(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

200154B

(51) Int. Cl.[5]

C 07 C 43/178
C 07 C 33/02

(22) Bejelentés napja: 1988.09.01. (21) 4525/88

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(P 37 29 225.0) 1987.09.02. DE

(40) Közzététel napja: 1989.06.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1990.04.30.

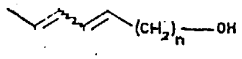
(72) Feltalálók:
dr. MACKENROTH Wolfgang,
dr. BECKER Rainer,
Bad Duerkheim,
dr. HOELDERICH Wolfgang,
Frankenthal,
dr. SAUFERT Walter,
Speyer, (DE)

(73) Szabadalmas:
BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen am Rhein, (DE)

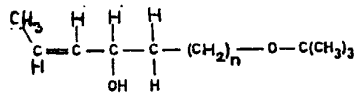
(54) ELJÁRÁS DIÉN-1-OLOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya új eljárás az (I) általános képletű dién-1-olok előállítására (II) általános képletű hidroxi-alkenil-terc-butil-éternek savas katalizátor jelenlétében végzett dehidratálásával és a védőcsoport egyidejű lehasításával.



(I)



(II)

HU 200154B

A leírás terjedelme: 8 oldal, 2 rajz, 10 ábra

A találmány tárgya új eljárás az (I) általános képletű dién-1-olok, főleg a 8,10-dodekadiénol előállítására.

Az (I) általános képletben

n értéke 4-10.

A találmány főleg az (5) képletű 8-10-dodekadiénolnak, az (1) képletű 1,8-oktándiolból, a (4) képletű 9-hidroxi-dodec-10-enil-1-terc-butil-éteren, mint köztiterméken át való előállítására vonatkozik, az [A] reakcióvázlatnak megfelelően.

Az (5) képletű 8,10-dodekadienol bizonyos rovarokkal szemben feromon hatást mutat.

Feromon hatású vegyületeket először Roelofs és társai írtak le (lásd DE 2 123 434 és GB 1 299 691). A megadott előállítási eljárások vagy költséges reakciólépések és komplikált reakciók sorozatából állnak, vagy pedig drága kiindulási vegyületeket használnak fel; így ezeknek a vegyületeknek a nagybani, technikai méretekben való előállítására csak kevéssé alkalmasak.

Babler és Invergo írták le [J. Org. Chem. 44(21), 3723(1979)] az E-9,11-dodekadién-1-ol szintézisére, a [B] reakcióvázlat szerinti eljárást, amelynél köztitermékként tetrahidro-piranilcsoporttal védett allilalkoholszármazékot használtak. Ennél az eljárásnál a tetrahidro-piranilcsoporttal (THP) védett bróm-oktanolt Grignard-reakcióban 55%-os kitermeléssel allilalkoholszármazékká alakítják át, amit a kettőskötésrendszer eltolásával E-9,11-dodekadién-1-il-tetrahidro-piranil-éterré dehidratálnak. Végül az így kapott vegyületről a következő reakciólépésben a védőcsoportot lehasítják. Ennek az eljárásnak a hátránya egyfelől az, hogy a tetrahidro-piranilcsoporttal védett bróm-oktanol előállításánál gyenge a kitermelés, másfelől az, hogy a védőcsoportot külön reakciólépésben kell lehasítani, és ezáltal az eljárás összkitermelése nagyon gyenge.

Ezért szükség volt az (I) általános képletű dién-1-olok, főleg az (5) képletű 8,10-dodekadienol előállítására előnyös eljárást találni.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű dién-1-olok előállítására a (II) általános képletű, megfelelő hidroxi-alkenil-terc-butil-étert - a képletben n értéke a fenti - savas katalizátorok jelenlétében, emelt hőmérsékleten dehidratáljuk, és ebben a reakcióban lényegében egyidejűleg a terc-butil védőcsoportot is lehasítjuk.

Ebben az eljárásban a terc-butilcsoporttal védett allilalkoholszármazékoknak, például a (4) képletű 9-hidroxi-dodec-10-enil-1-terc-butil-éternek az alkalmazásával válik lehetővé, hogy mindkét reakciólépés, azaz a dehidratálás és a védőcsoport lehasítása lényegében egyidejűleg menjen végbe.

A (4) képletű vegyület előállítására az (1) képletű 1,8-oktándiolt a megfelelő hidrogén-halogeniddel önmagában ismert módon (2) általános képletű 8-halogén-oktanollá alakítjuk át [Rossi, Synthesis 359 (1981); Hapman és társai, J. Am. Chem. Soc. *100*, 4878 (1979)], majd ezt izobuténnel reagáltatva a (3) általános képletű terc-butil-éterszármazékot nyerjük, amit végül Grignard-reakcióban krotonaldehiddel reagáltatunk.

A találmány szerinti eljárásnak megfelelően terc-butilcsoporttal védett (4) képletű vegyületet az analóg Grignard-reakcióban lényegesen nagyobb kitermeléssel nyerjük (85%). A 8,10-diénvegyületté való, ezt követő dehidratálást és a védőcsoport lehasítását egy reakciólépésben, oldószer nélkül hajthatjuk végre, savas katalizátor jelenlétében. Így elhagyhatjuk a védett alkoholszármazéknak a reakcióelegyből való elkülönítését.

Így a találmány szerinti eljárás, főleg az (5) képletű 8,10-dodekadienolnak a (4) képletű 9-hidroxi-dodec-10-enil-1-terc-butil-éterből való előállítására új, előnyös szintézist jelent.

Előnyös, ha a (II) általános képletű vegyületben a kettőskötés és a védett hidroxicsoport között több szénatom van.

A találmány szerinti eljárással előnyösen előállítható vegyület például a 8,10-dodekadién-1-ol, 6,8-dekadién-1-ol, 4,6-oktadién-1-ol és a 2,4-hexadién-1-ol.

