



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102365257 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201080014791. 3

(22) 申请日 2010. 01. 27

(30) 优先权数据

09151526. 2 2009. 01. 28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/050887 2010. 01. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/086313 DE 2010. 08. 05

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·H·特莱斯

B·罗斯勒-菲戈尔 A·豪克

C·米勒 M·舍伯尔 T·基希纳

S·塞斯什库斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 45/28(2006. 01)

C07C 47/21(2006. 01)

A61K 8/33(2006. 01)

A61Q 13/00(2006. 01)

C11B 9/00(2006. 01)

C07C 45/62(2006. 01)

C07C 45/82(2006. 01)

C07C 47/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1886358 A, 2006. 12. 27, 说明书第 1-22 页.

WO 2008/000757 A1, 2008. 01. 03, 说明书第 1-26 页.

JP 昭 62-12735 A, 1987. 01. 21, 全文.

E. V. Starokon et al.. Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds. 《Adv. Synth. Catal. 》. 2004, 第 346 卷第 268-274 页.

审查员 张鑫松

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

分离十二碳三烯醛的方法及其作为香料的用途

可为 1、2、3 或 4。

(57) 摘要

本发明涉及一种制备至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基的化合物的方法,所述方法至少包括以下步骤:(a1) 使用一氧化二氮将至少包含具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物 (A) 氧化,以获得组合物 (A1), (a2) 从来自步骤 (a1) 的组合物 (A1) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,以获得组合物 (A2), 和 (b1) 从来自步骤 (a2) 的组合物 (A2) 中分离出具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,以获得组合物 (B1), 该组合物 (B1) 包含至少 50 重量% 具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。根据本发明, Z

1. 一种制备至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基的化合物的方法,其至少包括以下步骤:

(a1) 借助一氧化二氮将至少包含具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物 (A) 氧化为组合物 (A1), 所述组合物 (A1) 至少包含:

- 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,
- 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃, 和
- 至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

(a2) 从来自步骤 (a1) 的组合物 (A1) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃, 以获得组合物 (A2), 所述组合物 (A2) 至少包含:

- 所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物, 和
- 至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

(b1) 从来自步骤 (a2) 的组合物 (A2) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物, 以获得组合物 (B1), 所述组合物 (B1) 包含至少 50 重量%所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

(b2) 将步骤 (b1) 中获得的组合物 (B1) 提纯, 以获得包含至少 92 重量%的所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物的混合物,

其中 Z 可为 1、2、3 或 4。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中将步骤 (a2) 中分离出来的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃再循环至步骤 (a1)。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在步骤 (b1) 中分离出来的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物具有至少一个 C-C 双键。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中在步骤 (b1) 之后将所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基和至少一个 C-C 双键的环状化合物氢化, 以产生至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的饱和环状化合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在步骤 (b1) 中的分离通过蒸馏进行。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述至少一种具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃选自 1, 5- 环辛二烯、1, 5- 环十二碳二烯、1, 9- 环十六碳二烯、1, 8- 环十四碳二烯、1, 6- 环癸二烯、1, 6, 11- 环十五碳三烯、1, 5, 9- 环十二碳三烯、乙烯基环己烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯及其混合物。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述环状烯烃为已借助三聚而由丁二烯制备的 1, 5, 9- 环十二碳三烯。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基的化合物为 4, 8, 11- 十二碳三烯醛。

9. 一种包含 92-99.8 重量%至少一种 4, 8, 11- 十二碳三烯醛和 0.0001-5 重量% 1, 5, 9- 环十二碳三烯的混合物。

10. 根据权利要求 9 的混合物,其包含 40-50 重量% (E, Z)-4, 8, 11- 十二碳三烯醛, 40-50 重量% (Z, E)-4, 8, 11- 十二碳三烯醛, 0. 1-10 重量% (E, E)-4, 8, 11- 十二碳三烯醛和 0. 0001-5 重量% 1, 5, 9- 环十二碳三烯。

11. 根据权利要求 9 或 10 的混合物作为香料的用途。

12. 根据权利要求 11 的用途,用于香水、化妆品、食物、卫生制品或药物中。

13. 根据权利要求 11 的用途,用于清洁组合物中。

14. 根据权利要求 11 的用途,用于皂或香波中。

分离十二碳三烯醛的方法及其作为香料的用途

[0001] 本发明涉及一种制备至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子,并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物的方法,其至少包括以下步骤:

[0002] (a1) 借助一氧化二氮将至少包含具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物 (A) 氧化为组合物 (A1),该组合物 (A1) 至少包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃和所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

[0003] (a2) 从来自步骤 (a1) 的组合物 (A1) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,以获得组合物 (A2),该组合物 (A2) 至少包含所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物和至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

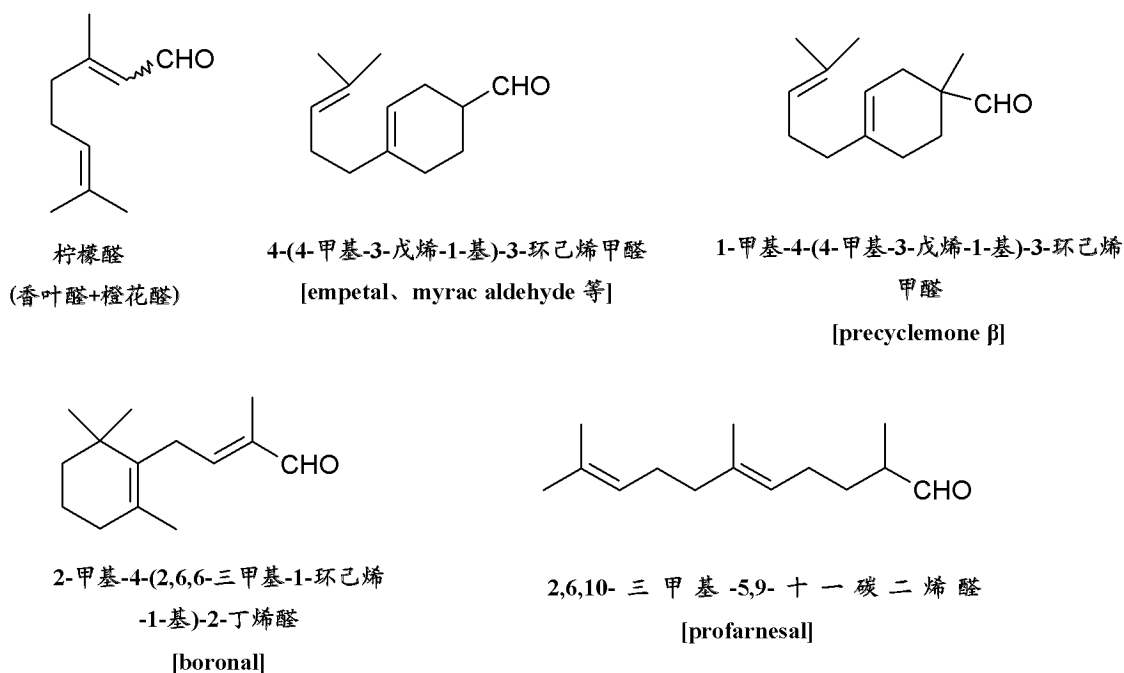
[0004] (b1) 从来自步骤 (a2) 的组合物 (A2) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,以获得组合物 (B1),该组合物 (B1) 包含至少 50 重量%所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

