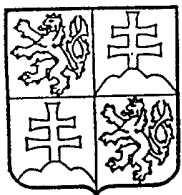


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 181

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁴

C 07 C 33/051
C 07 C 49/543

(21) PV 2866-88.K

(22) Prihlásené 28 04 88

(40) Zverejnené 14 11 89

(45) Vydané 27 02 91

(75)

Autor vynálezu

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

(54)

Spôsob prípravy verbenolu a verbenonu
oxidáciou α -pinénu

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy verbenolu a verbenonu oxidáciou α -pinénu molekulovým kyslíkom pri teplote 60 až 120 °C a tlaku 0,01 až 0,5 MPa. Oxidácia je katalyzovaná heterogénnym katalyzátorom na báze paládia naneseného na aktívnom uhlí v prítomnosti zlúčenín kobaltu, mangánu a bizmutu ako aktivátorov, prípadne zlúčenín zinku a kadmia ako ko-aktivátorov. Množstvo katalyzátora, vztiahnuté na α -pinén predstavuje 0,01 až 0,1 % hmot. Pd voči α -pinénu, pričom katalyzátor si zachováva pôvodnú aktivitu aj po mnohonásobnom použití. Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu oxidácie α -pinénu molekulovým kyslíkom za prítomnosti heterogénnych katalyzátorov.

Zvýšená starostlivosť o ochranu životného prostredia si vyžaduje čoraz viac využívať v boji proti škodlivému hmyzu v poľnohospodárstve, lesníctve a skladovom hospodárstve biologické spôsoby ničenia škodcov. V súčasnosti došlo k premnoženiu niektorých lesných škodcov, najmä lykožrúta smrekového. Veľmi účinným prostriedkom k jeho odchyту je biologická pasca - lapač, vybavená feromónovým vábidlom. Najdôležitejšou zložkou feromónovej zmesi je terpenický alkohol, verbenol, pričom aktívnou zložkou je S-cis-verbenol.

Verbenol aj verbenón, vznikajúci oxidáciou verbenolu, majú príjemnú vôňu a používajú sa aj vo voňavkárstve ako zložky voňaviek.

Verbenón aj verbenol obsahujú niektoré rastliny. Izolačné postupy sú nákladné a preto je výhodnejšie uvedené látky získavať oxidáciou α -pinénu kyslíkom, vzduchom alebo anorganickými oxidačnými činidlami.

Oxidáciou α -pinénu kyslíkom pri teplote 40 až 100 °C v neprítomnosti katalyzátorov sa získa veľmi komplikovaná reakčná zmes (US pat. 2 911 442 a US pat. 2 862 882) obsahujúca α -pinénoxid, verbenol, verbenón, hydroperoxidy (verbenyl-, myrtenyl- a pinokarnyl-hydroperoxid), cis- a trans-3-pinén-2-ol, pinokarveol, pinokarvenon, myrtenal a myrtenol. Selektivitu vzniku verbenolu a verbenonu možno výrazne zvýšiť použitím vhodných katalyzátorov. V prítomnosti benzaldehydu a octanu kobaltnatého ako katalyzátora sa vo vodnom prostredí pri teplote 30 a 40 °C (US pat. 2 911 441) dosiahla 20 až 27 % konverzia α -pinénu. Pri reakčnej dobe 6 až 12 h sa získal α -pinénoxid v 36 až 40 % výťažku, trans-verbenol v 20 až 25 % výťažku a verbenón v 14 až 19 % výťažku vzhľadom na zreagovaný α -pinén.

Je známe tiež použitie palmitanu kobaltnatého ako katalyzátora v prostredí pyridínu pri teplotách 60 až 65 °C. Po 24 h reakčnej dobe a následnej oxidácii reakčnej zmesi sa získal verbenón v 33 % výťažku (Brit. pat. 2 078 223). Čiastočné skrátenie reakčnej doby na 16 až 18 h možno dosiahnuť iniciáciou reakcie prídavkom kyseliny peroctovej pri postupnom pridávaní katalyzátora (čs AO 215 485).

Oxidáciou α -pinénu v prostredí chlórbenzénu, katalyzovanou chloridom paladnatým PdCl_2 , alebo chloridom meďnatým CuCl_2 v prítomnosti chloridu lítneho, sodného, barnatého, najvýhodnejšie lítneho, sa získal trans-verbenol a verbenón s 57 % selektivitou pri 24 % konverzii α -pinénu. Obdobným postupom pri 80 °C v prostredí voda-organické rozpúšťadlo za katalýzy $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-HCl}$, resp. $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-HClO}_4$ sa oxidáciou α -pinénu vzduchom získala zmes verbenonu, verbenolu, mono- a tricyklických alkoholov a ketónov.