A találmány szerinti eljárásnál a savas katalizátor fajtája nem kritikus, így minden önmagában ismert dehidratálószer használható, például az ásványi savak, így a kénsav, sósav, foszforsav, bórsav, a szerves savak, így a hangyasav, a szulfonsavak, így a p-toluolszulfonsav, a savanhidridek, így a foszfor-pentoxid, ftálsavanhidrid, a savanyú sók, így a kálium-hidrogén-szulfát vagy a rézszulfát. A homogénkatalizátorok közül különösen előnyös a kénsav és a p-toluolszulfonsav.

A dehidratálásra és a védőcsoport lehasítására előnyösen alkalmazhatjuk a savas heterogénkatalizátorokat is. Ilyen katalizátorként szerepelhetnek főleg a savas formában levő zeolitok, foszfátok, a szilícium, alumínium, titán, cirkónium, bór, francium, volfrám, molibdén, nióbium és a vanádium fémoxidjai vagy foszforsav vagy bórsav a szokásos hordozóanyagokon. Példaként az alábbi heterogénkatalizátorokat soroljuk fel:

A mordenit-csoportba tartozó zeolitok, azerionit illetve kabazit típusú, szűk pórusú zeolitok, vagy a faujasit típusú zeolitok, például az Y-, X- vagy L-zeolitok. A zeolitoknak ebbe a csoportjába tartoznak az úgynevezett „ultrastabil", faujasit-típusú zeolitok, azaz az alumíniummentesített zeolitok is. Az ilyen zeolitok előállítására szolgáló eljárásokat ismertet a „Catalysis by Zeolites" 5. kötetének Surface Science and Catalysis tanulmánya (szerkesztő: B. Imelik és társai) Elsevier Scientific Pulishing Company 1980, 203. oldal és a „Crystal Structures of Ultra-stable Faujasites" Advances in Chemistrys Series Nr.

3

101, American Shemical Society, Washington, DC a 226. oldaltól (1971), valamint a 4 512 961 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás.

Előnyös a pentasil-típusú zeolitoknak katalizátorként való alkalmazása. Ezeknél az alapegység SiO_4-tetraéderekből felépített öttagú gyűrűből áll. Ezeket magas SiO_2/Al_2O_3 arány jellemzi, valamint olyan pórusméret, amelyik az A típusú és az X vagy Y típusú zeolitok pórusmérete között van [lásd Ullmanns Enzyklopädie d. techn. Chem. 4. kiadás, 24. kötet (1983)].

Ezek a zeolitok különböző kémiai összetételűek lehetnek, például alumínium-, bór-, vas-, berilium-, gallium-, króm-, arzén-, antimon- és bizmut-szilikát zeolitok és ezek elegyei, valamint alumínium-, bór-, gallium-, vas-germanát zeolitok és ezek elegyei. A találmány szerinti eljáráshoz katalizátorként különösen alkalmasak a pentasil-típusú alumínium-, bór- vagy vas-szilikát zeolitok. Az alumínium-szilikát zeolitot például alumíniumvegyületből, előnyösen alumínium-hidroxidból vagy alumínium-szulfátból és szilíciumkomponensből, előnyösen nagyon finom eloszlású szilícium-dioxidból állítjuk elő vizes aminoldatban, főleg poliaminok, így 1,6-hexán-diamin, 1,3-propán-diamin vagy trietilén-tetramin oldatában, az oldathoz bázikus alkálifém- vagy alkáliföldfémvegyületeket adva vagy főleg nem adva, 100 °C-tól 220 °C-ig terjedő hőmérsékleten, és az elegy tenzióján. Ide tartoznak az EP 34 727 és az EP 46 504 számú szabadalmi leírásból ismert izotaktikus zeolitok is. A kapott alumínium-szilikát zeolitokban a SiO_2/Al_2O_3 arány 10 és 40000 között van, a kiindulási vegyületek mennyiségének megválasztásától függően. Az ilyen alumínium-szilikát zeolitok éteres közegben, így dietilénglikol-dimetiléterben, alkoholos közegben, így metanolban vagy 1,4-bután-diolban vagy vízben is szintetizálhatjuk.

A bór-szilikát zeolitot például 90 °C-tól 200 °C-ig terjedő hőmérsékleten, az elegy tenzióján állíthatjuk elő úgy, hogy bórvegyületet, például bórsavat szíliciumvegyülettel, előnyösen nagyon finom eloszlású szilícium-dioxiddal reagáltatunk vizes aminoldatban, főleg 1,6-hexán-diamin, 1,3-propán-diamin vagy trietilén-tetramin oldatban, az oldathoz bázikus alkálifém- vagy alkáliföldfémvegyületet adva vagy főleg nem adva. Az EP 34 727 és az EP 46 504 számú szabadalmi leírás szerint előállított izotaktikus zeolitok is idetartoznak. A találmány szerinti eljáráshoz olyan bór-szilikát zeolitokat is alkalmazhatunk, amelyeket vizes aminoldat helyett éteres oldatból, például dietilénglikol-dimetiléterből vagy alkoholos oldatból, például 1,6-hexán-diolból nyerünk ki.

Vas-szilikát zeolitot nyerünk például vasvegyületből, előnyösen vas(III)-szulfátból és szíliciumvegyületből, előnyösen nagyon finom eloszlású szilícium-dioxidból, vizes aminoldatban, főleg 1,6-hexán-diamin oldatban, az oldathoz adott esetben bázikus alkálifém- vagy alkáliföldfémvegyületet adva, 100 °C-tól 220 °C-ig terjedő hőmérsékleten, és az elegy tenzióján.

A találmány szerinti eljáráshoz katalizátorként használható szíliciumban dús zeolitokhoz (SiO_2/Al_2O_3 arány legalább 10) tartoznak az úgynevezett ZSM-típusok, valamint a Ferrierit és az NU-1, továbbá a Silicalit® (molekulaszita, ún. Silica Polymorph).

