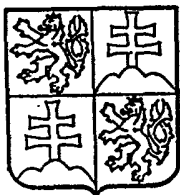


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 180

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4

G 07 G 33/05
G 07 G 49/543

(21) PV 2865-88.I

(22) Prihlásené 28 04 88

(40) Zverejnené 14 11 89

(45) Vydané 27 02 91

(75)

Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc.,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob prípravy verbenolu a verbenonu
oxidáciou α -pinénu

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy verbenolu a verbenonu oxidáciou α -pinénu kyslíkom, alebo kyslík obsahujúcim plynom pri teplote 60 až 120 °C a tlaku 0,01 až 1 MPa v prítomnosti kobaltového katalyzátora nerozpustného vo vode, ktorý je nanesený na povrchu aktívneho uhlia v kombinácii s chromitými soľami, rozpustnými v reakčnom systéme. Množstvo použitého katalyzátora vzhľadom na α -pinén predstavuje 0,005 až 0,03 % hmot. Co v kombinácii s 0,005 až 0,02 % hmot. Cr. Riešenie je možné využiť v kozmetickom priemysle a v lesníctve pri príprave biologických lapačov, používaných na ničenie lykožrúta smrekového.

Vynález sa týka spôsobu oxidácie α -pinénu kyslíkom, alebo kyslík obsahujúcim plynom.

Verbenol aj verbenon, vznikajúci oxidáciou α -pinénu, sú dôležitými surovinami v kozmetickom priemysle a verbenol, alebo jeho izomér S-cis-verbenol je aktívnou zložkou feromónovej zmesi, používanej na ničenie lykožrúta smrekového. Obidva látky sa pripravujú oxidáciou α -pinénu kyslíkom alebo vzduchom, prípadne pre preparatívne účely oxidáciou anorganickými oxidačnými činidlami.

S-cis-verbenol sa pripravuje viacstupňovou syntézou. V prvom stupni sa oxidáciou α -pinénu získa zmes oxidačných produktov, ktorá sa v 2. stupni ďalej oxiduje chrómsírovou zmesou na tzv. surový verbenón. Rektifikáciou sa získa frakcia verbenónu s obsahom tejto látky vyšším ako 90 %, z ktorej sa stereoselektívnou redukciou získa S-cis-verbenol.

Oxidáciou α -pinénu vzduchom, alebo kyslíkom vzniká okrem verbenolu a verbenonu α -pinénoxid, verbenyl-, myrtenyl-, a pinokarvylhydroperoxid, myrtenal, myrtenol, pinokarveol, pinokarvon a cis-, resp. trans-3-pinén-2-ol. Ich vzájomný pomer v reakčnej zmesi možno do určitej miery ovplyvniť prítomnosťou rozličných rozpúšťadiel a použitým katalytickým systémom.

Pri 20 až 24 % konverzii α -pinénu vzniká oxidáciou α -pinénu vzduchom pri 30 až 40 °C v prítomnosti octanu kobaltnatého a benzaldehydu ako katalyzátora α -pinénoxid v 36 až 40 % výťažku, trans-verbenol v 20 až 25 % výťažku a verbenon v 14 až 19 % výťažku (US pat. 2 911 441). Obdobným postupom sa v prítomnosti naftenáku Co získa oxidáciou α -pinénu pri 25 °C prevažne trans-verbenol a verbenón pri optimálnej koncentrácii kobaltu Co 0,4 až 0,5 % hmot. (Essenze Deriv. Agrum. 1983, 53 (2), 148).

Oxidáciou α -pinénu v prostredí pyridínu, katalyzovanou palmitanom kobaltnatým sa pri teplote 60 až 65 °C a reakčnej dobe 24 h získa po následnej oxidácii primárneho reakčného produktu chrómsírovou zmesou verbenon v 33 % výťažku (Brit. pat. 2 078 223). Iniciáciou reakcie prídavkom kyseliny peroctovej a postupným pridávaním katalyzátora sa za obdobných reakčných podmienok skráti reakčná doba asi o tretinu (Čs. pat. 215 485).