[0005] 其中 Z 可为 1、2、3 或 4。此外,本发明涉及一种包含 4,8,11- 十二碳三烯醛和 1,5,9- 环十二碳三烯的混合物,以及该混合物作为香料例如在香水、化妆品、皂、清洁组合物、香波、食物、卫生制品或药物中的用途。

[0006] 具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物作为香料的用途和 / 或制备这些化合物的方法在现有技术中是已知的。

[0007] 仅有的用作香料的具有至少两个 C-C 双键的市售的醛在下图中给出,其中商品名在方括号中给出 (就此而言,参见 H. Surburg, J. Panten, "Common Fragrance and Flavor Materials", 第 5 版, Wiley-VCH(2006))。

[0008]



[0009] 公开号为 S62-16412 和 S62-12735 的日本专利申请公开了一种制备 2E,4E-(或 4Z)-2,4,11-十二碳三烯醛的方法,其中使 2E-(或 2Z)-癸二烯醛与相应的 Wittig 试剂反应以产生所需产物的二乙基全缩醛(diethyl full acetal)。全缩醛的酸性水解产生了相应的醛。

[0010] Blank 等人, J. Agric. Food Chem. 2001, 49, 2959-2965 公开了一种通过氧化花生四烯酸而制备 (E, Z, Z)-2,4,7-十三碳三烯醛的方法,以及该不饱和醛作为香料的用途。

[0011] Ran 等人, Tetrahedron Letters 45(2004), 7851-7853 公开了一种制备 2E,4E,6E-十二碳三烯醛的方法。该方法基于 2E,4E-癸二烯醛的区域选择性增链(regioselective chain extension)。

[0012] Bohlmann 等人, Liebigs Ann. Chem. 1982, 第 1216-1218 页公开了一种通过使基于 1,7-辛二烯的相应的磷内翁盐(phosphorylide)与 ethyl fumaraldehydate 反应,并随后将酯官能团还原为醛官能团而制备 (2E,4Z)-2,4,11-十二碳三烯-1-醛的方法。

[0013] 4,8,11-十二碳三烯醛仅可困难地通过目标合成而合成,且迄今为止这种合成还未在文献中描述。线性不饱和醛已知为有价值的香料(H. Surburg, J. Panten, "Common Fragrance and Flavor Materials" Wiley-VCH, 第 5 版, 2006, 第 15 和 16 页)。

[0014] 为此,本发明的目的为提供一种可以良好产率和高纯度获得具有 7-16 个碳原子且具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的环状或非环状化合物的方法。本发明的另一目的为使现有装置和/或设备可再用于制备具有 7-16 个碳原子的环酮,以使额外的设备建造达到最小。

[0015] 根据本发明,这些目的通过一种制备具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物的方法而实现,其至少包括以下步骤:

[0016] (a1) 借助一氧化二氮氧化至少包含具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物(A),以产生组合物(A1),该组合物(A1)至少包含

[0017] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,

[0018] - 所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯

烃,和

[0019] - 所述至少一种具有 $Z-1$ 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

[0020] (a2) 从来自步骤 (a1) 的组合物 (A1) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,以获得组合物 (A2),该组合物 (A2) 至少包含

[0021] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,和

[0022] - 所述至少一种具有 $Z-1$ 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

[0023] (b1) 从来自步骤 (a2) 的组合物 (A2) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,以获得组合物 (B1),该组合物 (B1) 包含至少 50 重量%所述至少一种具有 $Z-1$ 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,

[0024] 其中 Z 可为 1、2、3 或 4。

[0025] 令人惊讶的是,已经发现具有比所用起始化合物少一个环 ($Z-1$ 个环) 的醛特别可通过用一氧化二氮氧化特定的起始材料而以高纯度和良好产率获得。在一个优选实施方案中,可通过本发明方法制备的具有 $Z-1$ 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基的化合物具有一个醛基。

[0026] 借助本发明方法,具有 $Z-1$ 个环和 7-16 个碳原子和至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物特别可以例如至少 95%, 优选至少 98% 的纯度获得。纯度可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法,如气相色谱法测定。本发明方法的另一优点为其可容易地与现有装置组合,即不需要昂贵的改造。

[0027] 将本发明方法的各步骤详细描述如下:

[0028] 步骤 (a1)

[0029] (a1) 借助一氧化二氮氧化至少包含具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物 (A),以产生组合物 (A1),该组合物 (A1) 至少包含

[0030] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,

[0031] - 所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,和

[0032] - 所述至少一种具有 $Z-1$ 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。

[0033] 步骤 (a1) 的反应通常可根据其中烯烃和一氧化二氮相互反应的所有方法程序而进行。

[0034] 在本发明方法的步骤 (a1) 中,环状烯烃通过与一氧化二氮反应而氧化。此处,可将至少一种合适溶剂或稀释剂用于环状烯烃与一氧化二氮的反应。合适的溶剂或稀释剂尤其为环烷烃如环十二烷或环十二酮或饱和的脂族或芳族的任选烷基取代的烃,其中基本上所有常规溶剂和 / 或稀释剂都是合适的,前提是它们既没有 C-C 双键,也没有 C-C 三键,也没有醛基。

[0035] 通常而言,在环状烯烃与一氧化二氮的反应过程中,不需要加入溶剂或稀释剂。

[0036] 在环状烯烃与一氧化二氮的反应过程中,温度优选为 140-350℃,进一步优选 180-320℃,特别优选 200-300℃。

[0037] 环状烯烃与一氧化二氮的反应可在两个或更多个温度下或在两个或更多个温度范围内进行,所述温度或温度范围在每种情况下均在上述限度内。反应过程中的温度变化可连续或不连续地进行。

[0038] 在环状烯烃与一氧化二氮的反应过程中的压力优选高于在所选反应温度下起始材料混合物和 / 或产物混合物的内压。压力优选为 1-1000 巴,进一步优选 40-325 巴,特别优选 50-200 巴。

[0039] 环状烯烃与一氧化二氮的反应可在两个或更多个压力下或在两个或更多个压力范围内进行,所述压力或压力范围在每种情况下均在上述限度内。反应过程中的压力变化可连续或不连续地进行。

[0040] 关于可用于环状烯烃与一氧化二氮的反应的反应器,不存在特别的限制。反应尤其可以分批模式或连续模式进行。因此,可使用的反应器例如为至少一个具有至少一个内换热器和 / 或至少一个外换热器的 CSTR(连续搅拌釜式反应器),至少一个管式反应器,至少一个管束式反应器或至少一个回路反应器。同样可配置这些反应器中的至少一个,以使其具有至少两个不同的区。这类区例如可在反应条件如温度或压力和 / 或在区的几何形状如体积或横截面方面不同。如果反应在两个或更多个反应器中进行,则可使用两种或更多种相同类型的反应器或至少两个不同类型的反应器。

[0041] 环状烯烃与一氧化二氮的反应优选在单个反应器中进行。反应例如优选在连续模式下进行。合适的反应器例如描述在尚未出版的专利申请 EP 09151002.4 中。

[0042] 在环状烯烃与一氧化二氮的反应过程中,在所述至少一个反应器中反应的停留时间通常为至多 20 小时,优选 0.1-20 小时,进一步优选 0.2-15 小时,特别优选 0.25-10 小时。

[0043] 在被供入一氧化二氮与环状烯烃的反应的进料中,一氧化二氮和环状烯烃的摩尔比例通常为 0.05-4,优选 0.06-1,进一步优选 0.07-0.5,特别优选 0.1-0.4。

[0044] 可进行具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃与一氧化二氮的反应,以获得至多 50%,优选 5-30%,特别优选 10-20%的环状烯烃转化率。