Az így előállított alumínium-, bór- és vas-szilikát zeolitokat a reakcióelegyből való elkülönítésük után 100 °C-tól 160 °C-ig terjedő, előnyösen azonban 110 °C-os hőmérsékleten szárítjuk, majd 450 °C-tól 550 °C-ig terjedő, előnyösen azonban 500 °C-os hőmérsékleten kihevítjük, és végül a kapott zeolithoz 90 : 10 - 40 : 60 tömegszázalékos arányban kötőanyagot keverünk, és az elegyet pászmává extrudáljuk vagy tablettákká préseljük. Kötőanyagként szerepelhetnek a különféle alumínium-oxidok, előnyösen a bőhmit, azok az amorf alumínium-szilikátok, amelyekben a szilícium-dioxid/alumínium-oxid arány 25 : 75 - 90 : 5 között változik, illetve az arány előnyösen 75 : 25, a szilícium-dioxid, előnyösen a nagyon finom eloszlású szilícium-dioxid, titán-dioxid, cirkónium-oxid, nagyon finom eloszlású szilícium-dioxid és nagyon finom eloszlású alumínium-oxid elegyei valamint az agyag. Formálás után az extrudált vagy préselt termékeket 16 óra hosszat szárítjuk 110 °C-on, majd 16 óra hosszat kihevítjük 500 °C-on.

Jó minőségű katalizátorokat úgy is előállíthatunk, hogy a reakcióelegyből elkülönített alumínium- illetve bór-szilikát zeolitokat közvetlenül a szárítás után formázzuk, és csak az így kapott terméket hevítjük ki. Az így kapott alumínium- és bór-szilikát zeolitokat tiszta formában, kötőanyag nélkül, mint rudacskákat vagy tablettákat használhatjuk fel, és a reakcióhoz formázó- vagy peptizálószerként például etil-cellulózt, sztearinsavat, burgonyakeményítőt, hangyasavat, oxálsavat, ecetsavat, salétromsavat, ammóniát, aminokat, szilikoésztereket és grafitot, vagy ezek elegyeit használhatjuk.

Ha előállítása alapján a zeolit nem a katalitikusan aktív savanyú H-formájában, hanem például Na-formájában van, úgy ezt például ammónium ionnal végzett ioncserével, az ezt követő kihevítéssel vagy savakkal való kezeléssel teljesen vagy részlegesen a kívánt H-formájúvá alakíthatjuk át.

Ha a találmány szerinti eljárás során a zeolitkatalizátor kokszkiválás miatt dezaktiválódik, úgy célszerű a zeolitkatalizátort regenerálni a kokszlerakódásnak levegővel vagy levegő/nitrogén gázeleggyel végzett, 400 °C-tól 550 °C-ig terjedő hőmérsékleten, előnyösen 500 °C-on való leégetésével. Így a zeolitok visszanyerik kezdeti aktivitásukat.

Parciális kokszosodással lehetséges a kívánt reakciótermék szelektivitásoptimumának megfelelő katalizátoraktivitást beállítani.

A lehető legnagyobb szelektivitás, magas konverziófok valamint hosszú üzemidő elérése céljából előnyös lehet a zeolitokat módosítani. A katalizátorok egyik alkalmas módosítása abban áll, hogy a formázott vagy formázatlan zeolitokhoz, ioncserével vagy impregnálással, fémsókat adunk. A fémsó fémkomponense lehet alkálifém, így lítium, kálium, cézium, alkáliföldfém, így magnézium, kalcium, stroncium, a 3., 4.-8. mellékcsoport fémei, így a titán, cirkónium, vanádium, nióbium, króm, molibdén, volfrám, mangán, rénium, vas, ruténium, ozmium, kobalt, ródium, nikkel, palládium, platina, az 1. és 2. mellékcsoport átmenetifémei, így réz, ezüst, cink, a ritkaföldfémek, így lantán, cérium, prazeodímium, neodímium, francium, itterbium és az urán.

A fémsónak a katalizátorhoz való hozzáadását célszerűen úgy végezzük el, hogy a formázott zeolitot függőleges csőbe töltjük, és a fenti fémek halogenidjének vagy nitrátjának vizes vagy ammóniás oldatát, 20 °C-tól 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten, ezen a csövön átvezetjük. Ilyen ioncserét például a zeolit hidrogén-, ammónium- vagy alkálifém ion formájával hajthatunk végre. A zeolitra való fémfelvitelnek egy további lehetséges módja abban áll, hogy a fenti fémek halogenidjével, nitrátjával vagy oxidjával a zeolitot impregnáljuk, vizes, alkoholos vagy ammóniás oldatban. Mind az ioncserét, mind pedig az impregnálást legalább egy szárítás, és kívánt esetben még egy kihevítés is követi.

Ennek egy lehetséges kivitelezési módja abban áll, hogy réz-nitrát-trihidrátot vagy nikkel-nitrát-hexahidrátot vagy cérium-nitrát-hexahidrátot vagy lantán-nitrát-hexahidrátot vagy cézium-karbonátot vízben oldunk. Ezzel az oldattal a formázott vagy formázatlan zeolitot bizonyos ideig, körülbelül fél óra hosszat átitatjuk. Az adott esetben feleslegben maradt oldatot rotációs bepárlón vízmentesítjük. Ezután az átitatott zeolitot körülbelül 150 °C-on szárítjuk és körülbelül 550 °C-on kihevítjük. Ezt az átitatási eljárást egymás után többször is megismételhetjük, amíg a kívánt fémtartalmat meg nem kapjuk.

Úgy is eljárhatunk, hogy például vizes nikkel-nitrát oldatot vagy ammóniás ólom-nitrát oldatot állítunk elő, és ebben az oldatban a tiszta zeolitport 40 °C-tól 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten, körülbelül 24 óra hosszat keverjük. Szűrés, körülbelül 150 °C-on való szárítás és körülbelül 500 °C-on való kihevítés után, az így nyert zeolit katalizátorport kötőanyaggal vagy anélkül rudacskákká, tablettákká vagy fluidizációs pelletekké dolgozzuk fel.

