

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 946

(21) PV 7928-87.Y
(22) Prihlášené 05 11 87

(40) Zverejnené 12 07 89
(45) Vydané 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 29/56

(75)
Autor vynálezu

ŠPACÍR JOZEF ing.,
ČAMAJ VLADIMÍR ing.,
GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA,
ZAMIŠKA ŠTEFAN ing., BYSTRICANY,
KRÁL BOHUMIL ing. CSo.,
HOJČ JÁN ing., PRIEVIDZA

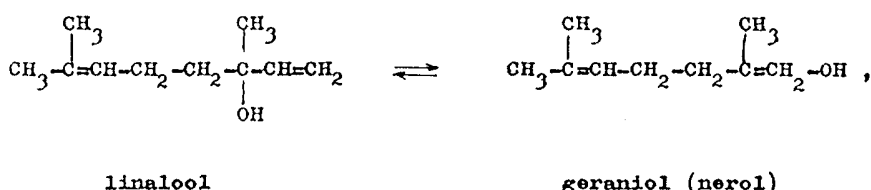
(54)

Spôsob výroby geraniolu a nerolu kataly-
tickou izomerizáciou linaloolu

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby syntetických terpenických vonavých látok geraniolu a nerolu katalytickou izomerizáciou linaloolu v prítomnosti esterov kyseliny ortovanadičnej v množstve 0,1 až 1 % hmot. ako katalyzátora a organických chlór-silánov a/alebo chlór-idu kremičitého v množstve 0,2 až 2,3 % hmot. ako promotora. Izomerizácia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze pri teplotách 130 °C až 170 °C. Dosahuje sa konverzia oca do 30 % a selektivita oca do 90 %. Využitie sa predpokladá v parfumernom a kozmetickom priemysle.

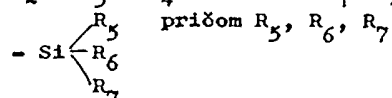
Vynález sa týka spôsobu výroby geraniolu a nerolu katalytickou izomerizáciou linaloolu tak, že reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti katalytických systémov zložených z esterov kyseliny ortovanadičnej v množstve 0,1 až 1,0 % hmot. a organických chlór-silanov a/alebo chloridu kremičitého v množstve 0,2 až 2,3 % hmot. ako promotora, pri teplotách 130 až 170 °C.

Allylový prešmyk ako izomerizačná reakcia terciárnych nenasýtených alkoholov je systematicky skúmaná vedcami mnohých výskumných inštitúcií. V poslednom desaťročí sa hodne využívajú allylové prešmyky na izomerizáciu linaloolu. Produktami uvedenej izomerizácie sú terpenické voňavé látky geraniol a nerol. Izomerizácia linaloolu je reakcia rovnovážna a prebieha podľa rovnice:



pričom smer reakcie závisí od reakčných podmienok. Izomerizáciou linaloolu (3,7-dimetyl-1,6-oktadién-3-ol) vznikajú dva izoméry, a to geraniol (3,7-dimetyl-2,6-oktadién-1-ol), trans-izomér s konformačným označením E, a nerol (3,7-dimetyl-2,6-oktadién-1-ol), cis-izomér s konformačným označením Z, vo vzájomnom pomere cca 3:2. Ako katalyzátory izomerizačných reakcií sú všeobecne známe zlúčeniny prechodných kovov V. až VII. skupiny Mendelejovej periodickej sústavy prvkov.

Známe postupy priamej izomerizácie linaloolu na geraniol (nerol), využívajúce prítomnosť kyslých katalyzátorov, ako sú kyselina fosforečná, kyselina sírová, fluorid boritý apod., sa neujali vzhľadom na vznik veľkého množstva neželateľných produktov a tým nízku výslednú selektivitu izomerizačnej reakcie. Podľa patentu NSR 2 307 468 využívajú na izomerizáciu nenasýtených alkoholov zlúčeniny prechodných kovov V. až VII. skupiny Mendelejovej periodickej sústavy prvkov. Sú to estery kyseliny vanadičnej, molybdénovej, wolfrámovej, perhémievej s alkoholmi metanolom, etanolom, n- a izo-propanolom, sec. butanolom, atď. Nevýhodou niektorých týchto zlúčení je, že estery nižších alkoholov, napr. triizobutylortovanadičnan, sú citlivé na prítomnosť vody a už v styku so vzdušnou vlhkosťou hydrolyzujú. (N.F. Orlov, M.G. Voronkov, Izv. Akad. nauk ZSSR, Od. Chim. 1957, 933). Podľa patentu NSR 21 16 698 sú ako katalyzátory allylového prešmyku použité nové wolfrámové zlúčeniny udávané všeobecným vzorcom $\text{WO}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)/\text{nL}$, kde $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ sú uhľovodíkové skupiny alebo skupiny podľa vzorca



sú tiež uhľovodíkové skupiny, L sú jedno alebo viacnásobné ligandy tvorené pyridínom, dicyklohexylamínom, tricyklohexylfosfínom apod. Dosahujú cca 30 % konverziu izomerizačných reakcií s cca 90 % selektivitou. Podľa US Patentu 4,254,291 využíva sa proces allylového preskupenia použitím určitých kyselinotvorných kovov, napr. B, Sn, Zr za účelom získať ester allylového alkoholu, ktorý v prítomnosti vanadičného katalyzátora prešmykuje z terciárneho alkoholátu na primárny resp. sekundárny alkoholát. Nakoniec estery kyselinotvorných kovov s izomerovanými alkoholmi sa hydrolyzujú metanolom alebo zriedeným lúhom. Vzniknuté estery kyseliny boritej, ciničitej alebo zirkoničitej s metanolom (napr. trimetylborát) alebo alkoholické soli uvedených kyselín predstavujú vedľajšie produkty uvedeného spôsobu. Francúzsky patent 181946 uvádza spôsob výroby primárnych alebo sekundárnych alkoholov izomerizáciou α -etylénalkoholov v prítomnosti zlúčení prechodných kovov V. až VII. skupiny Mendelejovej period. sústavy prvkov pri 50 - 250 °C v kvapalnej fáze. Ako izomerizačné katalyzátory sú použité metavanadičnan amonný alebo estery kyseliny ortovanadičnej s terc. butylalkoholom, terc. amylalkoholom, cyklohexanolom, tetrahydrolinaloolom apodm. dávkané v množstve až do 4 % hmot. počítané na izo-

merizovaný alkohol. Dosahuje sa konverzia 17,3 % až 34,2 % so selektivitou v širokom rozmedzí 22,2 až 89,9 %.

Uvedené izomerizačné postupy využívajú buď bežné izomerizačné katalyzátory, v prevažnej miere estery kyseliny ortovanadičnej, dávkované v pomerne veľkých množstvách, z ktorých mnohé už v styku so vzdušnou vlhkosťou hydrolyzujú a tým strácajú svoju účinnosť. Dosahujú konverziu oca 20 - 20 % s veľmi rozdielnou selektivitou. Wolfrámové katalyzátory uvádzané v NSR pat. 21 16 698 vyžadujú komplikovanú a nákladnú prípravu. Postup podľa US pat. 4,254,291 využíva bežné izomerizačné katalyzátory (estery kyseliny ortovanadičnej), navyše spotrebovávajú kyselinu boritú, oxičitú alebo zirkoničitú, ktorých estery s metanolom resp. alkaličné soli predstavujú odpadné produkty izomerizačných reakcií.

Nevýhody uvedených postupov rieši spôsob výroby geraniolu a nerolu katalytickou izomerizáciou linaloolu v kvapalnej fáze v prítomnosti esterov kyseliny ortovanadičnej v množstve 0,1 až 1,0 % hmot. ako katalyzátora pri teplotách 130 až 170 °C podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že ako promotory izomerizačnej reakcie sa pridávajú trimetylohlórsilán a/alebo difenyldichlórsilán a/alebo chlorid kremičitý v množstve 0,2 až 2,3 %.

Výhody postupu podľa tohoto vynálezu spočívajú v tom, že izomerizácia sa uskutočňuje v prítomnosti minimálneho množstva esterov kyseliny ortovanadičnej, ktoré v kombinácii s promotormi organickými ohlósilánmi a/alebo chloridom kremičitým urýchľujú dosiahnutie reakčnej rovnováhy izomerizácie, pričom sa dosahuje 20 až 30 -nej konverzie so selektivitou až do 90 %. Takýmto spôsobom sa prídavkom pomerne ľahko dostupných organických ohlósilánov podstatne zníži spotreba vanadičných katalyzátorov, ktoré predstavujú značnú položku nákladov na izomerizačné reakcie. Izomerizácia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze bez rozpúšťadla, alebo v prítomnosti rozpúšťadla, pričom sa môže použiť uhľovodíkové rozpúšťadlo napr. xylén alebo rozpúšťadlo s vysokou teplotou varu, napr. polyetylén glykol 300 (PEG-300: polyetylén glykol s priemernou molekulovou hmotnosťou 300). Výhoda použitia vysokovrúceho rozpúšťadla spočíva v tom, že surový produkt po izomerizácii sa podrobí vákuovej destilácii na molekulovej alebo filmovej odparke, produkty izomerizácie ako aj pôvodný alkohol sa oddelia od rozpúšťadla a katalyzátora, ktoré sa spolu môžu znovu použiť pre ďalšiu izomerizačnú reakciu. Izomerizačné reakcie je vhodné robiť v inertej atmosfére, napr. v atmosfére dusíka, prítomnosť vzduchu zhoršuje selektivitu katalyzátorov. Tlak na priebeh izomerizácie nemá vplyv, avšak keď sa použije rozpúšťadlo s nižšou teplotou varu, je potrebné uskutočňovať reakciu pri vyššom tlaku za účelom dosiahnutia požadovanej reakčnej teploty. Izomerizačné reakcie sa uskutočňujú v rozmedzí teplôt 130 až 170 °C. Vyššie teploty zvyšujú síce reakčnú rýchlosť, ale zároveň zvyšujú aj tvorbu vedľajších produktov, t.j. zhoršujú selektivitu reakcie. Nízke teploty zlepšujú selektivitu, avšak značne predlžujú čas k dosiahnutiu reakčnej rovnováhy. Priebeh reakcie sa sleduje chromatograficky.

Podstatu vynálezu a jeho výhody ilustrujú nasledovné príklady:

Príklad 1

Do 250 ml sklenenej trojhrdlej baňky opatrenej miešadlom, spätným chladičom, azeotropickým nástavcom a elektrickým vyhrievaním sa nasadí 40 g linaloolu, 100 g xylénu, 0,4 g trietanolamínortovanadičnanu a 0,4 g trimetylohlórsilánu. Za stáleho miešania sa zmes vyhreje a udržiava pri teplote 142 °C. Po troch hodinách izomerizačnej reakcie sa chromatograficky stanoví obsah geraniolu a nerolu 28,9 %.

Príklad 2

Do 1 l skleneného autoklávu opatreného miešadlom, vyhrievaním, azeotropickým nástavcom sa nasadí 154 g linaloolu, 40 g toluénu, 0,75 g trietanolamínortovanadičnanu a 1,5 g difenyldichlórsilánu. Za stáleho miešania a v inertnej atmosfére N_2 udržiava sa reakčná zmes pri teplote 160 °C. Po dvoch hodinách izomerizačnej reakcie v reakčnej zmesi sa chromatograficky stanoví 56,5 % linaloolu, 9,8 % nerolu a 12,9 % geraniolu.

Konverzia 43,5 %

Selektivita 52,2 %

Porovnávací príklad 2

Do 1 l skleneného autoklávu ako v príklade 2 sa nasadí 154 g linaloolu, 40 g toluénu a 0,75 g trietanolamínortovanadičnanu. Za stáleho miešania a v inertnej atmosfére N_2 udržiava sa reakčná zmes pri teplote 160 °C. Po štyroch hodinách izomerizačnej reakcie chromatograficky sa stanoví v reakčnej zmesi 74,1 % linaloolu, 2,4 % nerolu a 3,6 % geraniolu.

Konverzia 25,9 %

Selektivita 23,2 %

Príprava katalyzátora (1)

30 g oxidu vanadičného, 300 g zvyškov z destilácie linaloolu, 200 g toluénu nasadí sa do 1 l skleneného autoklávu opatreného miešadlom a azeotropickým nástavcom. Za stáleho miešania a v inertnej atmosfére N_2 udržiava sa zmes pri teplote 152 °C a tlaku 0,1 MPa. Po štyroch hodinách vzniknutý katalyzátor sa vyberie, odfiltruje a vysuší. Získa sa 33,3 g katalyzátora.

Príklad 3

Do 1 l skleneného autoklávu ako v príklade 2 nasadí sa 400 g linaloolu, 100 g polyetylén glykolu 300, 3 g katalyzátora vyrobeného podľa (1) a 1 g difenyldichlórsilánu. Za stáleho miešania a v inertnej atmosfére N_2 udržiava sa reakčná zmes pri teplote 164 °C. Po štyroch hodinách reakcie v reakčnej zmesi sa chromatograficky stanoví 74,3 % linaloolu, 8,8 % nerolu a 13,3 % geraniolu.

Konverzia 25,7 %

Selektivita 85,9 %

Príklad 4

Do 1 l skleneného autoklávu ako v príklade 2 nasadí sa 200 g linaloolu, 53 g destilačného zvyšku získaného v príklade 3 po oddestilovaní linaloolu, nerolu a geraniolu a 0,5 g difenyldichlórsilánu. Za stáleho miešania a v inertnej atmosfére N_2 udržiava sa reakčná zmes pri teplote 164 °C. Po 3 hodinách reakcie sa v reakčnej zmesi stanoví 71,4 % linaloolu, 7,4 % nerolu a 11,6 % geraniolu.

Konverzia 28,6 %

Selektivita 66,4 %

Príklad 5

Do 1 l autoklávu z ocele triedy 17347 opatreného miešadlom, vyhrievaním a azeotropickým nástavcom sa nasadí 250 g linaloolu, 312 g xylénu, 0,675 g trietanolamínortovanadičnanu a 3,81 g difenyldichlórsilánu. Za stáleho miešania a v inertnej atmosfére N_2 udržiava sa reakčná zmes pri teplote 150 °C. Po 4 hodinách reakcie v reakčnej zmesi sa

chromatograficky stanoví 68,8 % linaloolu, 9,0 % nerolu a 16,7 % geraniolu.

Konverzia 31,2 %

Selektivita 82,4 %

Príklad 6

Do 1 l autoklávu ako v príklade 5 sa nasadí 250 g linaloolu, 312 g xylénu, 0,675 g tritanolaminortovanadižnanu a po vyhriatí na reakčnú teplotu 162 °C sa pridá chlorid kremičitý. Za stáleho miešania v inertnej atmosfére udržiava sa reakčná zmes pri teplote 163 °C. Po 1 hod. reakcie v reakčnej zmesi chromatograficky sa stanoví 3 % nerolu, 3 % geraniolu.

Konverzia 8 %

Selektivita 75 %

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby geraniolu a nerolu katalytickou izomerizáciou linaloolu v kvapalnej fáze v prítomnosti esterov kyseliny ortovanadižnej v množstve 0,1 až 1,0 hmot. ako katalyzátora pri teplotách 130 až 170 °C vyznačujúci sa tým, že ako promotory izomerizačnej reakcie sa pridávajú trimetylochlórsilán a/alebo difenyldichlórsilán a/alebo chlorid kremičitý v množstve 0,2 až 2,3 % hmot.