[0045] 根据本发明,原则上可使任何具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,或两种或更多种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并在每种情况下具有至少两个 C-C 双键的不同环状烯烃的任何混合物与一氧化二氮反应。

[0046] 根据本发明,公式“Z 个环”指相应描述的化合物具有 Z 个环单元。根据本发明,Z 为 1、2、3 或 4,如对于优选化合物 (I)-(VIII) 和 (XI),Z 为 1,对于优选化合物 (IX) 和 (X),Z 为 2。对于 Z 为 1 的特别优选的情况,本发明方法因此特别优选产生非环状化合物 (Z = 1,因此 Z-1 = 0),即不具有环的化合物,该化合物具有 7-16 个碳原子和至少一个醛基和至少两个 C-C 双键。

[0047] 根据本发明,环状烯烃优选具有 2 个、3 个或 4 个 C-C 双键。

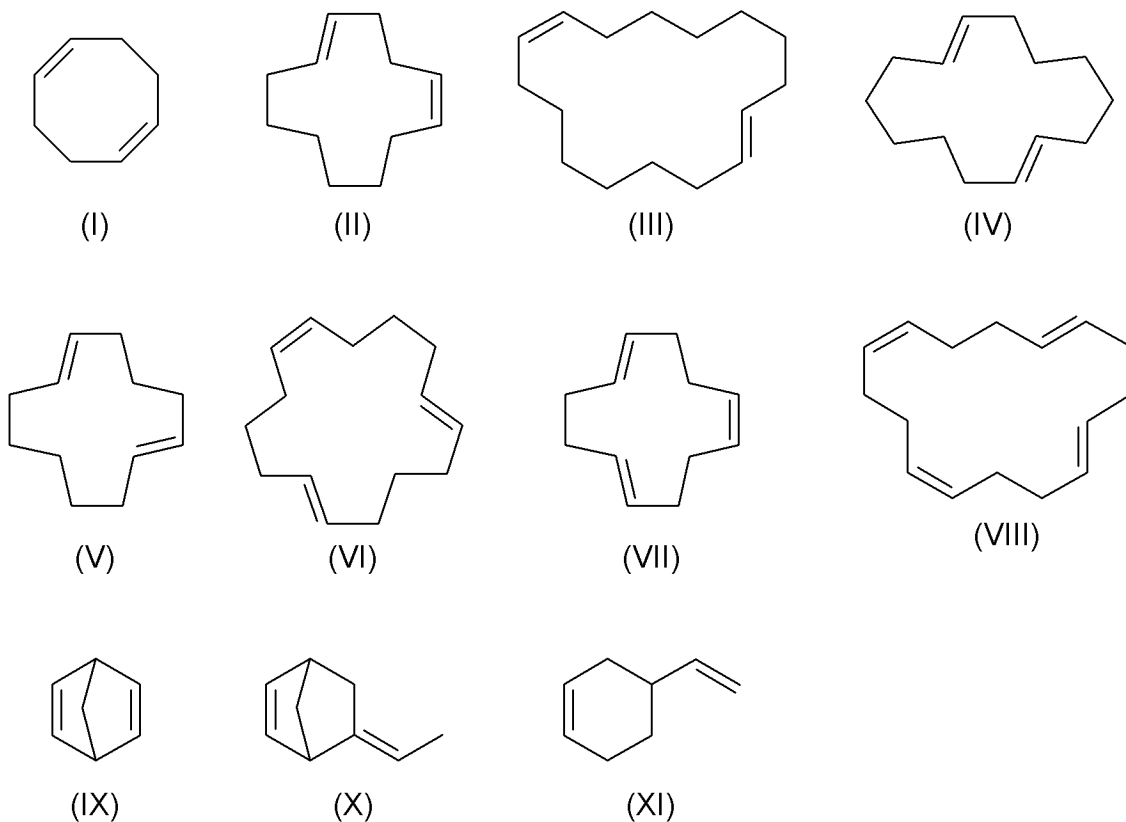
[0048] 因此,根据另一实施方案,本发明还涉及一种如上所述的方法,其用于制备一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基的化合物,其中环状烯烃具有三个 C-C 双键。

[0049] 本发明优选还涉及其中所述至少一个具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃选自如

下的本发明方法:1,5-环辛二烯、1,5-环十二碳二烯、1,9-环十六碳二烯、1,8-环十四碳二烯、1,6-环癸二烯、1,6,11-环十五碳三烯、1,5,9-环十二碳三烯、乙烯基环己烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯及其混合物。1,5-环辛二烯、1,5-环十二碳二烯、1,9-环十六碳二烯、1,8-环十四碳二烯、1,6-环癸二烯、1,6,11-环十五碳三烯、1,5,9-环十二碳三烯和乙烯基环己烯具有一个环,因此在这些情况下Z为1。在降冰片二烯和亚乙基降冰片烯的情况下,Z为2。

[0050] 1,5-环辛二烯(I)、1,5-环十二碳二烯(II)、1,9-环十六碳二烯(III)、1,8-环十四碳二烯(IV)、1,6-环十二碳二烯(V)、1,6,11-环十五碳三烯(VI)、1,5,9-环十二碳三烯(VII)、1,5,9,13-环十六碳四烯(VIII)、降冰片二烯(IX)、亚乙基降冰片烯(X)、乙烯基环己烯(XI)描述如下,其中总是仅显示一种可能的异构体:

[0051]



[0052] 所用环状烯烃特别优选为1,5,9-环十二碳三烯(VII)。1,5,9-环十二碳三烯通常可以任何可能的异构体,如顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯、顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯、全反-1,5,9-环十二碳三烯或全顺-1,5,9-环十二碳三烯,非常特别优选顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯使用。在本发明方法中,还可使所述异构体的混合物,尤其是主要包含顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的异构体混合物反应。

[0053] 在优选实施方案中,本发明因此涉及一种制备上述醛的方法,其中具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少两个双键的环状烯烃为环十二碳三烯,优选1,5,9-环十二碳三烯,特别优选顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯。

[0054] 优选用于本发明方法的环十二碳三烯通常可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法而获得。在一个优选实施方案中,环十二碳三烯通过丁二烯三聚而获得。

[0055] 因此,根据另一实施方案,本发明还涉及一种如上所述的方法,其用于制备具有Z

个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,其中具有 2 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个双键的环状烯烃为已借助三聚而由丁二烯制备的 1,5,9-环十二碳三烯。

[0056] 如在 T.Schiffer, G.Oenbrink, "Cyclododecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版 (2000), 电子版, Wiley VCH, 第 1-4 页中所述,1,5,9-环十二碳三烯例如可通过纯的 1,3-丁二烯的三聚而制备。如在 H.Weber 等人 "Zur Bildungsweise von cis, trans, trans-Cyclododecatrien-(1,5,9) mittels titanhaltiger Katalysatoren [The mode of formation of cis, trans, trans-cyclododecatriene-(1,5,9) by means of titanium-containing catalysts]", Liebigs Ann. Chem. 681 (1965), 第 10-20 页中所述,在该方法框架中,如在 Ziegler 催化剂存在下三聚的情况下,形成顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯,顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯和全反-1,5,9-环十二碳三烯。例如根据 DE 1283836,环十二碳三烯例如可通过使用钛或镍催化剂使 1,3-丁二烯三聚而制备。

