



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 01 020 T2 2004.06.24**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 167 365 B1**

(51) Int Cl.7: **C07D 317/64**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 01 020.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 305 305.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.06.2004**

(30) Unionspriorität:

2000182755 19.06.2000 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka, JP

(72) Erfinder:

**Tanigawa, Hiroto, Ohtake-shi, JP; Oka, Kenji,
Ohtake-shi, JP**

(74) Vertreter:

**Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Sesamol Ameisensäure Ester und Sesamol**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Sesamolameisensäureethylesters (im folgenden als Sesamylformiat bezeichnet) bei einer geringen Nebenprodukt-Ausbeute an heliotroper Säure, als auch ein Verfahren zum Herstellen von Sesamol unter Durchführung einer Hydrolyse oder Alkoholyse des Esters.

HINTERGRUND

[0002] Bei Sesamol-3,4-(methylenedioxy)phenol handelt es sich um eine Verbindung in Form weißer Kristalle (Schmelzpunkt 65,5°C) mit einem phenolischen Geruch, welche als ein wichtiges Ausgangsmaterial zur Herstellung von Pharmazeutika wie blutdrucksenkende Mitteln dient. Sesamol findet auch Anwendungen als Antioxidanzien, antibakterielle Mittel, Herbizide und Kosmetika.

[0003] Verschiedene herkömmliche Verfahren zur Herstellung von Sesamol aus Heliotropin als einem Ausgangsmaterial sind bekannt; beschrieben sind zum Beispiel die folgenden Verfahren:

- (1) Umsetzen von Heliotropin mit Wasserstoffperoxid in als einem Lösungsmittel dienendem Methylenchlorid und in Gegenwart von Ätznatron und einer Selenium-Verbindung (Synthesis, 1989, März, 167);
- (2) Umsetzen von Heliotropin mit Peressigsäure oder Wasserstoffperoxid in als einem Lösungsmittel dienendem Methylenchlorid (J. Org. Chem., 1984, 49, 4741 und Sekiyu-gakkai shi 29, (5), 364 (1986));
- (3) Umsetzen von Heliotropin mit Chlorperbenzoesäure in als einem Lösungsmittel dienendem Methylenchlorid (Ind. J. Chem., 1983, 22, 1150);
- (4) Umsetzen von Heliotropin mit Perameisensäure in als einem Lösungsmittel dienendem Chloroform (USSR-Patent Nr. 688492); und
- (5) Umsetzen von Heliotropin mit Peressigsäure in als einem Lösungsmittel dienendem Ethylacetat (offengelegte (kokai) Japanische Patentanmeldung Nr. Heisei7-5868).

[0004] Das zuvor genannte Verfahren (1), bei welchem eine hochgradig giftige Selenium-Verbindung verwendet wird, ist schwer im industriellen Maßstab durchführbar. Die Verfahren (2) bis (4) sind ebenfalls schwer im industriellen Maßstab durchführbar, da bei diesen Verfahren ein Halogen-haltiges Lösungsmittel verwendet wird, dessen Verwendung in den letzten Jahren aufgrund von Umweltbelastungen abgelehnt wird.

[0005] Obschon das zuvor genannte Verfahren (5) darin von Vorteil ist, dass es in Ethylacetat (d. h. einem chlorfreien gebräuchlichen Lösungsmittel) durchgeführt werden kann, macht die Erzeugung einer großen Menge an heliotroper Säure, bei der es sich um ein in den meisten handelsüblichen Lösungsmitteln einschließlich Ethylacetat schwer lösliches Nebenprodukt handelt, einen Laugenextraktions-Schritt erforderlich, was die Produktion mühsam macht.

