

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

84 535

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.07.70 (P. 142099)

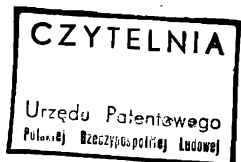
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1976

**MKP C07c 13/02
C07d 9/00**

**Int. Cl.² C07C 13/02
C07D 9/00**



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Research Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób termicznego rozkładu nadtlenuków trójcykloalkilidenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób termicznego rozkładu nadtlenuków trójcykloalkilidenowych.

Wiadomo, że związki wielkopierścieniowe otrzymuje się na drodze rozkładu termicznego stałych nadtlenuków albo poprzez fotolizę nadtlenuków w roztworach, prowadzoną z zastosowaniem promieniowania ultrafioletowego. Jednakże pierwszy z tych sposobów cechuje zagrożenie wybuchem, natomiast drugi musi być prowadzony przy dużych rozcieńczeniach, przy czym oba wymagają maksymalnej ostrożności. Ponadto stosując dotychczas znany proces w produktach rozkładu trójnadtlenuków przeważają węglowodory zaledwie ze śladami obecności laktonów. Co więcej, dotychczas znane sposoby wymagają stosowania drogich aparatów o dużej pojemności, które nie są dogodne przy ciągłej metodzie przepływowej lub wielkowsadowej. Dotychczas znany sposób fotochemiczny wymaga operowania dużymi ilościami cieczy, jak również stosowania drogiej aparatury fotochemicznej, przy bardzo małych wydajnościach.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związków wielkopierścieniowych, który pozwala uniknąć niebezpieczeństwa wybuchów. Sposób ten charakteryzuje się wysoką wydajnością produktu, umożliwia stosowanie wyłącznie bezciśnieniowej lub niskociśnieniowej aparatury i jest dogodny przy produkcji metodą wielkowsadową lub ciągłą metodą przepływową.

Sposób według wynalazku polega na ogrzaniu

2

mieszaniny rozpuszczalnika węglowodorowego oraz nadtlenu.

Stwierdzono, że związki wielkopierścieniowe mogą być otrzymywane z dostatecznie wysokimi wydajnościami i sposobem dogodniejszym niż dotychczas znane sposoby na drodze ogrzewania mieszaniny rozpuszczalników węglowodorowych i nadtlenu w zakresie temperatur od około 100°C do około 350°C, przy czym korzystna jest temperatura około 180°C. Czas ogrzewania pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi od kilku minut do kilkunastu dni, przy czym korzystny czas ogrzewania wynosi od 30 minut do około 180 minut.

Jako substraty stosowane są nadtlenuki typu trimerów. Są one ogólnie nazwane nadtlenukami trójcykloalkilidenowymi i przedstawione są wzorem ogólnym 1, w którym m i n są takie same lub różne i oznaczają liczbę całkowitą od 4 do 17 lub większą. Są to nadtlenuki cyklicznych węglowodorów nasyconych, ewentualnie podstawionych w grupach metylenowych grupami alkilową, alkoksylową, karbonylową, hydroksylową, acyloksylową, arylową lub chlorowcem.

Powyższe cykliczne nadtlenuki są w ogólnym zarysie, otrzymywane przez działanie nadtlenu wodoru i kwasu na cykliczny keton.

Człony pierścieniowe mogą być takie same lub różne, tak więc można otrzymywać mieszane lub niemieszane nadtlenuki typu trimerów.

Opisane nadtlénki trójcykloalkilidenowe rozkładają się dając węglowodory o wzorze ogólnym 2 i laktony o wzorze ogólnym 3, w których m i n posiadają powyższe znaczenie.

Nadtlenki wyjściowe rozpuszcza się w rozpuszczalnikach węglowodorowych, na przykład w dekanie lub nonanie. Na ogół w sposobie według wynalazku stosuje się dowolny rozpuszczalnik węglowodorowy, o ile rozpuszcza wyjściowe nadtlenki. Stosunek wagowy nadtlenku do rozpuszczalnika może się zmieniać w szerokich granicach: od 1 części wagowej nadtlenku na 100 000 części wagowych rozpuszczalnika, aż do 1 części wagowej nadtlenku na około 1 część wagową rozpuszczalnika. Korzystny jest stosunek 1 części wagowej nadtlenku na 4 do 8 części wagowych rozpuszczalnika. W zasadzie maksymalna ilość rozpuszczalnika nie jest teoretycznie ograniczona i decydują o niej względy praktyczne.

Laktony wielkopierścieniowe otrzymywane sposobem według wynalazku są bardzo przydatne jako piżmo i substancje zapachowe w przemyśle perfumeryjnym.

Ponadto sposobem według wynalazku mogą być również otrzymywane węglowodory wielkopierścieniowe przydatne w preparatyce bardzo poszukiwanych ketonów piżmowych. Na przykład, cyklopentadekan może być utleniany dobrze znaną metodą fotoutleniania z użyciem chlorku nitrozyłu. Powstający chlorowodorek oksymu może być łatwo zhydrolizowany do bardzo cenionego cyklopentadekanonu, („Exaltone” — produkcji firmy Firmenisch et Cie, Genewa).