Oxidácia α -pinénu anorganickými oxidačnými činidlami, napr. oxidom chromovým CrO_3 , oxidom olovičitým PbO_2 a oxidom manganičitým v prostredí pyridínu, benzénu a ligoínu má význam len z perspektívneho hľadiska. Oxidáciou oxidom chromovým CrO_3 v kyseline octovej sa získal verbenol v 10 % výťažku (Berichte 61, 549). Ako ďalšie rozpúšťadlá možno použiť vodu, chloroform a terc-butanol.

S-cis-verbenol, aktívna zložka feromónu, sa obvykle pripravuje viacstupňovou syntézou z α -pinénu. V I. stupni sa α -pinén oxiduje kyslíkom, alebo vzduchom na zmes oxidačných produktov, ktoré sa v 2. stupni ďalej oxidujú chrómsírovou zmesou na tzv. surový verbenón. Z neho sa rektifikáciou získa frakcia s obsahom verbenonu vyšším ako 90 %, ktorý sa stereoselektívne redukuje na S-cis-verbenol.

Nedostatky uvedených spôsobov sa riešia spôsobom prípravy verbenolu a verbenonu oxidáciou α -pinénu molekulovým kyslíkom pri teplote 60 až 120 °C, tlaku 0,01 až 0,5 MPa za prítomnosti katalyzátora, ktorého podstatou je, že reakcia sa uskutočňuje za prítomnosti heterogénneho katalyzátora na báze paládia naneseného na aktívnom uhlí s obsahom paládia 1 až 20 % hmot. vztiahnuté na hmotnosť α -pinénu. Katalyzátor je aktivizovaný zlúčeninami kobaltu, mangánu a bizmutu v mólovom pomere k paládiu 2 až 9 : 1 prípadne aj zlúčeninami kadmia a zinku v mólovom pomere k paládiu 0,1 až 0,2 : 1.

Aktivátory sa pridávajú ku katalyzátorom na báze paládia Pd/C vo forme vodných roztokov alebo roztokov zriedených kyselín, z ktorých sa v prítomnosti zásad vyzrážajú príslušné nerozpustné zlúčeniny.

Výhoda postupu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa pracuje len v prostredí α -pinénu bez použitia rozpúšťadla pri relatívne nízkych koncentráciách katalyzátora, pričom katalyzátor zachováva pôvodnú aktivitu aj po mnohonásobnom použití. Ďalšia výhoda spočíva v tom, že sa výrazne skráti reakčná doba.

Vynález je bližšie objasnený na uvedených príkladoch.

Príklad 1

Do 50 cm³ nerezového reaktora sa navážilo 4,5 g α -pinénu a 0,05 g katalyzátora Pd-Bi-Zn/C, obsahujúceho 5,4 % hmot. Pd, 8,3 % hmot. Bi a 0,46 % hmot. Zn. Celý systém sa prepláchol kyslíkom, natankoval na 0,2 MPa a reaktor sa vložil do olejového kúpeľa, kde sa počas 5 min vyhrial na 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, zodpovedajúci spotrebe kyslíka sa po prepočítaní na tlak v reaktore zaznamenával v určitých časových intervaloch. Po spotrebovaní kyslíka sa reakcia zastavila (54 min) a v reakčnej zmesi po usadení katalyzátora sa plynovo-kvapalinovou chromatografiou, metódou vnútorného štandardu, stanovil obsah verbenolu, verbenonu a nezreagovaného α -pinénu. Pri 31,4 % konverzii α -pinénu sa získal verbenón s 24,2 % selektivitou a verbenol s 58,9 % selektivitou.

Príklad 2

Do reaktora, popísaného v príklade 1, sa navážilo 4,5 g α -pinénu a 0,1 g katalyzátora Pd-Co-Cd/C, obsahujúceho 2,86 % hmot. Pd, 1,96 % hmot. Co a 0,7 % hmot. Cd. Pri teplote 80 °C a tlaku kyslíka 0,1 MPa sa postupovalo podľa rovnakého pracovného postupu ako v príklade 1. Pri 48,2 % konverzii α -pinénu sa po 50 min získal verbenon s 25,1 % selektivitou a verbenol s 67,8 % selektivitou.