[0057] 尽管原则上所有合适的钛催化剂可用于三聚,但在 Weber 等人文章中描述的四氯化钛/三氯化乙基铝催化剂特别合适。

[0058] 尽管原则上所有合适的镍催化剂可用于三聚,但 DE 1283836 中描述的二环辛二烯基镍/乙氧基二乙基铝催化剂特别合适。

[0059] 通过气相色谱法测定,用于三聚的丁二烯的纯度特别优选为至少 99.6%,进一步优选至少 99.65%。所用 1,3-丁二烯特别优选在检测限度内不包含 1,2-丁二烯和 2-丁炔。

[0060] 该三聚通常产生包含至少 95 重量%,优选至少 96 重量%,进一步优选至少 97 重量%顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的混合物。混合物特别优选包含约 98 重量%顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯。

[0061] 该包含顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的混合物可直接用于步骤 (a1) 的本发明反应。同样可借助至少一种合适的方法,如优选借助至少一次蒸馏而从混合物中分离出顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯,并将其用于步骤 (a1) 的反应。

[0062] 根据本发明方法的非常特别优选的实施方案,所用环十二碳三烯为主要包含顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯,反,反,反-1,5,9-环十二碳三烯或顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯的异构体混合物。优选使用如下异构体混合物:该混合物基于异构体混合物包含超过 60 重量%,进一步优选超过 70 重量%,尤其是超过 80 重量%,特别优选超过 90 重量%,如超过 91 重量%,超过 92 重量%,超过 93 重量%,超过 94 重量%,超过 95 重量%,超过 96 重量%,超过 97 重量%或超过 98 重量%顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯。

[0063] 根据本发明可使用的烯烃例如可通过以下文献来源中列举的方法制备:

[0064] (I) 如 T.Schiffer, G.Oenbrink, "Cyclododecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版 (2000), 电子版, Wiley VCH 中所述,环辛-1,5-二烯作为化合物 (VII) 合成中的副产物而产生。

[0065] (II) 如 US 3,182,093 所述,环十二碳-1,5-二烯例如通过化合物 (VII) 的催化还原而获得。

- [0066] (III) 如 EP 1288181 所述,环十六碳 -1,9- 二烯可通过环辛烯的复分解而获得。
- [0067] (IV) 如 S. Warwel, H. Kaetker, Synthesis(1987) (10), 935-7 所述,环十四碳 -1,8- 二烯可通过环庚烯的复分解而获得。
- [0068] (V) 如 DE 1 230 023 所述,环癸 -1,6- 二烯,优选顺,顺异构体可通过顺,反 - 环癸 -1,5- 二烯的异构化而获得。
- [0069] (VI) 如 DD 115480 所述,环十五碳 (cyclopentadecadeca)-1,6,11- 三烯可通过环戊烯的环齐聚而获得。
- [0070] (VII) 参见 (I)
- [0071] (VIII) 如 U. M. Dzhemilev, L. Yu. Gubaidullin, G. A. Tolstikov, Zhurnal Organicheskoi Khimii(1976),12(1),44-6 所述,环十六碳 -1,5,9,13- 四烯可通过丁二烯的四聚而获得。
- [0072] (IX) 如 US 2875256 所述,降冰片二烯可通过使环戊二烯与乙炔反应而获得。
- [0073] (X) 如 EP 0 279 397 所述,亚乙基降冰片烯可通过 5- 乙基 -2- 降冰片烯的碱催化重排而获得。
- [0074] (XI) 如 T. Schiffer, G. Oenbrink, " Cyclododecatriene, Cyclooctadiene, and 4-Vinylcyclohexene ", Ullmann ' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版 (2000), 电子版, Wiley VCH, 第 1-4 页所述,4- 乙基环己烯可通过丁二烯自身的 Diels-Alder 反应而制备,但是也作为化合物 (VII) 的制备中的副产物而产生。
- [0075] 至少包含一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物 (A) 的本发明反应借助一氧化二氮产生了组合物 (A1),该组合物 (A1) 至少包含:
- [0076] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,
- [0077] - 所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,和
- [0078] - 所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。
- [0079] 通常而言,步骤 (a1) 的顺,反,反 -1,5,9- 环十二碳三烯与一氧化二氮的本发明优选反应产生环十二碳 -4,8- 二烯酮异构体混合物,该混合物包含异构体顺,反 - 环十二碳 -4,8- 二烯酮,反,顺 - 环十二碳 -4,8- 二烯酮和反,反 - 环十二碳 -4,8- 二烯酮中的至少两个作为具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物。
- [0080] 根据本发明,异构体混合物优选以其中该酮的反,顺和顺,反异构体以大约相等的量形成,且反,反异构体与其它两种异构体相比仅仅很小的量形成的方式而获得。因此,异构体混合物的典型实例以约 1 : 1 : 0.08 的摩尔比例具有特定异构体。
- [0081] 存在于组合物 (A1) 中的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物在数量上为本发明方法的步骤 (a1) 的主要产物。
- [0082] 由于优选将至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和三个双键的环状化合物用作底物,在本发明方法的步骤 (a1) 中通过将这些双键之一氧化而定量形成的优选产物为至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有两个双键和一个酮基的环状化合物。在本发明方法的一个优选实施方案中,将该具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和一个酮基的环状化合物在下一步骤中氢化,以产生至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和一个酮基的饱和环状化合

物,尤其是环十二酮。

[0083] 就本发明而言,组合物(A1)包含至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,其含量通常超过5重量%,优选超过10重量%,优选10-90重量%,尤其是11-50重量%,特别优选12-40重量%,特别优选13-30重量%,如14-20重量%或15-18重量%。

[0084] 根据本发明,在组合物(A1)中,至少还存在:

[0085] - 所述至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少两个C-C双键的环状烯烃,和

[0086] - 所述至少一种具有Z-1个环和7-16个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个C-C双键的化合物。

[0087] 存在于组合物(A1)中的所述至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少两个C-C双键的环状烯烃为在氧化之前已作为起始化合物用于组合物(A)中的相同化合物。因此,组合物(A1)中的所述至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少两个C-C双键的环状烯烃为在本发明方法的步骤(a1)中还未氧化的残留起始材料。根据本发明,所述至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少两个双键的环状烯烃可以相同异构体结构存在于其中它已用作起始材料的组合物(A1)中。在一个优选实施方案中,就所述至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少两个C-C双键的烯烃而言,与用于步骤(a1)中的起始材料相比,在组合物(A1)中存在略微不同的异构体比例。这归因于单个异构体的不同反应性,如全反异构体比顺,反,反异构体反应更快速,且其又比顺,顺,反异构体反应略慢。

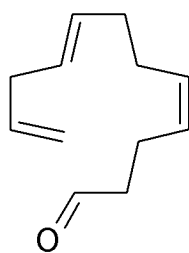
[0088] 存在于组合物(A1)中的本发明方法所需产物,所述至少一种具有Z-1个环和7-16个碳原子并具有至少一个醛基的化合物通常通过双键氧化裂解而由用作起始材料的具有至少两个双键的烯烃形成。

[0089] 如上所述,由于Z描述了存在于特定化合物中的环数,公式“Z-1个环”指在本发明方法的所需产物中,存在的环比包含Z个环的化合物少一个。根据本发明,所需产物通过开环反应而获得,并因此比起始材料少一个环。

[0090] 在本发明方法的步骤(a1)中,合适的话,至少一种具有Z个环和7-16个碳原子并具有至少一个醛基的化合物还作为副产物形成。该至少一种副产物具有与步骤(a1)中所用起始材料相同数目的环。该至少一种化合物优选为具有至少一个通过环缩作用形成的醛基的环状化合物。因此,该任选存在的副产物具有与起始材料相同数目的环。

