyytin myrkyttymisen ehkäisemiseksi.

Kaikki reaktiot toteutettiin "Monel Parr'in" astiassa, joka oli puhdistettu ensin typellä ja sitten vedyllä. Lähtöaineet syötettiin astiaan taulukon I mukaisissa määrissä; astia lämmitettiin sitten noin 50°C:een ja paineistettiin vedyllä noin 2800 kPa:han samalla perusteellisesti sekoittaen. Paine ja lämpötila pidettiin sitten ao. lukemissa, kunnes reaktio oli edennyt loppuun, mikä todettiin analysoimalla suodatettu näyte kaasukromatografilla. Tulokset on annettu taulukossa I.

Taulukossa on katalyytin ja modifiointiaineen määrät ilmoitettu painoprosentteina α -pineenistä. Kaikissa tapauksissa modifiointiaine lisättiin α -pineenisyöttöön. Hypokloriittikäsittelyssä käytettiin 5-% natriumhypokloriittiliuosta, jota lisättiin reaktioseokseen 10 % pineenisyötön painosta laskettuna.

Tätä seurasi sekoitus, pesu vedellä ja kuivaus $MgSO_4$:lla. Aika on ilmoitettu tunteina ja lämpötila Celsius-asteina. Alaotsikot tarkoittavat:

65227

P = α -pineeni
cP = cis-pinaani
tP = trans-pinaani
c/t= cis:trans-pinaanisuhde.

Nimitys "siirre" taulukossa tarkoittaa sitä, että katalyytti on käytetty uudelleen aikaisemmän hydrausreaktion jälkeen.

Taulukko I

α -pineenin hydraus käytössä G-69 katalyyttiä ja erilaisia modifiointiaineita

Katalyytti	Lähtöaineet	Aika (h)	+ ^o C	vedyn paine (kPa)	α-P	cP	τP	c/τ
Kuprikloridi:								
G-69 (3 %)	α-pineeni + 0,05 % CuCl ₂	24	45-63	2800	10,3	86,1	2,8	96,9/3,1
Siirre (3 %)	α-pineeni	64-1/2	46-57	2800	0,4	96,8	2,1	97,9/2,1
Hypo-käsittely:								
G-69 (3 %)	hypo-käsittely α-pineeni	8	45-83	2800	-	95,9	3,2	96,8/3,2
Siirre (3 %)	α-pineeni	2	61-86	"	0,1	95,6	3,4	96,6/3,4
Siirre (1 %)	α-pineeni	6	72-96	"	1,3	92,4	5,5	94,4/5,6
Siirre (1,5 %)	1/2 hypo-käs. α-pineeni	8	71-85	"	1,1	95,4	2,4	97,5/2,5
G-69 (3 %)	hypo-käsittely α-pineeni	24	30-60	1400	-	95,8	3,0	97,0/3,0
G-69 (3 %)	hypo-käsittely α-pineeni	30	30	1400	-	97,5	1,9	98,1/1,9

HCl kylläst. pinaanilla:

G-69 (S %)	koeteht. tuote (69 % α -pineeni) + 5 % HCl kylläst. pinaanilla	1	52

65227

Taulukko II

α -pineenin hydraus käytettäessä eri katalyyttejä (deaktivoitu kloridilla)

<u>Katalyytti</u>	<u>Lähtöaineet</u>	<u>Aika</u> (h)	<u>t°C</u>	<u>vedyn paine</u> (kPa)	<u>α-P</u>	<u>cP</u>	<u>τP</u>	<u>c/τ</u>
Harshaw Ni 0104P 3% Ni0104P	α -pineeni + 0.05% CCl ₄	44-1/2	26-45	2800	1,3	96,0	2,0	98,0/2,0
Calsicat Ni 210P 3% Ni210P	α -pineeni + 0.05% CCl ₄	13	42-62	2800	-	89,7	1,6	98,3/1,7
"	"	17	27-30	"	-	94,5	2,3	97,6/2,4
Harshaw Ni 1404P 3% Ni1404P	α -pineeni + 0.05% CCl ₄	48-1/2	25-60	2800	-	96,9	2,3	97,7/2,3
Grace 28 Raney Ni 3% GRNi28	α -pineeni + 0.05% CCl ₄	50-2/3	25-48	2800	5,5	92,0	2,0	97,9/2,1

Kuprikloridin käyttö lisäaineena määränä 0,05 % (pineenin painosta) hidasti reaktiota ja vaikutti hieman reaktiotuotteiden cis:trans-suhteeseen, joka kuitenkin oli hyvä. Samalla tavoin modifioidun katalyyttisiirteen uudelleen käyttö hidasti myös reaktiota, mutta sillä saatiin hyvä cis:trans-suhde. Näitä reaktioita ei yritetty optimoida reaktionopeuden suhteen. Käyttämällä esimerkiksi enemmän katalyyttia korkeammassa lämpötilassa saadaan reaktionopeus paremmaksi.