A hidrogén-, ammónium- vagy alkálifém ion formában levő zeolitok ioncseréjét úgy hajthatjuk végre, hogy a rudacskákká vagy tablettákká formált zeolitot oszlopba töltjük, és ezen az oszlopon, enyhén emelt, 30 °C és 80 °C közötti hőmérsékleten vizes nikkel-nitrát oldatot vagy ammóniás ólom-nitrát oldatot 15-20 óráig körforgalomban tartunk. Ezután a töltetet vízzel mossuk, körülbelül 150 °C-on szárítjuk és körülbelül 550 °C-on kihevítjük.

Némely fémvegyülettel, például palládium-, réz-, nikkel vegyülettel ellátott zeolitnál előnyös az utólagos hirogénezés.

A zeolit katalizátorok módosításának egy további lehetősége abban áll, hogy a formázott vagy formázatlan zeolit katalizátort savval, így sósavval, folysavval vagy foszforsavval és/vagy vízgőzzel kezeljük. Ennek az eljárásnak előnyös megvalósítási formája az, hogy a porított zeolitot 1 N foszforsavban, 80 °C-on, 1 óra hosszat kezeljük. A kezelés után a zeolitport vízzel mossuk, 110 °C-on 16 óra hosszat szárítjuk, majd 500 °C-on 20 óra hosszat kihevítjük. Egy másik változat szerint a zeolitot kötőanyaggal való formálása előtt vagy után, például 3-25 tömegszázalékos, főleg 12-25 tömegszázalékos vizes sósavval 60-80 °C-os hőmérsékleten, 1-3 óra hosszat kezeljük. Végül a kezelt zeolitot vízzel mossuk, szárítjuk és 400-500 °C-on kihevítjük.

A savkezelés egy jellegzetes kiviteli formája abban áll, hogy a zeolitot, formálása előtt emelt hőmérsékleten, folysavval, általában 0,001-2 N, előnyösen azonban 0,05-0,5 N folysavval kezeljük, például úgy, hogy a zeolitot a folysavban 0,5-5 óra, előnyösen azonban 1-3 óra hosszat visszafolyató hűtő alatt forraljuk. A zeolitnak a savból például kiszűréssel való elkülönítése után a zeolitot mossuk, célszerűen 100-160 °C hőmérsékleten szárítjuk és általában 450-600 °C-os hőmérsékleten kihevítjük. Egy további előnyös kiviteli forma szerint a savkezelést úgy végezzük el, hogy a zeolitot kötőanyaggal való formálása után, előnyösen 12-20 tömegszázalékos sósavval, emelt, 50-90 °C-os, célszerűen azonban 60-80 °C-os hőmérsékleten, 0,5-5 óra hosszat kezeljük. Végül általában a zeolitot kimossuk, célszerűen 100-160 °C-os hőmérsékleten megszárítjuk és általában 450-600 °C-os hőmérsékleten kihevítjük. Előnyös lehet a folysavas kezelést követő sósavas kezelés is.

Más módszer szerint a zeolitokat foszforvegyületek, így trimetoxi-foszfát, trimetoxi-foszfin, primer-, szekunder- vagy tercier nátrium-foszfát felvitelével is módosíthatjuk. Ennél az eljárásnál a rudacskákká, tablettákká vagy fluidizációs pelletekké formázott zeolitot vizes foszforsav oldattal átitatjuk, 110 °C-on szárítjuk és 500 °C-on kihevítjük.

A találmány szerinti eljáráshoz további alkalmas katalizátorok a foszfátok, főleg az alumínium-foszfátok, szilícium-alumínium-foszfátok, szilícium-vas-alumínium-foszfátok, cérium-foszfát, cirkon-foszfátok, bór-foszfát, vas-foszfát és ezek elegyei.

5

A találmány szerinti eljáráshoz alumínium-foszfát katalizátorokként főleg hidrotermál eljárással szintetizált, zeolitos szerkezetű alumínium-foszfátokat alkalmazunk.

A hidrotermál eljárással előállított alumínium-foszfátok például a következők: APO-5, APO-9, APO-11, APO-12, APO-14, APO-21, APO-25, APO-31 és APO-33. Ezeknek a vegyületeknek a szintézisét az EP 132 708, US 4 310 440 és az US 4 473 663 ismertetik.

Például az $AlPO_4$-5 (APO-5) katalizátort úgy állítják elő, hogy ortofoszforsavat pszeudoböhmittel (Catapal SB(R)) vízben homogénre kevernek, az így kapott elegyhez tetrapropil-ammónium-hidroxidot adnak, és ezután a reakcióelegyet autoklávban az elegy saját nyomásán, körülbelül 150 °C-on 20-60 óra hosszat reagáltatják. A kiszűrt alumínium-foszfátot 100-160 °C-on szárítják és 450--550 °C-on kihevítik.

Az $AlPO_4$-9 (APO-9) katalizátort szintén ortofoszforsavból és pszeudoböhmitből állítják elő, a szintézis azonban vizes DABCO-oldatban [1,4-diazabiciklo-(2,2,2)oktán] megy végbe, körülbelül 200 °C-on, az elegy saját nyomásán, 200-400 óra hosszan.

Az $AlPO_4$-21 (APO-21) szintézise ortofoszforsavból és pszeudoböhmitből történik vizes pirrolidon oldatban, 150-200 °C-os hőmérsékleten, az elegy saját nyomásán, 50-200 óra alatt.

A találmány szerinti eljáráshoz használható szilícium-alumínium-foszfátok például a következők: SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 és SAPO-34. Ezeknek a vegyületeknek a szintézisét például az EP 103 117 és az US 4 440 871 ismertetik. A SAPO vegyületeket vizes reakcióelegyből 2 óra - 2 hét időtartam alatt végzett kristályosítással nyerjük, 100-250 °C-on és a reakcióelegy saját nyomásán, és a reakcióelegy szilícium-, alumínium- és foszforkomponenseit szerves aminok vizes oldatában reagáltatják.