[0006] Spezifisch ist in der offengelegten (kokai) Japanischen Patentanmeldung Nr. Heisei-7-25868, die das Verfahren (5) betrifft, ein Schritt zur Herstellung von Sesamylformiat durch Oxidieren von Heliotropin mit Peressigsäure in einem spezifischen organischen Lösungsmittel und in Abwesenheit von Wasser beschrieben; ein Schritt zur Herstellung von Sesamol durch Hydrolysieren des Esters, ohne den Ester abzutrennen, in Gegenwart einer Base oder von Wasser; und ein Schritt zum Erhalt (Reinigen) von Sesamol durch Abtrennen der organischen Schicht, die bei der Hydrolyse aus der wässrigen Schicht entsteht, und zum Unterziehen der organischen Schicht einer Destillation. Da bei diesem Verfahren eine große Menge an heliotroper Säure als einem Nebenprodukt entsteht, wird das Hydrolyse-Gemisch einer Phasentrennung unterzogen, um das Nebenprodukt in der entstandenen wässrigen Schicht zu seiner Entfernung aufzulösen.

[0007] Eine erhöhte Nebenprodukt-Ausbeute an heliotroper Säure vermindert die Ausbeute an Sesamol und erzeugt feststoffliche Ablagerungen, was die Handhabung der Reaktionsmasse erschwert.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben umfangreiche Untersuchungen angestellt, um die zuvor genannten Probleme zu lösen, und haben festgestellt, dass die Nebenprodukt-Ausbeute an heliotroper Säure durch Oxidieren von Heliotropin mit Peressigsäure in Gegenwart von Ameisensäure deutlich herabgesetzt werden kann. Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage dieser Feststellung verwirklicht.

[0009] Demgemäß besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Herstellen von Sesamol in hoher Effizienz.

[0010] Bei einem Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen von Sesamylformiat bereitgestellt, welches das Oxidieren von Heliotropin mit einer Percarbonsäure in Gegenwart von Ameisensäure und einem wahlweise zugesetzten organischen Lösungsmittel umfasst.

[0011] Vorzugsweise beträgt die Nebenprodukt-Ausbeute an heliotroper Säure 5 Mol-% oder weniger.

[0012] Vorzugsweise wird Ameisensäure in einer Menge von 25 bis 500 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-%

Heliotropin, zugesetzt.

[0013] Vorzugsweise weist die Percarbonsäure 1 bis 7 Kohlenstoffatome auf.

[0014] Vorzugsweise ist das organische Lösungsmittel eine C1-C7-Carbonsäure, ein C1-C6-Alkoholester oder eine C1-C7-Carbonsäure, oder ein Gemisch davon.

[0015] Bei einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen von Sesamol bereitgestellt, welches Verfahren das Zersetzen von Sesamylformiat, wie durch das zuvor genannte Verfahren zum Herstellen von Sesamylformiat erhalten, durch Zusetzen von Wasser und/oder Alkohol umfasst.

[0016] Vorzugsweise wird Sesamylformiat in Gegenwart eines basischen Katalysators zersetzt.

[0017] Vorzugsweise wird der Katalysator nach der Zersetzung entfernt; eine Substanz mit niedrigerem Siedepunkt abgetrennt; und sukzessive Sesamol mittels Destillation abgesammelt.

[0018] Vorzugsweise kann der Katalysator nach der Zersetzung verbleiben; wird eine Substanz mit niedrigem Siedepunkt abgetrennt; und sukzessive Sesamol mittels Destillation abgesammelt.

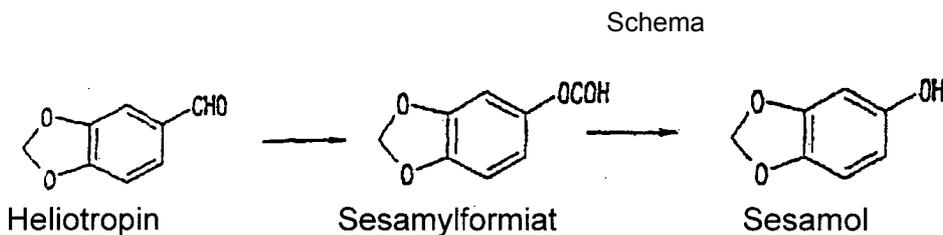
AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0019] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von Sesamol umfasst das Oxidieren von Heliotropin mit einer Percarbonsäure in Gegenwart von Ameisensäure, um dabei Sesamylformiat zu erzeugen, und das Hydrolysieren oder Alkoholisieren des derart erzeugten Sesamylformiats, um dadurch Sesamol zu erhalten.