[0091] 就1,5,9-环十二碳三烯,尤其是顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯(Z=1)用作本发明方法中起始材料的优选情况而言,所获得的根据本发明需要的产物为至少一种具有Z-1个环和7-16个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个C-C双键的化合物,特别优选具有一个醛基和三个双键的非环状化合物的异构体混合物,如4,8,11-十二碳三烯醛的混合物。特别优选获得异构的4,8,11-十二碳三烯醛的混合物,其例如以50重量%顺,反,45重量%反,顺和5重量%反,反的量包含顺,反,反,顺,反,反异构体。顺,反异构体被描述为化合物(XIII):

[0092]



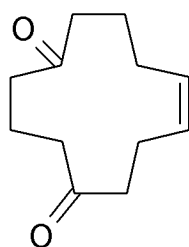
(XIII)

[0093] 本发明还涉及其中所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物为 4,8,11-十二碳三烯醛的本发明方法。

[0094] 在本发明方法的一个优选实施方案中,在步骤 (a1) 中获得的组合物 (A1) 额外包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物。该化合物通过用一氧化二氮将两个所存在的双键氧化而由用作起始材料的具有至少两个双键的烯烃形成。

[0095] 就在本发明方法中所用起始材料为 1,5,9-环十二碳三烯,尤其是顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的特别优选的情况而言,获得的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物特别优选为具有两个酮基官能团和一个双键的环状化合物,尤其是环十二烯二酮的异构体混合物,如 8-顺-环十二烯-1,5-二酮、9-顺-环十二烯-1,6-二酮、8-顺-环十二烯-1,4-二酮、8-反-环十二烯-1,5-二酮、8-反-环十二烯-1,4-二酮和 9-反-环十二烯-1,6-二酮异构体的混合物,其比例例如为约 38 : 19 : 19 : 12 : 6 : 6。将作为主要单体形成的 8-顺-环十二烯-1,5-二酮描述为化合物 (XII) :

[0096]



(XII)

[0097] 除了特定的所需产物,特定的副产物和未反应的起始材料之外,组合物 (A1) 通常还包含其它化合物,尤其是有机化合物如具有含氧基团的有机化合物,如醇、醛或环氧化物。就此而言,有机化合物尤其可具有与存在于组合物 (A1) 中的环状醛相同数目或不同数目的碳原子。在组合物 (A1) 中,除了特定组分之外,也可存在未反应的一氧化二氮和所形成的氮气。因此,在特别优选的实施方案中,步骤 (a1) 包含 :

[0098] (a1) 借助一氧化二氮氧化至少包含具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的组合物 (A),以产生组合物 (A1),该组合物 (A1) 至少包含

[0099] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,

[0100] - 所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,

[0101] - 至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双

键的化合物,和

[0102] - 一氧化二氮和氮气。

[0103] 就本发明而言,在步骤 (a1) 中,一氧化二氮可以纯的形式或以包含一氧化二氮的气体混合物的形式使用。

[0104] 在本发明方法的步骤 (a1) 中,原则上可使用任何包含一氧化二氮的气体混合物。根据本发明,还可在用于步骤 (a) 之前,提纯或浓缩包含一氧化二氮的气体混合物。合适的提纯方法例如包括以有机溶剂或水吸收气体混合物,从负载的有机溶剂或负载的水中将气体混合物解吸附以及将气体混合物中氮氧化物 NO_x 的含量调整为基于气体混合物的总体积至多 0.01-0.001 体积%。这种方法例如描述在 DE 10 2004 046 167.8 中,将涉及其的内容完整引入本发明申请内容中。

[0105] 此处,包含所用一氧化二氮的气体混合物原则上可源于任何所需来源。所用一氧化二氮源尤其可为如 WO 2006/032502、WO 2007/060160 和 WO 2008/071632,以及尚未出版的申请 EP 08153953.8 和 EP 08153952.0 中所述方法的废气。

[0106] 用于本发明上下文中的术语“气体混合物”指两种或更多种在环境压力和环境温度下呈气态的化合物的混合物。在改变的温度或改变的压力下,气体混合物还可以另一聚集态如液体存在,且在本发明上下文中仍被称作气体混合物。

[0107] 根据本发明,也可使用不同废气的混合物。

[0108] 根据本发明的另一优选实施方案,包含至少一种一氧化二氮的废气源于己二酸装置、十二烷二酸装置、羟基胺装置和 / 或硝酸装置,硝酸装置又优选至少一种来自己二酸装置、十二烷二酸装置、乙二醛装置或羟基胺装置的废气操作。

[0109] 根据本发明,气体混合物可以气态形式使用。然而,还可首先以使得气体混合物和 / 或一氧化二氮以液体或超临界形式存在的方式处理包含一氧化二氮的气态混合物,然后使用。气体混合物和 / 或一氧化二氮可通过合适地选择压力或温度而液化。就本发明而言,同样可在溶剂中溶解气体混合物。

[0110] 根据步骤 (a1),所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃与一氧化二氮的反应原则上可在催化剂存在下,但也可在不加入催化剂下进行。

[0111] 根据本发明,在步骤 (a1) 之后,步骤 (a1) 中所得组合物 (A1) 在步骤 (a2) 中处理。

[0112] 在一个优选实施方案中,在将组合物 (A1) 用于步骤 (a2) 之前,将从步骤 (a1) 中获得的组合物 (A1) 在步骤 (a1b) 中减压,以除去仍存在的任何气态起始材料或产物,如未反应 N₂O 或形成的 N₂。减压可通过本领域熟练技术人员已知的方法,如通过将组合物 (A1) 转移至其中盛行较低压力的空间而进行。

[0113] 因此,本发明方法优选包括步骤 (a1b)

[0114] (a1b) 将组合物 (A1) 减压,以除去一氧化二氮和氮气,以获得基本上不含一氧化二氮和氮气的组合物 (A1)。

[0115] 步骤 (a2) :

[0116] (a2) 来自步骤 (a1) 的组合物 (A1) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,以获得组合物 (A2),该组合物 (A2) 至少包含

[0117] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,和

[0118] - 所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。

[0119] 在本发明方法的步骤 (a2) 中,从组合物 (A1) 中分离出在步骤 (a1) 的氧化反应中未反应的本发明方法的起始材料,以获得组合物 (A2)。

[0120] 步骤 (a2) 可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法进行。在一个优选实施方案中,在本发明方法的步骤 (a2) 中,进行蒸馏,以例如从产物流中分离出未反应的起始材料,即至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,以将其优选返回至本发明方法的步骤 (a1) 中。

[0121] 在一个优选实施方案中,将本领域熟练技术人员已知的具有填料的简单蒸馏塔用于步骤 (a2) 的蒸馏。在本发明方法步骤 (a2) 中的蒸馏优选在真空下,如在 ≤ 1000 毫巴,优选 ≤ 500 毫巴,特别优选 ≤ 300 毫巴的压力下进行。就根据本发明优选的所用起始材料为具有 12 个碳原子的烯烃化合物的情况而言,步骤 (a2) 优选在 ≤ 120 毫巴,特别优选 ≤ 70 毫巴,非常特别优选 ≤ 60 毫巴的压力下进行。根据本发明,可使用本领域熟练技术人员已知的蒸馏塔,其中优选具有至少 20,优选至少 25,特别优选至少 30 个理论塔板的那些。在另一优选实施方案中,35-55%塔板位于蒸馏塔的汽提区段。在其中将具有 12 个碳原子的烯烃化合物用作起始材料的优选实施方案中,回流比为 1-2,优选 1.2-1.8。就其它特定起始材料而言,回流比可通过本领域熟练技术人员调整。