V prostredí vody a organického rozpúšťadla sa v prítomnosti katalytického systému pozostávajúceho z chloridu paladnatého PdCl_2 , chloridu meďnatého CuCl_2 a kyseliny chlorovodíkovej HCl alebo kyseliny chloristej HClO_4 , získa oxidáciou α -pinénu vzduchom pri 80 °C prevažne verbenol a verbenon vedľa zmesi mono-abicyklických alkoholov a ketónov. Vzájomný pomer verbenolu a verbenonu možno ovplyvniť organickým rozpúšťadlom. V prítomnosti dimetylsulfoxidu vzniká prevažne verbenol, v prítomnosti chlórbenzénu verbenon (God. Vissh. Khim.-Technol. Inst. Sofia 1983, 29 (3), 106). V prostredí chlórbenzénu za katalýzy chloridom paladnatým PdCl_2 alebo chloridom meďnatým CuCl_2 v kombinácii s chloridom lítym sa oxidáciou α -pinénu získa trans-verbenol a verbenon s celkovou selektivitou 57 % pri 24 % konverzii α -pinénu (Oxidn. Commun. 7, 3-4, 399, 1984). Pri testovaní katalytickej aktivity meďnatých solí rozličných monokarboxylových kyselín, napríklad octovej, chloroctovej a trichloroctovej, sa zistilo, že substituenty s akceptorými účinkami zvyšujú katalytickú aktivitu (Essenze Deriv. Agrum. 1983, 53 (4), 492).

Podstata spôsobu prípravy verbenolu a verbenonu oxidáciou α -pinénu kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík za prítomnosti katalyzátora podľa vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje pri teplote 60 až 120 °C, tlaku 0,01 až 1 MPa v prítomnosti katalyzátora na báze vo vode nerozpustnej soli kobaltu nanesej na povrchu aktívneho uhlia s obsahom kobaltu 1 až 20 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť nosiča v množstve 0,005 až 0,03 % hmot. kobaltu vzťahnutého na hmotnosť α -pinénu.

Pre urýchlenie rozpadu hydroperoxidov sa k reakčnej zmesi pridá 0,005 až 0,02 % hmot. chrómu vzťahnuté na hmotnosť α -pinénu, vo forme chromitých solí rozpustných v reakčnom prostredí.

Pri príprave kobaltového katalyzátora sa postupuje tak, že do zmesi aktívneho uhlia a vodného roztoku uhličitanu sodného sa postupne pridáva roztok kobaltnej soli (napríklad dusičnanu, síranu alebo chloridu kobaltnatého) v zriedenej kyseline octovej. Do

uvedenej zmesi sa pri 70 až 90 °C postupne prikvapáva vodný roztok NaOH až do pH 12. Kobaltový katalyzátor s obsahom kobaltu Co 1 až 20 % hmot. sa po premytí destilovanou vodou a vysušení použije na reakciu.

Prítomnosť chromitých solí urýchľuje výrazne rozpad hydroperoxidov v reakčnej zmesi pri súčasnom zvýšení obsahu verbenonu. Vzájomný pomer vznikajúceho verbenonu a verbenolu sa ustáli na hodnote blízkej 1:1.

Výhoda postupu podľa vynálezu spočíva v tom, že reakcia sa uskutočňuje len v prostredí α -pinénu bez použitia rozpúšťadla pri relatívne nízkych koncentráciách katalyzátora. Kobaltový katalyzátor obsahuje vo vode nerozpustné zlúčeniny kobaltu, vyrábané na povrch aktívneho uhlia a uchováva si pôvodnú aktivitu aj po viackrátom použití. Oxidácia α -pinénu podľa vynálezu sa uskutočňuje pri teplote 40 až 120 °C, s výhodou 80 až 100 °C a tlaku kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík 0,01 až 1 MPa, s výhodou 0,05 až 0,3 MPa pri relatívne krátkej reakčnej dobe 5 až 6 h.

Príklad 1

Do 50 cm³ nerezového reaktora sa navážilo 9 g α -pinénu, 0,0606 g kobaltového katalyzátora, vyzrážaného na aktívnom uhlí Colorex K, s obsahom Co 2,2 % hm. (0,015 % Co voči α -pinénu) a 0,0216 g etanolickeho roztoku stearátu chromitého (0,01 % hmot. Cr voči α -pinénu) obsahujúceho 4,15 % hmot. Cr. Celý systém sa prepláchol kyslíkom, natlakoval na 0,3 MPa a reaktor sa vložil do olejového kúpeľa, kde sa v priebehu 5 min vyhriev na teplotu 100 °C. Začiatok reakcie sa počítal od okamžiku spustenia trepania reaktora, čím sa reakčná zmes intenzívne premiešala. Úbytok tlaku, spôsobený spotrebovaním kyslíka sa automaticky kompenzoval dočerpaním inertnej kvapaliny, ktorej objem, odpovedajúci spotrebe kyslíka sa po prepočítaní na tlak v reaktore zaznamenával v určitých časových intervaloch. Po skončení spotrebovania kyslíka sa reakcia po 45 min ukončila a v reakčnej zmesi sa po usadení katalyzátora stanovil plyn-kvapalinovou chromatografiou, metódou vnútorného štandardu, obsah verbenolu, verbenonu a nezreagovaného pinénu. Pri 48,3 % konverzii α -pinénu sa získal verbenon s 40,1 % selektivitou a verbenol s 38,4 % selektivitou. Po následnej oxidácii reakčného produktu chromosírovou zmesou sa získal verbenon v 37,8 % mol. výťažku.