[0020] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird nun ausführlich beschrieben werden.

[0021] Als ein Ausgangsmaterial dienendes Heliotropin kann durch Isomerisieren einer Quelle wie Safrol (enthalten in Kampferöl oder Sassafröl) durch Erhitzen mit einem Ätzalkali, um dadurch Isosafrol zu erhalten, und Oxidieren des derart erhaltenen Isosafrols unter Verwendung von Ozon oder einem Bichromatsalz erhalten werden.

[0022] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung, bei dem Sesamol aus als einem Ausgangsmaterial dienendem Heliotropin über Sesamylformiat erzeugt wird, ist durch das folgende Reaktionsschema dargestellt.



(a) Beim ersten Schritt (Baeyer-Villiger-Reaktion) wird Heliotropin in Ameisensäure als solcher oder in einem Gemisch aus Ameisensäure und einem Lösungsmittel gelöst und dem resultierenden Gemisch eine Percarbonsäure zugesetzt, um dadurch Sesamylformiat zu erhalten.

[0023] Die Percarbonsäure weist vorzugsweise 1 bis 7 Kohlenstoffatome auf, wobei zu spezifischen Beispielen dafür Perameisensäure, Peressigsäure, Perpropionsäure, Perbutyrsäure und Perbenzoesäure zählen, wobei Peressigsäure besonders bevorzugt ist.

[0024] Ameisensäure wird in einer Menge von 25 bis 500 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 200 Gew.-%, bezogen auf Heliotropin, verwendet. Beträgt die Menge weniger als 25 Gew.-%, so wird heliotrope Säure als ein Nebenprodukt in einer unerwünschten Ausbeute von mehr als 5 Mol-% erzeugt, wohingegen dann, wenn die Menge über 500 Gew.-% beträgt, eine große Menge an Ameisensäure während des Reinigungsschritts herausdestilliert werden muss, was zu einem nachteilig hohen Energieverbrauch führt.

[0025] Die Percarbonsäure wird in einer molaren Menge vom 1- bis 5-fachen dessen an Heliotropin, vorzugsweise 1- bis 2-fachen, verwendet. Ist die Menge an Percarbonsäure weniger als äquimolar, so kann die Umwandlungsrate theoretisch nicht 100 Mol-% erreichen, wohingegen dann, wenn die Menge über dem 5-fachen liegt, die Menge an verbliebener Percarbonsäure steigt, was zu einem wirtschaftlichen Nachteil führt und eine mühsame Nachbehandlung erfordert.

[0026] Ist Wasser im Reaktionssystem enthalten, so wird das Sesamylformiat hydrolysiert, wodurch Sesamol entsteht, und das entstandene Sesamol wird mittels einer Percarbonsäure, z. B. Peressigsäure, oxidiert. Daher ist die Abwesenheit von Wasser bevorzugt. Der Wassergehalt in der Ameisensäure und Percarbonsäure wird vorzugsweise minimal gehalten. Spezifisch gesagt weist die verwendete Ameisensäure vorzugsweise eine Reinheit von 95 Gew.-% oder höher auf (Wassergehalt: 5 Gew.-% oder weniger), bevorzugter eine Reinheit von 98 Gew.-% oder höher (Wassergehalt: 2 Gew.-% oder weniger). Die Percarbonsäure wird vorzugsweise in Form einer Lösung davon in wasserfreiem, als einem Lösungsmittel dienendem Ethylacetat verwendet.

[0027] Eine wasserfreie Percarbonsäurelösung, z. B. eine Lösung von Peressigsäure in Ethylacetat, kann z.