[0122] 所获得的该蒸馏的塔顶产物基本上是纯的起始材料,即至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃,在特别优选的实施方案中,将其作为底物返回至本发明方法的步骤 (a1)。

[0123] 在一个优选实施方案中,本发明涉及其中将在步骤 (a2) 中分离出的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃再返回至步骤 (a1) 的本发明方法。

[0124] 在步骤 (a2) 的所述蒸馏中获得的塔底产物基本上对应于上述组合物 (A2)。

[0125] 本发明需要的产物,所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物通常以 0.1-50.0 重量%,优选 0.5-10.0 重量%,特别优选 1.0-5.0 重量%的量存在于组合物 (A2) 中。

[0126] 在其中组合物 (A1) 还包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个酮基的本发明方法的优选实施方案中,在本发明方法的步骤 (a2) 中得到组合物 (A2),该组合物 (A2) 至少包含

[0127] - 所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,和

[0128] - 所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,和

[0129] - 至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物。

[0130] 在一个优选实施方案中,所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物通常以 0.1-20.0 重量%,优选 0.5-10.0 重量%,特别优选 1.0-5.0 重量%的量存在于组合物 (A2) 中。

[0131] 在本发明方法的另一实施方案中,步骤 (a2) 也可如下进行,使得所需产物,即至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基的化合物在上述蒸馏塔中作为

侧取料得到。此处,待在该步骤中分离的原料,即至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的烯烃保持为步骤 (a1) 的塔顶产物。此时,作为侧取料得到的至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物额外包含未在步骤 (a1) 中反应的原料,即所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的烯烃,其量例如为 0.1-5 重量%,优选 1-3 重量%。在优选实施方案中,可将作为侧取料获得的级分直接用于步骤 (b2),以获得香料所需纯度的所需产物。

[0132] 步骤 (b1) :

[0133] 本发明方法的步骤 (b1) 包括 :

[0134] (b1) 来自步骤 (a2) 的组合物 (A2) 中分离出所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物,以获得组合物 (B1),该组合物 (B1) 包含至少 50 重量%所述至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。

[0135] 在本发明方法的步骤 (b1) 中所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物的分离通常可通过本领域技术人员已知且合适的所有方法而进行。在特别优选的实施方案中,本发明方法的步骤 (b1) 中的分离通过蒸馏进行。

[0136] 在一个优选实施方案中,本发明方法的步骤 (b1) 在至少两个塔内进行。在一个特别优选的实施方案中,将来自步骤 (a2) 的组合物 (A2) 在第一步中,在简单的蒸馏塔 (T1) 中处理。这优选产生了塔顶料流 (K1),该料流基本上包含至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,以及合适的话包含至多 35 重量%,优选至多 30 重量%,特别优选至多 25 重量%的至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物。此外,获得了可包含所有剩余组分的底部料流 (S1),其包括所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和一个酮基的化合物和所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物。

[0137] 作为蒸馏塔 (T1),可使用本领域技术人员已知合适的所有塔。在一个优选实施方案中,塔 (T1) 包含至少 15 个,特别优选至少 20 个理论塔板。就此而言,进一步优选绝大部分塔板,如至少 50%塔板位于塔的精馏区段。在蒸馏塔 (T1) 中的蒸馏优选在低于大气压力的压力下进行,例如特别是就其中所用起始材料为具有 12 个碳原子的烯烃化合物的优选情况而言,蒸馏在小于 50 毫巴,特别优选小于 20 毫巴的塔顶压力下进行。对于可根据本发明使用的其它化合物,合适压力可由本领域技术人员确认。就其中所用起始材料为具有 12 个碳原子的烯烃化合物的优选情况而言,在蒸馏塔 (T1) 中的蒸馏优选在 120-220°C,特别优选 150-200°C 的塔底温度下进行。对于根据本发明适合的其它起始材料,蒸馏温度还取决于所建立的压力,其可由本领域技术人员选择。

[0138] 优选将来自第一个蒸馏塔 (T1) 的塔底料流 (S1) 在至少一个其它的简单蒸馏塔 (T2) 中处理。就此而言,在一个优选实施方案中,获得了基本上包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个酮基的环状化合物的塔顶料流 (K2)。在一个优选实施方案中,该塔顶料流 (K2) 基本上不含,即包含小于 1.0 重量%,在优选实施方案中至多 0.2 重量%的具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。在本发明方法的 T2 中的第二次蒸馏 (步骤 (b1)) 中,进一步获得了包含如下组分的塔底料流 (S2):至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物和步骤

(a1) 的氧化的其它副产物,以及至多 40 重量%,优选至多 25 重量%的至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物。

[0139] 作为蒸馏塔 (T2),可使用本领域熟练技术人员已知合适的任何塔。在一个优选实施方案中,塔具有至少 30 个塔板,特别优选至少 35 个塔板。在另一优选实施方案中,绝大部分塔板位于汽提区段中,特别优选至少 28 个理论塔板位于汽提区段中。在分离塔 (T2) 中蒸馏优选在低于大气压力的压力下进行,就其中将具有 12 个碳原子的烯烃化合物用作起始材料的优选情况而言,蒸馏例如在 ≤ 50 毫巴,特别优选 ≤ 25 毫巴的塔顶压力下进行。就其中使用具有 12 个碳原子的烯烃化合物的优选情况而言,在蒸馏塔 (T2) 中蒸馏优选在 120-220 $^{\circ}\text{C}$,特别优选 150-200 $^{\circ}\text{C}$ 的塔底温度下进行。对于根据本发明适合的其它起始材料,温度还取决于所建立的压力,其可容易地由本领域熟练技术人员调整。

[0140] 根据本发明,还可以相反顺序操作蒸馏塔 (T1) 和 (T2),即在第一个塔中在塔顶分离所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个酮基的环状化合物和至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,在第二个塔中在塔顶分离出至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的环状化合物。

[0141] 优选使用的塔 (T1) 和 (T2) 例如描述在 Olujic 等人,Chem. Biochem. Eng. Q. 2003, 17, 第 301-309 页中。在本发明方法的步骤 (b1) 的另一优选实施方案中,塔 (T1) 和 (T2) 例如通过使用自身不具有蒸发器和冷凝器的副塔而热偶联在一起 (Petlyuk 排列)。

[0142] 代替本发明方法的步骤 (b1) 中的两个蒸馏塔 (T1) 和 (T2),非常特别优选使用单个间壁塔。

[0143] 根据本发明,对于本领域熟练技术人员似乎适用于本发明分离问题的任何间壁塔可用于本发明方法的步骤 (b1)。合适的间壁塔在 Olujic 等人,Chem. Biochem. Eng. Q. 2003, 17, 第 301-309 页中给出。

[0144] 在一个优选实施方案中,使用优选具有至少 3 个区的连续间壁塔。间壁塔优选具有下部区,其优选具有至少 2 个,特别优选至少 4 个理论塔板。此外,优选使用的间壁塔具有中部区段,其优选具有至少 15 个,特别优选至少 25 个理论塔板。在另一优选实施方案中,所用间壁塔具有上部区段,其优选具有至少 4 个,特别优选至少 7 个理论塔板。通过优选在中部排列的间壁将中部区段再划分为入口区段和出口区段。

[0145] 在另一优选实施方案中,间壁塔配有合适填料。合适的塔填料是本领域熟练技术人员已知的,例如由 J. F. Fair, "Handbook of Separation Process Technology", R. W. Rousseau (编辑), (1987), John Wiley & Sons, 第 295-312 页已知。