Przykład I. Roztwór 40 g nadtlenku dwucykloheksyldenocyklopentylidenowego w 180 ml dekanu ogrzewano przez okres 3 godzin pod chłodnicą zwrotną, do temperatury 180°C, a następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i pozostawiono przez noc.

W mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono obecność niewielkiej ilości osadu typu pozostałości ciężkiego oleju. Roztwór zdekantowano i dekan oddestylowano stosując skróconą kolumnę destylacyjną. Po przedestylowaniu produktu na kolumnie z taśmą wirującą otrzymano 4,22 g cyklotetrad-

kanc o temperaturze wrzenia 77—78°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg, z wydajnością 17,2%, oraz 6,27 g cyklopentadekanolidu o temperaturze wrzenia 114°C pod ciśnieniem 0,5 mm Hg, z wydajnością 22,2%. Oba produkty zidentyfikowano metodami spektrometrii w podczerwieni i spektrometrii masowej oraz metodą magnetycznego rezonansu jądrowego. Lakton, cyklopentadekanolid jest znany w przemyśle perfumeryjnym jako „Exaltolide” (nazwa handlowa firmy Firmenich et Cie) lub „Thiebetolide” (nazwa handlowa firmy Givandian, Inc.).

Przykład II. Roztwór 700 mg nadtlenku dwucykloheksyldenowocykloheptylidenowego w 10 ml dekanonu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez okres 2,1 godziny w temperaturze 180°C. Mieszaninę produktów poddano analizie i rozdzielono produkty metodą preparatywnej chromatografii gazowej, stosując chromatograf Varian — Aerograph Model 1200 HY-FY III, wyposażony w rozdzielacz strumienia wpływającego oraz w kolumnę o wysokości 1,5 m i średnicy 6,35 mm, wypełnioną sorbentem Chromosorb W (Johus-Manville) pokrytym gumą silikonową Dow SE-30 w ilości 20% wagowych. Jako gaz nośny stosowano azot. Wydajności produktów określono na podstawie skali (odpowiedzi detektora) sporządzonej metodą standartową przy użyciu wzorcowych roztworów znanych substancji. Na podstawie analizy chromatograficznej mieszaniny produktów stwierdzono, że cykloheksadekan został otrzymany z wydajnością 25%, a lakton, cykloheptadekanolid z wydajnością 20%. Identyfikację rozdzielonych produktów potwierdzono metodami spektrometrii w podczerwieni, jądrowego rezonansu magnetycznego i spektrometrii masowej.

Przykład III. Tablice 1A i 1B ilustrują wyniki uzyskane w doświadczeniach nad pirolizą dużej liczby nadtlenków, przeprowadzonych przy różnych ilościach nadtlenków, różnych ilościach rozpuszczalnika i różnych okresach ogrzewania pod chłodnicą zwrotną, z tym że w tablicy 1A podano warunki reakcji i substraty, natomiast w tablicy 1B otrzymane z nich produkty i wydajności.

Tablica 1A

Lp.	Nadtlenek	Temp. topnienia °C	Ilość nadtlenku mg	Ilość rozpuszczalnika	Czas ogrzewania godziny
1	Trójcyklopentalidenowy (n = m = 4)	170	600	10 dekanu	2,67
2	Dwucyklopentylidenocykloheksyldenowy (n = 4, m = 5)	51—81	670	10 dekanu	1,67
3	Dwucyklopentylidenocykloheptylidenowy (n = 4, m = 6)	81—86	500	10 dekanu	2,0
4	Dwucyklopentylideno-3-metylocykloheksyldenowy (n = m = 5, grupa metylowa w pierścieniu B)	olej	100	2 dekanu	4,25
5	Dwucykloheksylideno-4-metylocykloheksyldenowy (n = m = 5, grupa metylowa w pierścieniu B)	olej	420	10 dekanu	1,0
6	Dwucykloheptylidenocyklopentylidenowy (n = 6, m = 4)	92—95	50	1,5 dekanu	3,0

ciąg dalszy tabl. 1A

Lp.	Nadtlenek	Temp. topnienia °C	Ilość nadtlenku mg	Ilość rozpuszczalnika	Czas ogrzewania godziny
7	Dwucykloheptylidenocykloheksyldenowy (n = 6, m = 5)	olej	500	10 dekanu	2,0
8	Trójcykloheptylidenowy (n = m = 6)	78—80	500	10 dekanu	2,0
9	Dwucykloheptylidenocyklododecyldenowy (n = 6, m = 11)	olej	500	10 dekanu	2,0
10	Trójcyklooktylidenowy (n = m = 7)	72—75	400	10 dekanu	3,0
11	Dwu(4-metylocykloheksyildenocykloheksyldenowy (n = m = 5, grupy metylowe w obu pierścieniach A)	—	550	11 dekanu	2,0
12	Trój-(4-metylocyklo-heksyldenowy	85	4 g	80 benzenu	w temperaturze 180°C
13	Trój-(4-metylocyklo-heksyldenowy	85	4 g	80 ml benzenu + 0,5 g węglanu sodu	w temperaturze 180°C
14	Trój-(4-metylocyklo-heksyldenowy	85	4 g	80 ml benzenu + 1,0 g kwasu benzooesowego	w temperaturze 180°C