Príklad 3

Do prebublávaného 550 cm³ vežového reaktora z nerezovej ocele sa navážilo 220 g α -pinénu a 1,5 g Pd-Co-Cd/C katalyzátora, obsahujúceho 4,86 % hmot. Pd, 1,96 % hmot. Co a 0,7 % hmot. Cd. Reaktor sa vyhrieval na 80 °C cirkuláciou vody z termostatu do plášťa reaktora. Kyslík sa pri tlaku 0,1 MPa vháňal do spodnej časti reaktora cez sklenenú fritu. Tlak v reaktore sa udržiaval na požadovanej hodnote membránovým manometrom a prietok sa udržiaval na hodnote 300 cm³ min⁻¹. Vzorky reakčnej zmesi (1 až 2 cm³) sa odoberali v určitých časových intervaloch pomocou vzorkovacieho ventilu. Pred odberom vzorky sa kapilára prepláchla dusíkom z tlakovej fľaše. Po 6 h sa reakcia ukončila a po usadení katalyzátora sa reakčný produkt odsal z reaktora a katalyzátor sa použil v ďalšej oxidácii. Pri 42,4 % konverzii α -pinénu sa získal verbenon s 28,2 % selektivitou a verbenol s 57,4 % selektivitou. Po nasledujúcej oxidácii reakčného produktu chrómsírovou zmesou sa získal verbenón v 35,5 % mol výťažku.

Príklad 4

Do prebublávaného vežového reaktora, popísaného v príklade 3, sa ku katalyzátoru, použitému v 4 oxidáciách, pridalo 220 g čerstvého α -pinénu. Pri teplote 85 °C, tlaku kyslíka 0,1 MPa a prietoku 180 cm³ min⁻¹ sa po 6 h získal verbenon s 29,3 % selektivitou a verbenol s 60,6 % selektivitou pri konverzii α -pinénu 40,4 %.

Príklad 5

Do prebublávaného vežového reaktora, popísaného v príklade 3, sa ku katalyzátoru, použitému v 9 oxidáciách, pridalo 220 g čerstvého α -pinénu. Pri teplote 80 °C, tlaku kyslíka 0,08 MPa a prietoku 300 cm³ min⁻¹ sa po 6 h získal verbenón s 29,7 % selektivitou a verbenol s 58,5 % selektivitou pri 44,4 % konverzii α -pinénu.

Príklad 6

Aparatúra, pracovný postup a množstvo α -pinénu, použité v reakcii boli rovnaké ako v príklade 3, 4 a 5. Ako katalyzátor sa použil Pd/Co-Cd/C katalyzátor použitý v 18 pokusoch za podmienok uvedených v príkladoch 3 až 5. Pri teplote 85 °C, tlaku kyslíka 0,2 MPa a prietoku 180 cm³ min⁻¹ sa po 6 h získal verbenón s 38,6 % selektivitou a verbenol s 46,1 % selektivitou pri 44,7 % konverzii α -pinénu. Po následnej oxidácii reakčného produktu chrómsírovou zmesou pri teplote 0 až 10 °C sa získal verbenón v 36,8 % mol výťažku.

Príklad 7

Do prebublávaného vežového reaktora, popísaného v príklade 3, sa navážilo 220 g α -pinénu a 0,525 g katalyzátora Pd/C (obsah Pd 10 % hmot.). Pri teplote 70 °C, tlaku vzduchu 0,3 MPa a prietoku 350 cm³ min⁻¹ sa po 6 h získal verbenón s 27,1 % selektivitou a verbenol s 57,9 % selektivitou pri konverzii α -pinénu.

Príklad 8

Do reaktora, popísaného v príklade 3, sa navážilo 220 g α -pinénu a 1,3 g katalyzátora Pd-Mn-Cd/C obsahujúceho 4,86 % hmot. Pd, 1,96 % hmot. Mn a 0,7 % hmot. Cd. Pri teplote 80 °C, tlaku vzduchu 0,2 MPa a prietoku 300 cm³ min⁻¹ sa získal verbenón s 28,2 % selektivitou a verbenol s 57,4 % selektivitou pri 21,8 % konverzii α -pinénu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy verbenolu a verbenonu oxidáciou α -pinénu molekulovým kyslíkom pri teplote 60 až 120 °C, tlaku 0,01 až 0,5 MPa za prítomnosti katalyzátora, vyznačujúci sa tým, že heterogénny katalyzátor na báze paládia nanoseného na aktívnom uhlí s obsahom 1 až 20 % hmotnostných paládia vztiahnuté na hmotnosť nosiča v množstve 0,01 až 0,1 % hmotnostných vztiahnuté na hmotnosť α -pinénu, sa aktivuje zlúčeninami kobaltu, mangánu a bizmutu v mólovom pomere k paládiu 2 až 9 : 1.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor je aktivovaný soľami kadmia alebo zinku v mólovom pomere k paládiu 1 až 2 : 1.