B. durch Oxidieren in Luft einer Lösung von Acetaldehyd in Ethylacetat erhalten werden.

[0028] Als dem zuvor genannten, mit Ameisensäure zu verwendendem Lösungsmittel kann jegliches gegenüber Persäure reaktionsträge Lösungsmittel verwendet werden, solange das Lösungsmittel das Ausgangsmaterial und die Produkte lösen kann. Zu Beispielen für das Lösungsmittel zählen Ester wie Ethylacetat und Ethylformiat, und organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure. Von diesen sind Ester wie Ethylacetat bevorzugt.

[0029] Wird ein Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Propanol als dem Lösungsmittel verwendet, so wird das Sesamylformiat während der Reaktion einer Alkoholyse unterzogen, woraufhin das derart erhaltene Sesamol durch eine Percarbonsäure wie Peressigsäure oxidiert wird. Daher ist Alkohol nicht vorzugsweise als dem Lösungsmittel zu verwenden.

[0030] Das Lösungsmittel wird in einer Menge von 300 Gew.-% oder weniger, bezogen auf Heliotropin, bevorzugt 100 Gew.-% oder weniger, verwendet. Liegt die Menge über 300 Gew.-%, so muss eine große Menge an Lösungsmittel während des Reinigungsschritts herausdestilliert werden, was zu einem nachteiligen Energieverbrauch führt.

[0031] Die Reaktionstemperatur unterliegt keinen speziellen Beschränkungen. Allerdings ist eine Temperatur von nicht mehr als 100,5°C (Siedepunkt der Ameisensäure) oder nicht mehr als der Siedetemperatur des Ameisensäure/Lösungsmittel-Gemischs bevorzugt. Wird spezifisch Ethylacetat (Siedepunkt 77°C) als ein Lösungsmittel verwendet, so wird die Reaktion bei 0 bis 70°C, bevorzugt 30 bis 60°C, vorgenommen. Eine Reaktionstemperatur von 0°C oder weniger ist nicht geeignet, da die Reaktionsrate extrem niedrig ist, wohingegen dann, wenn die Temperatur 70°C oder mehr beträgt, die Menge an erforderlicher Hitze aufgrund des Siedens des Lösungsmittels steigt, was zu einem nachteiligen Energieverbrauch führt.

[0032] Die Reaktionsdauer, die in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Art und Menge des verwendeten Katalysators variiert, beträgt typischerweise 2 bis 10 Stunden.

[0033] Es bestehen keine speziellen Beschränkungen hinsichtlich des Drucks, unter dem die Reaktion durchgeführt wird, so dass die Reaktion bei atmosphärischem Druck, reduziertem Druck oder unter Druck gesetzten Bedingungen vorgenommen werden kann. Wird die Reaktion unter Druck vorgenommen, so kann die Reaktionstemperatur weiter erhöht werden, um dadurch die Reaktionsdauer abzukürzen und die Verwendung eines Lösungsmittels mit niedrigem Siedepunkt zuzulassen. Wird die Reaktion unter reduziertem Druck vorgenommen, so kann ein Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt verwendet werden.

[0034] Die Reaktion kann auch unter Eindampfen von Ameisensäure oder einem Lösungsmittel, Wegnehmen von Wärme oder Abtrennen von Wasser aus der kondensierten Flüssigkeit vorgenommen werden.

(b) Beim zweiten Schritt (Zersetzung des Sesamylformiates) wird der Ester einer Hydrolyse und/oder Alkoholyse durch Zusetzen von Wasser und/oder Alkohol unterzogen, um dadurch Sesamol zu erhalten. Zu Beispielen des Alkohols zählen Methanol, Ethanol und Propanol.

[0035] Nach Abschluss des ersten Schritts können Ameisensäure und das Lösungsmittel, wie z. B. Essigsäure oder Ethylacetat, herausdestilliert werden oder können verbleiben, so wie sie sind. Allerdings werden diese Komponenten vorzugsweise herausdestilliert. Das entstandene Sesamylformiat kann abgetrennt werden oder im Reaktionsgemisch verbleiben, um eine Esterzersetzung vorzunehmen (der zweite Schritt).