Tablica 1B

Lp.	Węglowodór	Wydajność %	Lakton	Wydajność %
1	Cykłododekan	30	Cyklotridekanolid	20
2	Cyklotridekan	20	Cyklotetradekanolid	15
3	Cyklotetradekan	20	Cyklopentadekanolid	15
4	Metylocyklopentadekan	15	Metylocykloheksadekanolid (mieszanina izomerów)	25
5	Metylocyklopentadekan	15	Metylocykloheksadekanolid (prawdopodobnie mieszanina izomerów)	25
6	Cykloheksadekan	5	Cykloheptadekanolid	5
7	Cykloheptadekan	3	Cyklooktadekanolid	3
8	Cyklooktadekan	15	Cyklononadekanolid	15
9	Cyklotrikozan	25	Cyklotetrakozanolid	20
10	Cykloheneikozan	5	Cykłodokozanolid	10
11	1,6-dwumetylocyklopentadekan	20	Dwumetylocykloheksadekanolid (prawdopodobnie mieszanina izomerów)	20
12	1,6-11-trójmetylocyklopentadekan	26,4	Trójmetylocykloheksadekanolid (mieszanina izomerów)	10,2
13	1,6,11-trójmetylocyklopentadekan	38	Trójmetylocykloheksadekanolid (mieszanina izomerów)	12,3
14	1,6,11-trójmetylocyklopentadekan	36,4	Trójmetylocykloheksadekanolid (mieszanina izomerów)	7,4

Jak wynika z powyższej tablicy 1A i 1B otrzymano dużą liczbę węglowodorów wielopierścieniowych i laktonów, z których wszystkie są bardzo przydatne w przemyśle perfumeryjnym.

Przykład IV. Roztwór 50 g nadtlenku trójcykloheksyildenowego w 785 ml undekanu ogrze-

wano pod chłodnicą zwrotną przez okres 3 godzin w temperaturze 194°C. Po ochłodzeniu, mieszaninę reakcyjną przemyto trzy razy nasycenym, wodnym roztworem węglanu sodu, a następnie wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodu. Mieszaninę poddano destylacji próżniowej w teflonowym

Tak więc sposobem według niniejszego wynalazku można łatwo otrzymać związki wielopierścieniowe aż do około 20 atomów węgla w pierścieniu, które były bardzo trudne do otrzymania dotychczas znanymi sposobami. Związki te, zarówno węglowodory jak i laktony, są bardzo cenne jako związki piżmowe w przemyśle perfumeryjnym, jak to już poprzednio zostało podkreślone.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków wielokształczkowych na drodze termicznego rozkładu nad-tlenków trójcykloalkilidenowych **znamienny tym**, że 1 część wagową nadtlenu trójcykloalkilidenu o wzorze ogólnym 1, w którym m i n są takie same lub różne i oznaczają liczbę całkowitą 4 do 17 i w której grupy metylenowe są ewentualnie podstawione grupami alkilowymi, np. metylową rozpuszcza się w 1 do 8 części wagowych organicznego, węglowodorowego rozpuszczalnika, na przykład nonanu, dekanu, dodekanu lub benzenu po-

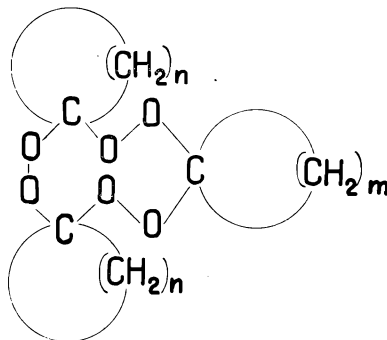
czym roztwór rozgrzewa się w temperaturze 100—350°C w wyniku czego następuje rozkład nadtlenu i otrzymuje się węglowodór o wzorze ogólnym 2 i laktone o wzorze ogólnym 3, w których m i n posiadają powyższe znaczenie, które wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję rozkładu nadtlenu prowadzi się w temperaturze 180°C.

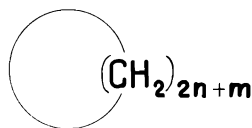
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że reakcję rozkładu nadtlenu prowadzi się przez okres od kilku minut do kilku dni.

4. Sposób według zastrz. 3 **znamienny tym**, że reakcję rozkładu nadtlenu prowadzi się przez okres 30—180 minut.

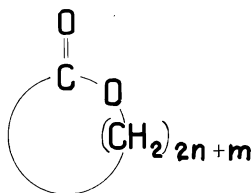
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 1 część wagową dwucykloheksyldenocyklopentylidenu rozpuszcza się w 4 częściach dekanu i ogrzewa przez 3 godziny w temperaturze 180°C, po czym wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej cyklopentadekanolid.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