[0146] 为使蒸馏期间间壁塔内温度尽可能低,优选使用低于大气压力的压力,如间壁塔内的压力小于 500 毫巴,优选小于 200 毫巴,尤其是小于 100 毫巴,非常特别优选小于 50 毫巴。塔底和塔顶的压力差优选小于 50 毫巴。在一个优选实施方案中,间壁塔内塔顶压力为 0.1-100 毫巴,特别优选 3-50 巴。

[0147] 在间壁塔中,蒸馏优选在 150-220 $^{\circ}\text{C}$,特别优选 160-200 $^{\circ}\text{C}$ 的塔底温度下进行。这些值尤其应用于其中将具有 12 个碳原子的烯烃化合物用作起始材料的优选情况,对于可根据本发明使用的其它起始材料,这些值可由本领域熟练技术人员相应调整。

[0148] 组合物 (B1) 的低沸点组分优选作为塔顶料流 (K3) 在间壁塔顶部分离出来。通常

而言,塔顶料流 (K3) 包含本发明方法的所需产物,即至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。塔顶料流 (K3) 通常包含至少 50 重量%,特别优选至少 70 重量%,非常特别优选至少 75 重量%的至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子和至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。除了所需产物之外,塔顶料流 (K3) 也可包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 键的环状烯烃,即在步骤 (a1) 中未反应的起始原料,以及合适的话至多 35 重量%,优选至多 30 重量%,特别优选至多 25 重量%的至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物。

[0149] 作为间壁塔的塔底产物,组合物 (A2) 的高沸点组分优选作为塔底料流 (S2) 分离出来。在一个优选实施方案中,塔底料流 (S2) 包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物和步骤 (a1) 氧化的其它副产物。(S2) 通常包含至多 40 重量%,优选至多 25 重量%的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物。

[0150] 经由间壁塔的侧取料,获得了基本上包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物的组合物。此外,合适的话至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物和至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物可存在于该组合物中。优选进行蒸馏,以使侧取料中这两种次级组分的量最小。具体而言,进行蒸馏,以使在侧取料中存在小于 0.5 重量%所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个酮基的环状化合物和小于 1 重量%至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物。

[0151] 塔顶料流 (K3) 基本包含所需产物,至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,也例如可以 0.1-20 重量%,优选 1-15 重量%的量额外包含在步骤 (a1) 中未反应的起始材料,即至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃。就本发明产品作为香料的用途而言,通常需要的至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有至少两个 C-C 双键的环状烯烃的含量为 0-5 重量%,优选 0-1 重量%,特别优选 0-0.1 重量%,非常特别优选 0-0.05 重量%。因此,在优选实施方案中,在随后步骤中将根据本发明作为塔顶料流 (k3) 获得的产物提纯。

[0152] 在优选实施方案中,本发明还涉及如下本发明方法:其中在步骤 (b1) 中分离出来的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物具有至少一个 C-C 双键。

[0153] 在另一优选实施方案中,本发明还涉及如下本发明方法:其中将步骤 (b1) 的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基和至少一个 C-C 双键的环状化合物氢化,以产生至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的饱和环状化合物。相应的氢化方法是本领域熟练技术人员已知的。

[0154] 因此,在一个优选实施方案中,本发明涉及其中在步骤 (b1) 之后进行如下步骤 (b2) 的本发明方法:

[0155] (b2) 将步骤 (b1) 中获得的组合物 (B1) 提纯,以获得包含至少 92 重量%的至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物的混合物。

[0156] 在本发明方法的任选步骤 (b2) 中的提纯可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法进行。在一个优选实施方案中,步骤 (B2) 中的提纯通过蒸馏进行。该蒸馏可连续或不连续,即以分批方法进行。步骤 (b2) 中的蒸馏优选以分批方法进行。

[0157] 在特别优选的实施方案中,本发明方法的步骤 (b2) 在顶部具有附属塔 (attached column) 的蒸馏锅炉 (distillation boiler) 中进行。该塔特别优选具有至少 20 个塔板。在另一优选实施方案中,蒸馏在减压下,即在低于大气压力的压力下在本发明方法的步骤 (b2) 中进行。就其中将具有 12 个碳原子的烯烃用于本发明方法的优选情况而言,该蒸馏在 0.1-100 毫巴,非常特别优选 3-50 毫巴的塔顶压力下进行。对于可根据本发明使用的其它起始材料,蒸馏压力必须由本领域熟练技术人员相应调整。当蒸馏以分批方法进行时,通常首先获得仍包含至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃的级分。随后,获得以相应纯度包含所需产物的级分。

[0158] 在本发明方法的步骤 (b2) 之后,获得了如下混合物:其通常包含 92-99.8 重量%,优选 94-99.5 重量%,特别优选 95-99.2 重量%,非常特别优选 96-99 重量%至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,优选至少一种 4,8,11-十二碳三烯醛,以及 0.0001-5 重量%,优选 0.001-2 重量%,特别优选 0.01-0.5 重量%,非常特别优选 0.05-0.4 重量%至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃,优选至少一种 1,5,9-环十二碳三烯。作为至多 100 重量%的剩余物,其它不可鉴别的化合物也以少量如至多 2 重量%存在于混合物中。具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的化合物,所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃以及其它不可鉴别的化合物,即源于本发明方法的副产物的量的总和在每种情况下为 100 重量%。单个组分的量的总和不超过 100 重量%。组成可通过本领域熟练技术人员已知的方法,如气相色谱法测定。

[0159] 本发明还涉及一种如下混合物:其包含 92-99.8 重量%,优选 94-99.5 重量%,特别优选 95-99.2 重量%,非常特别优选 96-99 重量%的至少一种具有 Z-1 个环和 7-16 个碳原子并具有至少一个醛基和至少两个 C-C 双键的环状化合物以及 0.0001-5 重量%,优选 0.001-2 重量%,特别优选 0.01-0.5 重量%,非常特别优选 0.05-0.4 重量%的所述至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子和至少两个 C-C 双键的环状烯烃。关于本发明组分的量的总和,可适用上述说明。

[0160] 本发明优选涉及如下混合物:其包含 92-99.8 重量%,优选 94-99.5 重量%,特别优选 95-99.2 重量%,非常特别优选 96-99 重量%的所述至少一种 4,8,11-十二碳三烯醛以及 0.0001-5 重量%,优选 0.001-2 重量%,特别优选 0.01-0.5 重量%,非常特别优选 0.05-0.4 重量% 1,5,9-环十二碳三烯。关于本发明组分的量的总和,可适用上述说明。

[0161] 本发明混合物特别优选包含 40-50 重量% (E, Z)-4,8,11-十二碳三烯醛,40-50 重量% (Z, E)-4,8,11-十二碳三烯醛,0.1-10 重量% (E, E)-4,8,11-十二碳三烯醛和 0.0001-5 重量% 1,5,9-环十二碳三烯。关于本发明组分的量的总和,可适用上述说明。

[0162] 根据本发明制备的混合物适合作为香料。根据本发明制备的混合物具有冷杉和木材的香味。

[0163] 因此,本发明还涉及本发明混合物作为香料例如在香水、化妆品、皂、清洁组合物、香波、食物、卫生制品或药物中的用途。

[0164] 就本发明应用而言,本发明混合物以常规量,如 0.0001-5 重量%存在。本发明混合物可单独作为香料存在。此外,本发明混合物还可用于具有本领域熟练技术人员已知的其它香料和 / 其它添加剂,如稳定剂、乳化剂、表面活性剂或染料的混合物中。

[0165] 合适的话,在本发明步骤 (b1) 中分离出来的至少一种具有 Z 个环和 7-16 个碳原子并具有一个酮基的环状化合物可通过本领域熟练技术人员已知的方法,如氢化,用碱、布朗斯台德酸和 / 或路易斯酸处理,蒸馏处理而进一步处理。合适方法例如描述在 WO 2008/000757A1、WO 2008/000756A1、WO 2005/030690A2 和 WO 2008/000754A1 中。

[0166] 在下文中参考实施例更详细地阐述本发明。

实施例：

[0167] 实施例 1 :用 N₂O 氧化 1,5,9- 环十二碳三烯 (CDT)

[0168] 将 2000g/h 1,5,9- 环十二碳三烯和 68g/h 液体 N₂O 从相应的储存容器中,借助合适的计量泵,经由静态混合器泵入管式反应器 (夹套管,缠绕,Ø内部 = 6mm,长度 36m)。借助在夹套中与产物并流的传热油使管恒温至 280℃,其中油的出口温度比油的入口温度大不到 2℃。借助压力调节阀在反应器出口处将反应压力调节至 100 巴。在反应器出口处 1,5,9- 环十二碳三烯的转化率为 11.3%。在通过反应区之后,使反应混合物在两个不绝缘的闪蒸容器 (flash container) 中首先减压至 3 巴,然后减压至 60 毫巴,以移出所形成的 N₂ 和未反应的 N₂O。在这样做时,使产物冷却至低于 100℃。然后在具有至少 7 个理论塔板的填充塔中,在 60 毫巴下 (T(塔底) = 170℃, T(塔顶) = 130℃) 将液体产物蒸馏。所得塔顶产物为未反应的纯度 > 99% 的 1,5,9- 环十二碳三烯,将其再循环至反应中。塔底排料为仅仅略微发黄的液体且具有表 1 所列组成,该组成通过气相色谱法测定。

[0169] 表 1

[0170]

化合物	量 [重量%]
环十二碳 -4,8- 二烯酮	92.0
4,8,11- 十二碳三烯醛	2.3
环十二烯二酮	2.2
环十二烯二酮	2.2
环十一碳 -3,7- 二烯甲醛	1.0
1,5,9- 环十二碳三烯	0.4
反 -1,2- 环氧 - 顺,反 -5,9- 环十二碳二烯	0.01
二聚体	2.0
未鉴别的其它组分	剩余组分,至 100

[0171] 将产物收集并用于实施例 2 中。

[0172] 实施例 2 :分离作为原料的 4,8,11- 十二碳三烯醛

[0173] 为了蒸馏来自实施例 1 的产物混合物,使用内径为 64mm,长度(指填料的整个长度)为 2.6m 的连续实验室间壁塔。在使用试验混合物的初步实验中,经确认塔具有 35 个理论塔板。将塔分为三个区。下部区(塔板 1-9)的长度为 0.65m。中部区(塔板 9-27)的长度为 1.3m 且被排列在中部的间壁划分为入口侧和出口侧。在入口侧,进料管连接在塔板 19 的高度。在出口侧,在塔板 12 的高度取出呈气态形式的侧料流产物。上部区(塔板 27-35)的长度为 0.65m。整个塔配有填料(Montz A3750)。蒸馏在约 44 毫巴的塔顶压力下进行,填料上压力损失为 3.6 毫巴。为使塔底中停留时间和因此的热应力最小,所用塔底蒸发器为 Sambay 蒸发器(“刮板式薄膜蒸发器”)。塔顶温度为 137℃,塔底温度为 185℃。使用计量泵计量加入 501g/h 待蒸馏的混合物,其中将混合物预先加热至 180℃。经由侧料流,获得 481g/h 具有表 2 中所列组成的产物,该组成通过气相色谱法测定。

[0174] 表 2

[0175]

化合物	量 [重量%]
环十二碳 -4,8- 二烯酮	98.5
4,8,11- 十二碳三烯醛	0.1
环十二烯二酮	0.2
环十一碳 -3,7- 二烯甲醛	1.1
反 -1,2- 环氧 - 顺,反 -5,9- 环十二碳二烯	0.01
未鉴别的其它组分	剩余物,至 100

[0176] 其为熔点为 +1℃ 的无色液体。

[0177] 在蒸馏塔底,获得 6g/h 具有表 3 中所列组成的呈深黄至棕色液体的塔底产物,该组成通过气相色谱法测定。

[0178] 表 3

[0179]

化合物	量 [重量%]
环十二碳 -4,8- 二烯酮	6.7
环十二烯二酮	47.0
高沸点物质	46.0
未鉴别的其它组分	剩余物,至 100

[0180] 在塔顶获得 14g/h 具有表 4 中所列组成的呈无色液体的塔顶产物,该组成通过气

相色谱法测定。

[0181] 表 4

[0182]

化合物	量 [重量%]
4,8,11- 十二碳三烯醛	76.0
环十二碳 -4,8- 二烯酮	9.9
1,5,9- 环十二碳三烯	13.6
未鉴别的其它组分	剩余物, 至 100

[0183] 在总计 80kg 进料加工期间,所述料流为来自连续蒸馏的平均值。

[0184] 然后根据 WO 2005/030690 或 WO 2008/000754,例如可将侧料流产物进一步加工以产生环十二酮。

[0185] 塔顶产物已高度富含 4,8,11- 十二碳三烯醛。此处存在的 4,8,11- 十二碳三烯醛进一步由仍以与来自实施例 1 的产物混合物中相同比例存在的三种异构体的混合物组成。

[0186] 实施例 3 :通过蒸馏提纯 4,8,11- 十二碳三烯醛

[0187] 将来自实施例 2 的 770g 塔顶产物 (具有本文所述组成) 在减压下,在自动化分批蒸馏装置中精馏。装置包含直径 30mm,高度 3.5m,充满填料 (Sulzer DX,总长度 :3.17m) 的塔。蒸馏在 40 毫巴的恒定塔顶压力下进行,且蒸馏塔塔顶和塔底之间的压力差为约 5 毫巴。在起始时将回流比调整为 100 (直至今馏出第一个 100g)。此时回流比增加至 150。总是在蒸馏出约 25g 或之前取出新的级分 (在起始时或只要在条件快速改变时,收集甚至更小的级分)。217g 和 317g 蒸馏物之间的四种级分实际上全部具有相同组成且均在 138.8°C 和 144.0°C 之间的塔顶温度下蒸馏出来。四种级分 (无色液体) 以顺,反和反,顺异构体的约 1 : 1 混合物 (所述反,反异构体具有较高沸点且残留在塔底) 包含 98.2 重量%所需 4,8,11- 十二碳三烯醛。作为杂质,除了其它未鉴别的次级组分之外,还存在 0.26 重量% 1,5,9- 环十二碳三烯和 0.06 重量% 4,8- 环十二碳二烯酮。

[0188] 实施例 4 :气味实验

[0189] 将 1ml 来自实施例 3 的产物注入新漂洗过的体积为 370ml 的螺口玻璃瓶 (直径 :70mm) 中且用塑料制的工厂新出的螺纹盖闭合。然后使密闭的玻璃瓶在室温下静置 15 分钟。为了闻味,在平衡之后将玻璃瓶简单打开并由调香师 (perfumer) 评估气味。对气味的印象被描述为强烈地使人联想到冷杉、木材和醛的气味。