[0036] Wasser und/oder Alkohol werden in einer Menge in Mol vom 1- bis 100-fachen dessen des Sesamylformiates, vorzugsweise vom 2- bis 10-fachen, verwendet. Ist die Menge an Wasser und/oder Alkohol geringer als äquimolar, so kann die Umwandlung theoretisch nicht 100% erreichen, wohingegen dann, wenn die Menge über das 100-fache in Mol beträgt, eine große Menge an Lösungsmittel während des zweiten Schritts oder eines Reinigungsschritts herausdestilliert werden muss, was zu einem nachteiligen Energieverbrauch führt.

[0037] Allgemein kann, um die Reaktion zu beschleunigen, ein basischer Katalysator wie Ätznatron zugesetzt werden. Es werden keine speziellen Beschränkungen hinsichtlich des basischen Katalysators auferlegt, wobei zu Beispielen dafür Ätznatron, Ätzkali, Acetatsalze davon, Formatsalze davon und basisches Ionenaustauscherharz zählen. Von diesen ist Ätznatron im Hinblick auf die Kosten bevorzugt.

[0038] Die Menge an basischem Katalysator variiert in Abhängigkeit von der Katalysatorart. Zum Beispiel wird Ätznatron oder ein Salz davon in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Sesamylformiat, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, verwendet. Beträgt die Menge solch eines Katalysators weniger als 0,01 Gew.-%, so kann keine ausreichende Reaktionsrate erzielt werden, wohingegen dann, wenn die Menge über 5 Gew.-% liegt, die Kosten zum Herstellen und Auffangen des Katalysators nachteiligerweise steigen.

[0039] Es werden keine speziellen Beschränkungen hinsichtlich der Reaktionstemperatur auferlegt. Da die Reaktion generell unter Herausdestillieren des Nebenprodukts Ameisensäure oder Sesamylformiat durchgeführt wird, wird das rohe Reaktionsgemisch im siedenden Zustand gehalten.

[0040] Es werden keine speziellen Beschränkungen hinsichtlich des Reaktionsdrucks auferlegt, so dass die Reaktion unter atmosphärischem Druck, reduziertem Druck oder unter Druck gesetzten Bedingungen durchgeführt werden kann.

[0041] Die Reaktionsdauer, welche in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Art und Menge

des verwendeten Katalysators variieren kann, beträgt typischerweise 1 bis 10 Stunden.

[0042] Nach Abschluss der Zersetzung des Sesamylformiat wird der Katalysator neutralisiert oder entsprechend den Anforderungen abgetrennt. Anschließend werden verbliebene Substanzen mit niedrigem Siedepunkt wie Wasser oder Alkohol, Ameisensäure oder Sesamylformiat und ein Lösungsmittel zum Beispiel durch Destillation entfernt und ein Sesamol enthaltendes Rohgemisch einer Destillation oder Dampfdestillation unterzogen, um dadurch Sesamol mit einer Reinheit von 99% oder mehr zu erhalten.

[0043] Das derart erhaltene Sesamol kann durch Rekristallisation oder Destillation entsprechend den Anforderungen weiter gereinigt werden.

BEISPIELE

[0044] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand von Beispielen weiter beschrieben werden, die nicht als Beschränkungen der Erfindung betrachtet werden sollten.