Príklad 2

Do prebublávaného 550 cm³ vežového reaktora z nerezavej ocele sa navážilo 220 g α -pinénu a 0,50 g kobaltového katalyzátora, vyzrážaného na povrchu aktívneho uhlia DB-1 s obsahom 10 % hmot. Co (0,023 % hmot. Co voči α -pinénu). Reaktor sa vyhriev na 65 °C cirkuláciou vody z termostatu do plášťa reaktora. Kyslík sa vŕhal do spodnej časti reaktora cez sklenenú fritu pri tlaku 0,2 MPa. Tlak v reaktore sa udržiaval na požadovanej hodnote membránovým manometrom a prietok 300 cm³ min⁻¹ sa kontroloval rotametrom. Vzorky reakčnej zmesi 1 až 2 cm³ sa odoberali v určitých časových intervaloch pomocou vzorkovacieho ventilu. Pred odberom vzorky sa kapilára prepláchl dusíkom z tlakovej fľaše. Po 6 h sa reakcia ukončila. Po usadení katalyzátora sa reakčný produkt odsal z reaktora a katalyzátor sa použil na ďalšiu oxidáciu. Pri 12,8 % konverzii α -pinénu sa získal verbenon s 29,6 % selektivitou a verbenol s 58,8 % selektivitou.

Príklad 3

Do prebublávaného vežového reaktora, popísaného v príklade 2, sa navážilo 220 g α -pinénu a 0,53 g etanolickeho roztoku stearátu chromitého s obsahom Cr 4,15 % hmot. (0,01 % hmot. Cr voči α -pinénu). Pri teplote 80 °C, tlaku kyslíka 0,1 MPa a prietoku 300 cm³ min⁻¹ sa po 6 h získal pri 28,6 % konverzii α -pinénu verbenon s 35,6 % selektivitou a verbenol s 31,4 % selektivitou.

Príklad 4

Do prebublávaného vežového reaktora, popísaného v príklade 2, sa ku katalyzátoru použitému v príklade 2 navážilo 220 g čerstvého α -pinénu a 0,2115 g cyklohexánového roz-

toku chromitých solí zmesi C_4 až C_9 mastných kyselín s obsahom 5,2 % hmot. Cr (0,023 % hmot. Co, resp. 0,005 % hmot. Cr voči α -pinénu). Pri teplote 85 °C, tlaku vzduchu 0,25 MPa a prietoku vzduchu 300 cm³ min⁻¹ sa po 6 h získal verbenón s 38,2 % selektivitou a verbenol s 36,7 % selektivitou pri konverzii α -pinénu 41,2 %.

Príklad 5

Do prebublávaného 550 cm³ vežového reaktora z nerezavej ocele sa navážilo 220 g α -pinénu a 0,66 g kobaltového katalyzátora, vyzrážaného na aktívnom uhlí Colorex K₁ s obsahom 5 % hmot. Co (0,015 % hmot. Co voči α -pinénu) a 0,6875 g etanolickeho roztoku naftenátu chromitého s obsahom 3,2 % hmot. Cr (0,010 % hmot. Cr voči α -pinénu). Pri teplote 80 °C, tlaku kyslíka 0,1 MPa a prietoku 180 m³ min⁻¹ sa získal verbenón s 38,9 % selektivitou a verbenol s 37,8 % selektivitou pri konverzii α -pinénu 45,8 %.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy verbenolu a verbenonu oxidáciou α -pinénu molekulovým kyslíkom pri teplote 60 až 120 °C a tlaku 0,01 až 1 MPa sa prítomnosti katalyzátora, vyznačujúci sa tým, že ako katalyzátor sa použije vo vode nerozpustná soľ kobaltu nanosená na povrchu aktívneho uhlia s obsahom kobaltu 1 až 20 % hmotnostných, kde % sú vzťahnuté na hmotnosť nosiča, v množstve 0,05 až 0,03 % hmotnostných kobaltu, pričom % sú vzťahnuté na hmotnosť α -pinénu.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor je aktivovaný soľami chrómu rozpustnými v reakčnom prostredí v množstve 0,005 až 0,2 % hmotnostných chrómu vzťahnuté na hmotnosť α -pinénu.