A SAPO-5 szintézisénél például úgy járnak el, hogy vizes tetrapropil-ammónium--hidroxidban szuszpendált szilícium-dioxidot vizes ortofoszforsavban szuszpendált pszeudoböhmittel összekevernek, és a reakcióelegyet keverős autoklávban 150-200 °C-on, az elegy saját nyomásán, 20-200 óra hosszat reagáltatják. A kiszűrt por alakú termék szárítása 110-160 °C-on, kihevítése pedig 450--550 °C-on történik.

A találmány szerinti eljáráshoz katalizátorként lecsapott alumínium-foszfátokat is alkalmazhatunk. Ilyen alumínium-foszfátot például úgy állíthatunk elő, hogy 92 g diammónium-hidrogén-foszfátot 700 ml vízben oldunk, az így kapott oldatba több, mint 2 óra alatt becsepegtetjük 260 g alumínium-nitrát--monohidrátnak 700 ml vízzel készült oldatát. A becsepegtetés közben a reakcióelegy pH--ját 25 t%-os ammóniaoldat egyidejű hozzáadagolásával 8-as értéken tartjuk. A kapott csapadékos oldatot még 12 óra hosszat keverjük, majd leszivatjuk. A szüredéket kimossuk és 60 °C-on 16 óra hosszat szárítjuk.

A találmány szerinti eljáráshoz katalizátorként alkalmas bór-foszfátokat például koncentrált bórsav és foszforsav összekeverésével és összegyúrásával, az ezt követő szárítással, végül 250-650 °C-on, előnyösen 300-500 °C-on közömbös gáz-, levegő- vagy gőzatmoszférában végzett kihevítéssel állíthatunk elő.

Ezekre a foszfátokra módosító komponenseket vihetünk fel, impregnálással (átitatással és ráporlasztással) vagy sok esetben ioncserével is, mint ezt a zeolitoknál már leírták. A foszfát katalizátorokat, éppenúgy mint a zeolit katalizátorokat savakkal is módosíthatjuk.

Megfelelő savas katalizátorok például a periódusos rendszer III. és IV. főcsoportjába valamint a IV.-VI. mellékcsoportjába tartozó elemek savas hatású oxidjai, főleg a Kieselgel, Kieselgur vagy kvarc formájú szilícium--dioxid, továbbá a titán-dioxid, cirkónium-dioxid, foszfor-oxidok, vanádium-oxidok, nióbium-oxidok, bór-oxidok, alumínium-oxidok, króm-oxidok, molibdén-oxidok, volfrám-oxidok, horzsakő vagy ezeknek az oxidoknak az elegyei. Ezekre az oxidokra is módosító komponenseket vihetünk fel, mint ezt a zeolitoknál már leírták. A módosítás további lehetőségét nyújtja a savas kezelés, éppúgy mint a zeolit katalizátoroknál.

A találmány szerinti eljáráshoz foszforsavval vagy bórsavval átitatott katalizátorokat is használhatunk. A foszforsavat vagy a bórsavat például szilícium-dioxid-, alumínium--oxid-, titán-dioxid- vagy horzsakő hordozóra visszük fel, például felitatással vagy ráporlasztással. Foszforsavtartalmú katalizátort nyerhetünk például foszforsav-, nátrium-dihidrogén-foszfát- vagy dinátrium-hidrogén--foszfát oldatnak szilícium-dioxiddal való felitatásával, az ezt követő szárítással illetve kihevítéssel. A Kieselgélre a foszforsavat permetezőtoronyban is ráporlaszthatjuk, ezt a szárítás és többnyire kihevítés is követi. A foszforsavat a hordozóanyagra impregnáló malomban is ráporlaszthatjuk.

Az így nyert katalizátorokat 2-4 mm-es rudacskák, 3-5 mm-es átmérőjű tabletták, 0,1-0,5 mm szemcsenagyságú zúzalék vagy fluidizációs pellett formájában használhatjuk fel.

A találmány szerinti eljárásnál, heterogénkatalizátorok jelenlétében a szokásos reakciófeltételek a gázfázisú reakcióknál 100--500 °C, előnyösen azonban 200-400 °C hőmérséklet és 0,1-20, előnyösen 0,5-5 g kiindulási vegyület/g katalizátor·óra terhelés. A reakciót szilárd- és fluidágyas reakcióként is megvalósíthatjuk.

A reakciót folyadékfázisban szuszpenziós, permetezéses vagy zagyszivattyúzásos technikával is megvalósíthatjuk, 50 °C és 200 °C közötti, előnyösen azonban 80 °C és 180 °C közötti hőmérsékleten.

azonban 80 °C és 180 °C közötti hőmérsékleten.

Az eljárást általában légköri nyomáson illetve csökkentett vagy növelt nyomáson hajtjuk végre, és az üzemmód szakaszos vagy előnyösen folyamatos is lehet.

A kiindulási vegyületeket oldott formában, például tetrahidro-furános, toluolos vagy petroléteres oldatuk formájában is alkalmazhatjuk. Általában lehetséges a kiindulási vegyületeknek a fenti oldószerekkel vagy közömbös gázokkal, így nitrogénnel, argonnal vagy vízgőzzel való hígítása is. Bizonyos esetekben erre a célra oxigént is használhatunk.

A reakció után a keletkezett termékeket a szokásos eljárásokkal, például desztillációval különíthetjük el a reakcióelegyből; a reagálatlan kiindulási vegyületeket pedig adott esetben visszavezetjük a reakcióba.

Különösen előnyös úgy eljárni, hogy a gázhalmazállapotú reakcióterméket rögtön elválasztóba visszük, ahol a termék komponenseire válik szét. Ilyen fajta elválasztást például frakcionáló kolonnában valósíthatunk meg.

Homogén katalizátorok, így ásványi savak, szerves savak vagy savanhidridek alkalmazásánál a dehidratálást és a védőcsoport lehasítását előnyösen oldószer nélkül hajtjuk végre, 80 °C-tól 180 °C-ig, főleg azonban 120 °C-től 140 °C-ig terjedő hőmérsékleten. Lehetséges a reakciót magas forráspontú oldószereknek, így etilénglikolnak, ftálsavésztereknek, szilikonolajnak vagy magas forráspontú ásványolaj-frakcióknak, mint hőközlő folyadékoknak a jelenlétében is végrehajtani.

A reakciót általában légköri nyomáson hajtjuk végre, bizonyos körülmények között a csekély, körülbelül 100-300 mbar-os túlnyomás előnyös lehet.

A homogénkatalizátor mennyisége nem különösebben döntő. A katalizátor mennyisége a (II) általános képletű vegyületre vonatkoztatva általában 0,01-5, előnyösen 0,1-4 és főleg 1-2 mólszázalék. Ennél nagyobb mennyiségű katalizátor alkalmazása már további előnyökkel nem jár.

Példa a kiindulási vegyületek előállítására:

1. példa

9-Hidroxi-dodec-10-enil-1-terc-butil-éter, (4) képletű vegyület előállítása a [C] reakcióvázlat szerint

50 g (1,9 gatom) magnézium, 434 g (1,64 mól) (3) képletű 8-bróm-oktil-terc-butil-éter és 2 liter tetrahidro-furán elegyéhez a szokásos módon, -10 °C-on lassan hozzáadjuk 105 g (1,5 mól) krotonaldehidnek 200 ml tetrahidro-furánnal készült oldatát. A reakcióelegyet -10 °C-on még egy óra hosszat keverjük, majd 2 liter jeges vízzel elhidrolizáljuk, és a reakcióelegy pH-ját 3-as értékig savanyítjuk, majd a szerves fázist elválasztjuk. A vizes fázist toluollal többször extraháljuk, az extraktumokat az első elválasztásnál kapott szerves fázissal egyesítjük. Az egyesített oldatot nátrium-szulfáttal megszárítva, bepárolva és desztillálva 296 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 77%).

Forráspontja: 127 °C/0,1 mbar

Példák a találmány szerinti eljárás megvalósítására:

2-3. példa

8,10-Dodekadienol, (5) képletű vegyület előállítása a [D] reakcióvázlat szerint (homogénkatalízissel)

Az 1. példa szerint előállított (4) képletű vegyület 533 grammjához (2,08 mól) 5,5 g p-toluolszulfonsavat adunk, és az elegyet 140 °C-ra hevítjük. Közben a reakcióelegyből sztöchiometrikus mennyiségű vizet desztillálunk ki. Ezután a reakcióelegyet 170 °C-ra továbbhevítve erős izobutén gázfejlődés lép fel. A gázfejlődés befejeződése után a reakcióelegyet hagyjuk lehűlni, majd a reakcióelegyet vákuumban desztillálva izomerelegyként 318 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 84%).

Forráspontja: 100 °C/0,1 mbar

A kapott izomerelegynek körülbelül 50--60 tömegszázaléka E,E-konfigurációjú, amit megfelelően alacsony hőmérsékleten végzett kristályosítással a termékből elkülöníthetünk.

3. példa

A reakciót a 2. példának megfelelően végrehajtva, de homogénkatalizátorként p-toluolszulfonsav helyett 1 mólszázalék koncentrált kénsavat alkalmazva 341 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 90%).

4-11. példa

8,10-Dodekadienol, (5) képletű vegyület előállítása a [D] reakcióvázlat szerint (savas heterogénkatalízissel)

A reakciót gázfázisban, izoterm viszonyok között, csőreaktorban (spirális alakú cső, belső átmérője: 0,6 cm, hossza: 90 cm) hajtjuk végre, és a reakcióidő legalább 6 óra. A kapott terméket a szokásos módon szétválasztjuk és meghatározzuk. A termék és a kiindulási vegyület mennyiségi meghatározását gázkromatográfiás módszerrel végezzük el.

7

A 8,10-dodekadienol izomerelegyet a reakcióelegyből vákuumdesztillációval nyerjük ki, amiből megfelelően mély hőmérsékleten végzett kristályosítással nyerjük ki az E,E-8,10-dodekadienolt.

A találmány szerinti eljáráshoz használt katalizátorok a következők:

A katalizátor

Keverős autoklávban, hidrotermál eljárással 640 g nagyon finom eloszlású szilícium-dioxidból és 122 g bórsavból, 8000 g 50 tömegszázalékos vizes 1,6-hexán-diamin oldatban, 170 °C-on és az elegy saját nyomásán pentasil-típusú bór-szilikát zeolitot állítunk elő. A kristályos terméket leszűrése és kimosása után 100 °C-on 24 óra hosszat szárítjuk, majd 500 °C-on 24 óra hosszat kihevítjük. Ennek a bór-szilikát zeolitnak az összetétele: 94,2 tömegszázalék szilícium-dioxid és 2,3 tömegszázalék bór-trioxid.

Az A katalizátort úgy állítjuk elő, hogy ebből a zeolitból segédanyag hozzáadásával végzett formálással 2 mm-es rudacskákat állítunk elő, amelyeket 110 °C-on 16 óra hosszat szárítunk, és 500 °C-on 24 óra hosszat kihevítünk.

B katalizátor

A B katalizátort úgy állítjuk elő, hogy az A katalizátorhoz cérium-nitrátot adunk, majd az így nyert katalizátort 130 °C-on 2 óra hosszat szárítjuk és 540 °C-on 2 óra hosszat kihevítjük. Ennek a katalizátornak a cériumtartalma: 1,8 tömegszázalék.

C katalizátor

Ezt a katalizátort úgy állítjuk elő, mint a B katalizátort, de cérium-nitrát helyett cézium-karbonátot használunk. Ennek a katalizátornak a céziumtartalma: 0,6 tömegszázalék.

D katalizátor

Szilícium-alumínium-foszfát-5-öt (SAPO-5) állítunk elő 200 g 98 t%-os foszforsavból, 136 g böhmitből, 60 g 30 t%-os Kieselsol-ból (kolloid, amorf SiO_2 vizes, anionos oldata), 287 g tripropil-aminból és 587 g vízből. Ezt az elegyet 150 °C-on, az elegy saját nyomásán 1168 óra hosszat reagáltatjuk. A kristályos terméket kiszűrése után 120 °C-on szárítjuk és 500 °C-on kihevítjük. A SAPO-5 összetétele: 49,8 tömegszázalék foszfor-pentoxid, 33,0 tömegszázalék alumínium-oxid, 6,2 tömegszázalék szilícium-dioxid. A SAPO-5-öt segédanyag hozzáadásával 3 mm-es rudacskákká formázzuk, amelyeket 120 °C-on szárítunk és 500 °C-on kihevítünk.

E katalizátor

Tisztán a kereskedelmi forgalomban kapható cirkónium-foszfátból formázzuk.

F katalizátor

Bór-foszfátot állítunk elő úgy, hogy 49 g bórsavat 117 g 75 t%-os ortofoszforsavval összegyúrunk, a reakcióelegyből a felesleges vizet lepároljuk, és a kapott terméket 3 mm-es rudacskákká formázzuk. A rudacskákat 100 °C-on szárítjuk és 350 °C-on kihevítjük. Ennek a katalizátornak az összetétele: 8,77 tömegszázalék bór és 28,3 tömegszázalék foszfor.

G katalizátor

200 g kereskedelmi forgalomban kapható szilícium-dioxidot (D 11-10®) 600 ml 15 t%-os sósavval, 80 °C-on 1 óra hosszat kezelünk. Ezután a terméket kloridion mentesre mossuk, 110 °C-on megszárítjuk és végül 600 °C-on 1 óra hosszat kihevítjük.

Az ezekkel a katalizátorokkal elért eredményeket és a reakciófeltételeket a következő táblázat foglalja össze:

Táblázat

Példa	4	5	6	7	8	9	10	11
Katalizátor	A	A	B	C	C	E	F	G
Hőmérséklet (°C)	300	350	300	300	300	300	300	350
Terhelés (h^{-1})	2,0	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Átalakulás (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
8,10-dodekadienol izomerelegyére számított kitermelés (%)	78,9	85,1	85,4	88,3	81,2	75,4	84,5	73,5
E,E-8,10-dodekadienolra számított kitermelés (%)	40,4	36,9	37,7	45,2	38,3	37,9	43,7	39,7

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű dién--1-olok - a képletben
n értéke 4-10
előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű hidroxi-alkenil-terc-butil--étert - a képletben n értéke a fenti - legalább 0,01 mol% savas katalizátor jelenlétében, 80-500 °C hőmérsékleten dehidratálunk, és egyidejüleg a terc-butil-védőcsoportot is lehasitjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy homogénkatalizátorként ásványi savat, szerves savat vagy savanhidridet alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy homogénkatalizátorként kénsavat vagy p-toluolszulfonsavat alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy heterogénkatalizátorként H--formában levő zeolitot alkalmazunk.

5. Az 1. vagy 4. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy heterogénkatalizátorként pentasil-típusú alumínium- vagy bór--szilikát zeolitokat alkalmazunk.

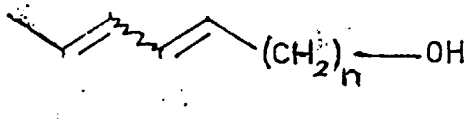
6. A 4. vagy 5. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a dehidratálást és a védőcsoport lehasitását heterogénkatalizátor jelenlétében, gázfázisban hajtjuk végre, 100 °C-tól 500 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

7. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a dehidratálást és a védőcsoport lehasitását homogénkatalizátor jelenlétében, folyadékfázisban hajtjuk végre, 80 °C-tól 180 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás az (Ia) képletű 8,10-dodekadienol előállitására *azzal jellemezve*, hogy (IIa) képletű 9-hidroxi-dodec-10-enil-1-terc-butil-éterből indulunk ki.

.Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest - A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
R 4932 - KJK

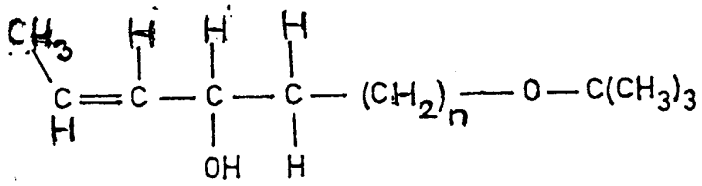
90.2862.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató



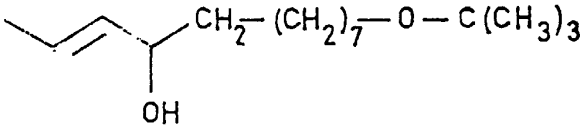
(I)



(Ia)

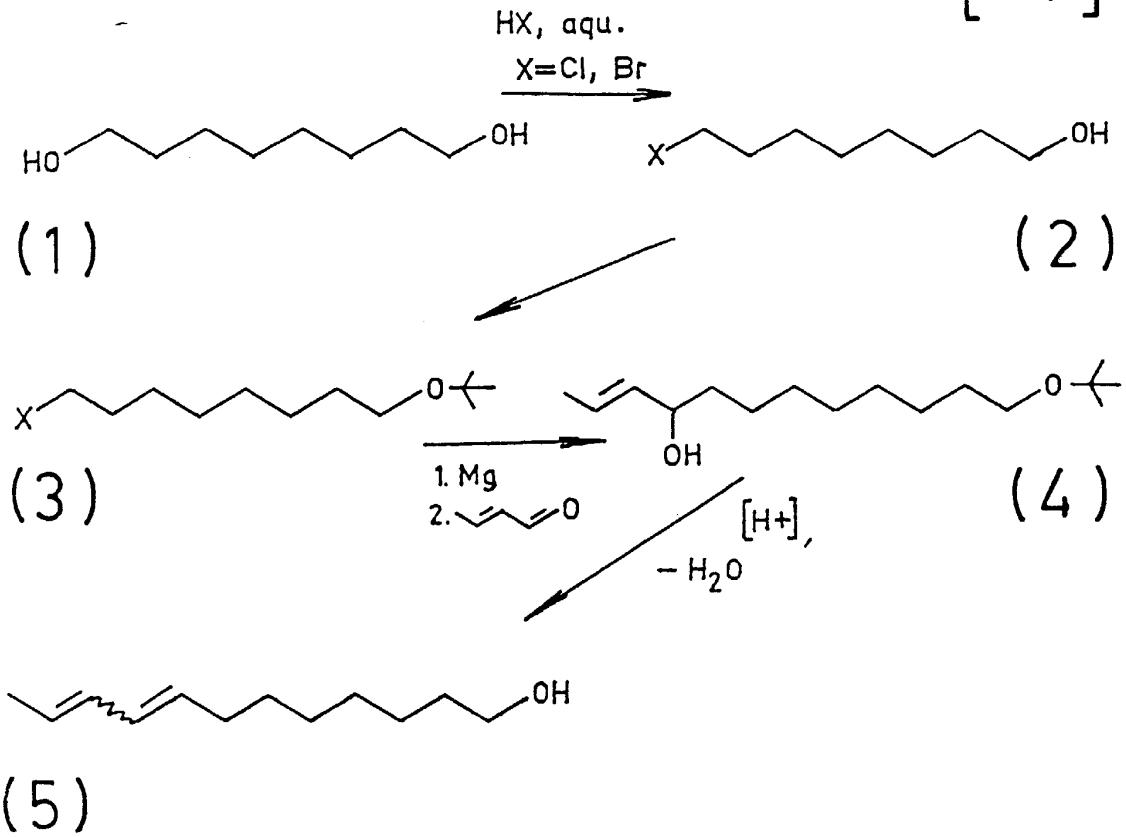


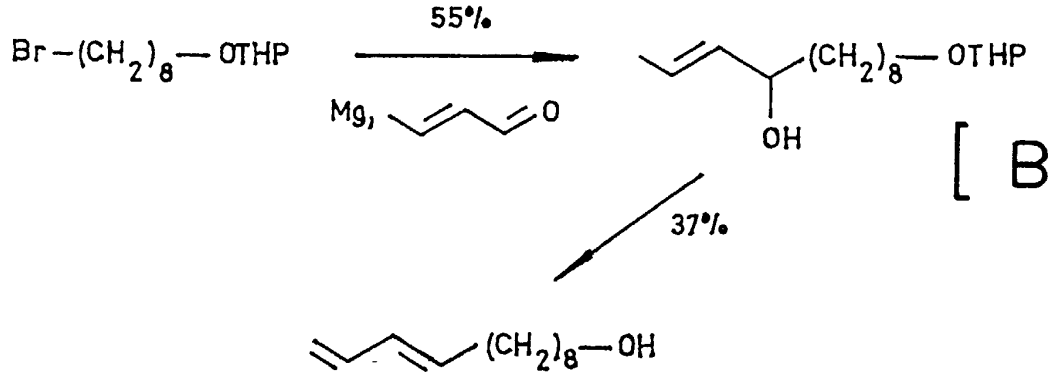
(II)



(IIa)

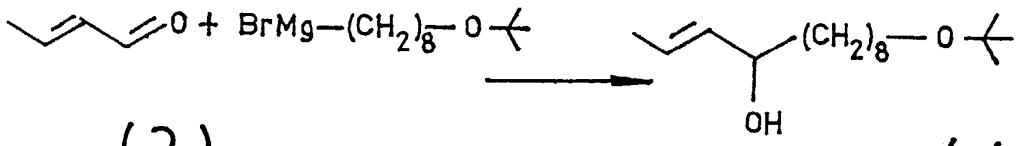
[A]



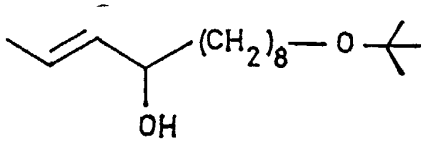

Br—(CH2)8—OTHP
55%
Mg,
O
(CH2)8—OTHP
OH
37%
(CH2)8—OH

[B]

[C]

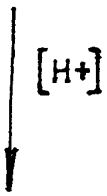

O + BrMg—(CH2)8—O
(CH2)8—O
OH

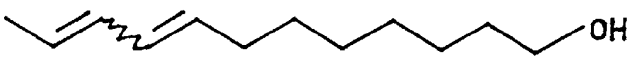
(3) (4)


(CH2)8—O
OH

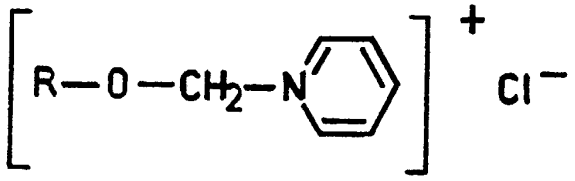
(4)

[D]


[H+]

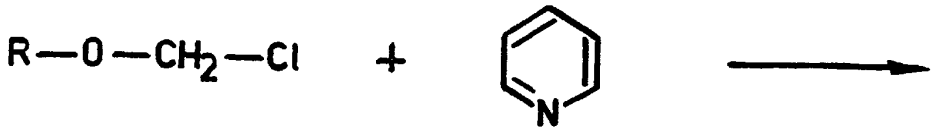

OH

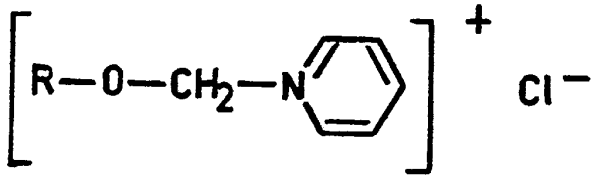
(5)



(I)

A reakcióvázlat





B reakcióvázlat