Beispiel 1

[0045] Ein mit einem Thermometer, einem Rücklauf-Kondensator und einem Rührgerät ausgestatteter Kolben wurde mit Heliotropin (1000 g), Ameisensäure (1000 g; Reinheit = 98 Gew.-%, Wassergehalt = 2 Gew.-%) beschickt und dem Ethylacetat (1000 g) und eine Lösung (2.100 g) von Peressigsäure (30 Gew.-%) in Ethylacetat bei 40°C über drei Stunden hinweg zugetropft. Nach einer zweistündigen Alterung wurde das Verschwinden der Peressigsäure bestätigt. Die Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass das rohe Reaktionsgemisch 14 Gew.-% Sesamylformiat und 4 Gew.-% Sesamol enthielt und keine heliotrope Säure im Gemisch nachweisbar war. Die Ausbeute (als der Gesamtmenge an Sesamylformiat und Sesamol, wobei im folgenden diese Bedeutung gilt) auf der Basis von Heliotropin betrug 87 Mol-%. Das zuvor genannte Rohgemisch bestand in einer homogenen Lösung ohne Ablagerung von Feststoffen.

[0046] Aus dem obigen Rohgemisch wurden Substanzen mit niedrigem Siedepunkt wie Ameisensäure, Ethylacetat und Essigsäure mittels eines Verdampfungsapparats herausdestilliert, wodurch 1.050 g eines Destillations-Rückstands erhalten wurden.

[0047] Der Destillations-Rückstand wurde in einen Kolben übertragen, an dem eine 20-stufige Oldershaw-Säule befestigt worden war. Ethanol (800 g; Siedepunkt = 78,3°C) und 10 Gew.-% wässrige Ätznatronlösung (20 g) wurden dem zugegeben, und die Alkohololyse wurde unter Sieden und unter Eindampfen des Nebenprodukts Ethylformiat (Siedepunkt = 54,3°C) durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug 82°C bei Reaktionsbeginn und 96°C bei Abschluss der Reaktion (nach 4,5 Stunden). Als die Reaktion abgeschlossen war, waren Ameisensäure und überschüssiges Ethanol nahezu vollständig entfernt. Anschließend wurde Sesamol einer Destillation unter reduziertem Druck (110°C; Druck im obersten Teil der Säule = 3 mmHg) unterzogen, wodurch 730 g Sesamol (Reinheit = 99,2 Gew.-%; Schmelzpunkt = 63–64°C) erhalten wurden. Die Gesamtausbeute an Sesamol aus dem Ausgangsmaterial Heliotropin betrug 79 Mol-%.

Beispiel 2

[0048] Ein mit einem Thermometer, einem Rücklauf-Kondensator und einem Rührgerät ausgestatteter Kolben wurde mit Heliotropin (1000 g) und Ameisensäure (500 g; Reinheit = 98 Gew.-%, Wassergehalt = 2 Gew.-%) beschickt und dem eine Lösung (2.000 g) von Peressigsäure (30 Gew.-%) in Ethylacetat bei 40°C über eine Stunde hinweg zugetropft. Nach einer vierstündigen Alterung wurde das Verschwinden der Peressigsäure bestätigt. Die Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass das rohe Reaktionsgemisch 21 Gew.-% Sesamylformiat und 7 Gew.-% Sesamol enthielt und keine heliotrope Säure im Gemisch nachweisbar war. Die Reaktionsausbeute betrug 93 Mol-%. Das zuvor genannte Rohgemisch bestand in einer homogenen Lösung ohne Ablagerung von Feststoffen.

[0049] Aus dem obigen Rohgemisch wurden Substanzen mit niedrigem Siedepunkt wie Ameisensäure, Ethylacetat und Essigsäure mittels eines Verdampfungsapparats herausdestilliert, wodurch 1.050 g eines Destillations-Rückstands erhalten wurden.

[0050] Anschließend wurde, ähnlich der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise, der Destillations-Rückstand einer Alkohololyse und Destillation unterzogen, wodurch 740 g Sesamol (Reinheit = 99,2%; Schmelzpunkt = 63–64°C) erhalten wurden. Die Gesamtausbeute an Sesamol aus dem Ausgangsmaterial Heliotropin betrug 80 Mol-%.