Hypokloriittikäsittelyssä tuli α -pineenin kloridipitoisuudeksi noin 100 ppm (Cl^- -ioneina) pineenisyötöstä. Tämän pineenin hydraus oli nopeaa ja antoi hyvän cis:trans-suhteen (96,8/3,2). Kun katalyyttisiirrettä käytettiin joko 3 % tai 1 %, oli reaktio nopea, mutta suhde hieman huonompi. Uudelleen deaktivoituminen saatiin aikaan sekoittamalla hypokloriittikäsitteltyä syötettä tuoreeseen α -pineeniin (1/2 % hypokäsitteltyä α -pineeniä) ja tästä saatiin pinaania cis:trans-suhteessa 97,5/2,5. 30°C lämpötilassa päästiin 30 tunnin reaktioajalla ja hypokloriittikäsitteltyä syöttöä käyttäen cis:trans-suhteeseen 98,1/1,9.

Kun HCl :a käytettiin 5-paino-% pineenistä lisäämällä se hydrausreaktioseokseen 5-%:na pinaanilla kyllästettynä HCl -liuoksena saatiin lähtöaine, jonka kloridipitoisuus oli noin 175 ppm. Hydraus tuotti 1 tunnissa cis:trans-suhteen 97,4/2,6.

Esimerkki 3

Tutkittiin myös eräiden muiden katalyyttien soveltuvuutta tähän reaktioon.

Harshaw Ni 0104P - huolimatta reaktion hitaudesta - tämä katalyytti toimi hyvin käytettäessä modifiointiaineena 0,05 % CCl_4 .

Calsicat 210P - hyviä tuloksia kohtuullisen nopeasti käytettäessä 0,05 % CCl_4 , mutta korkeissa lämpötiloissa havaittiin sivutuotteiden muodostusta, jota kuitenkin korkeamman lämpötilan reaktion sopiva kontrollointi saattaa vähentää.

Harshaw Ni 1404P - hidas reaktio käytettäessä 0,05 % CCl_4 , mutta hyvä tulos. Reaktionopeutta ei yritetty optimoida käyttämällä esim. enemmän katalyyttiä tai korkeampia lämpötiloja.

Grace 28 Raney Ni - 0,05 % CCl_4 -käsittelyllä saatiin paljon parempi tulos kuin ilman modifiointiainetta, mutta reaktio oli hidas. Reaktionopeutta ei yritetty optimoida käyttämällä esim. enemmän katalyyttiä tai korkeampia lämpötiloja.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä α -pineenin hydraamiseksi stereoselektiivisesti cis-pinaaniksi tavanomaisissa hydrausolosuhteissa käyttämällä nikkelihydrauskatalysaattoria, t u n n e t t u siitä, että stereoselektiivisyyden parantamiseksi nikkelikatalysaattorin reaktiiviset pinnat on osittain inaktivoitu käsittelemällä katalysaattoria halogeenipitoisella modifiointiaineella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifiointiaineena käytetään natriumhypokloriitilla käsiteltyä α -pineeniä, kloorivetyhappoa, kupari-(II) kloridia tai hiilitetrakloridia.

Patentkrav

1. Förfarande för stereoselektiv hydrering av α -pinen till cis-pinan under konventionella hydreringsförhållanden genom användande av en nickelhydreringskatalysator, k ä n n e t e c k n a t därav, att för förbättrande av stereoselektivitet har nickelkatalysatorns reaktiva ytor delvis inaktiverats genom behandlande av katalysatorn med ett halogenhaltigt modifieringsmedel.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som modifieringsmedel används α -pinen, som har behandlats med natriumhypoklorit, klorvätesyra, koppar(II)klorid eller klortetraklorid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—