Vergleichsbeispiel 1

[0051] Ein mit einem Thermometer, einem Rücklauf-Kondensator und einem Rührgerät ausgestatteter Kolben wurde mit Heliotropin (500 g) und Ethylacetat (500 g) beschickt und dem eine Lösung (1.030 g) von Pe-

ressigsäure (30 Gew.-%) in Ethylacetat (Essigsäuregehalt = 6 Gew.-%) bei 50°C über drei Stunden hinweg zugetropft. Nach fünfstündiger Alterung wurde das Verschwinden der Peressigsäure bestätigt. Die Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass das rohe Reaktionsgemisch 22 Gew.-% Sesamylformiat und 2 Gew.-% heliotrope Säure enthält. Die Reaktionsausbeute betrug 81 Mol-% und die Nebenprodukt-Ausbeute an heliotroper Säure betrug 7 Mol-%. Ein weißer Feststoff hatte sich an der Kolbenwand abgelagert, und die NMR-Analyse ergab, dass dieser weißer Feststoff heliotrope Säure war. Die Nebenprodukt-Ausbeute an heliotroper Säure einschließlich der Ablagerung an der Wand betrug 15 Mol-%, was bewies, dass die Ausbeute an Zielprodukt im Vergleich zu den Fällen aus Beispiel 1 und Beispiel 2 gering war, weshalb das Verfahren hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit als nachteilig befunden wurde.

[0052] Darüber hinaus machte die Ablagerung an heliotroper Säure die Handhabung der Reaktionsmasse schwierig.

Vergleichsbeispiel 2

[0053] Ein mit einem Thermometer, einen Rücklauf-Kondensator und einem Rührgerät ausgestatteter Kolben wurde mit Heliotropin (1.000 g), Ameisensäure (1.500 g; Reinheit = 98 Gew.-%; Wassergehalt = 2 Gew.-%) beschickt und dem konzentrierte Schwefelsäure (0,2 g) und 60 Gew.-% wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (560 g) bei 50°C über eine Stunde hinweg zugetropft. Anschließend wurde das resultierende Gemisch einer einstündigen Alterung unterzogen. Die Analyse mittels Gaschromatographie ergab, dass das rohe Reaktionsgemisch 2,8 Gew.-% Sesamylformiat, 4,7 Gew.-% Sesamol und 9,2 Gew.-% Heliotropin enthielt, wobei keine heliotrope Säure im Gemisch nachgewiesen wurde. Eine teerartige Substanz wurde am Boden des Reaktors beobachtet. Die Reaktionsausbeute auf der Basis von Heliotropin betrug 23 Mol-%, und die Selektivität betrug 33%.

[0054] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann Sesamol in einem einfachen und bequemen Verfahren ohne Entstehung von heliotroper Säure als einem Nebenprodukt hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sesamylformiat, welches das Oxidieren von Heliotropin mit einer Percarbonsäure in Gegenwart von Ameisensäure und gegebenenfalls in Gegenwart von einem organischen Lösungsmittel umfasst.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, in dem das Nebenprodukt heliotropische Säure in einer Ausbeute von 5 Mol-% oder weniger, basierend auf der Anfangsmenge von Heliotropin, erzeugt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, in dem die Ameisensäure in einer Menge von 25–500 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von Heliotropin, hinzugesetzt wird.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Percarbonsäure 1–7 Kohlenstoffatome besitzt.

5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das organische Lösungsmittel eine C1-C7-Carbonsäure; einen C1-C6-Alkoholester einer C1-C7-Carbonsäure; oder eine Mischung davon umfasst.

6. Verfahren der Herstellung von Sesamol, welches das Zersetzen von durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 erhaltenem Sesamylformiat mittels des Hinzusetzens von Wasser und/oder Alkohol umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das Sesamylformiat in Gegenwart eines basischen Katalysators zersetzt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem der Katalysator nach der Zersetzung entfernt wird; eine Substanz mit niedrigem Siedepunkt abgetrennt wird; und dann Sesamol mittels Destillation gesammelt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem der Katalysator nach der Zersetzung verbleiben kann; eine Substanz mit niedrigem Siedepunkt abgetrennt wird; und dann Sesamol mittels Destillation gesammelt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen