

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

85 803

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.04.74 (P. 170 141)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C07c 47/00
C07c 45/18

Int. Cl.² C07C 47/00
C07C 45/18

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 4 1 1

Twórcy wynalazku: Janusz Kulesza, Józef Góra, Urszula Antczak, Jacek Amanowicz,
Władysław Brud, Mirosław Pilecki, Adam Woliński

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób dekarboksylacji kwasów alkilo- lub arylo-glicydowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób dekarboksylacji kwasów alkilo- lub arylo-glicydowych o wzorach ogólnych 1 i 2 w których R oznacza wodór lub alkil, R_1 — alkil lub aryl, a n oznacza liczbę całkowitą 3 lub 4, przeznaczonych do syntezy związków karbonylowych, jak aldehydów lub ketonów, stosowanych w przemyśle perfumeryjnym i farmaceutycznym.

Kwasy glicydowe przeprowadza się w związki karbonylowe na drodze reakcji dekarboksylacji przebiegającej z jednoczesną izomeryzacją układu epoksydowego kwasu do grupy karbonylowej.

Dotychczas dekarboksylację kwasów glicydowych do związków karbonylowych przeprowadza się przez ogrzewanie kwasów pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem w ciągu kilku godzin albo przez ogrzewanie kwasów w obojętnym rozpuszczalniku w kwasowym środowisku oraz na drodze fotochemicznej lub elektrochemicznej.

Ze znanych dotychczas sposobów dekarboksylacji kwasów glicydowych praktyczne zastosowanie w skali przemysłowej znalazła głównie dekarboksylacja termiczna pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem oraz w ograniczonym zakresie dekarboksylacja w rozpuszczalnikach w kwasowym środowisku. Znany sposób otrzymuje się związki karbonylowe z łatwiej ulegających dekarboksylacji kwasów aryloglicydowych z wydajnością 40–60%, a trudniej ulegających dekarboksylacji kwasów alkiloglicydowych z wydajnością nie przekraczającą 50% wydajności teoretycznej. Niska wydajność otrzymywania związków karbonylowych spowodowana jest równoległe przebiegającymi reakcjami ubocznymi, zwłaszcza reakcją kondensacji aldolowej i reakcją polimeryzacji prowadzących do bezwartościowych wysokocząsteczkowych produktów.

Sposób dekarboksylacji kwasów glicydowych według wynalazku polega na tym, że kwasy alkilo- lub arylo-glicydowe o wzorach ogólnych 1 i 2, w których R, R_1 i n mają wyżej podane znaczenia wprowadza się do strumienia przegrzanej pary wodnej lub pary glikolu etylenowego w temperaturze 110–190°C w przypadku kwasów aryloglicydowych lub w temperaturze 150–300°C, najkorzystniej w temperaturze 240–270°C w przypadku kwasów alkiloglicydowych. Czas przebywania kwasu glicydowego w strumieniu pary wodnej wynosi 5–50 sekund. Następnie strumień pary wodnej, zawierający produkty dekarboksylacji oraz dwutlenek węgla ochładza się w znany sposób do temperatury 30–10°C. Z otrzymanego w wyniku ochładzania kondensatu wydziela się związki karbonylowe, które oczyszcza się znanymi sposobami.

W sposobie według wynalazku na 1 część wagową kwasu glicydowego używa się 2–6 części wagowych pary wodnej lub 4–5 części wagowych pary glikolu etylenowego. Proces dekarboksylacji prowadzi się w sposób ciągły w aparaturze wyposażonej w wytwornicę przegrzanej pary wodnej lub pary glikolu etylenowego oraz pompę dozującą kwas glicydowy do strumienia pary z określoną, regulowaną szybkością.

Sposób dekarboksylacji według wynalazku oparty na ciągłym dozowaniu kwasu glicydowego do strumienia przegrzanej pary wodnej lub pary glikolu etylenowego pozwala na otrzymanie związków karbonylowych z wydajnością 75–90% dzięki skróceniu czasu przebywania substratów i produktów reakcji w wysokiej temperaturze.

Podane przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 250 g kwasu 2,6,10-trójmetylo-1,2-epoksyundekadien-5,9-karboksylowego dozowano do strumienia pary wodnej przepływającego przez rurowy piec elektryczny, w którym utrzymywano temperaturę w granicach 260–270°C, zachowując proporcję 1 g kwasu glicydowego na 5 g pary wodnej. Wychodzący z pieca aerosol zawierający parę wodną, dwutlenek węgla i 2,6,10-trójmetyloundekadien-2,6-al-1 oziębiono w spiralnym wymienniku ciepła do temperatury 13°C otrzymując ciekły kondensat składający się z wody, 2,6,10-trójmetyloundekadien-2,6-alu-1 i 25% ubocznych produktów reakcji dekarboksylacji. Z uzyskanego kondensatu oddzielono warstwę organiczną od wodnej, po czym warstwę wodną wyekstrahowano 200 g toluenu. Ekstrakt ten połączono z uprzednio oddzieloną warstwą organiczną, odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, odbierając frakcję stereoisomerów cis i trans 2,6,10-trójmetyloundekadien-2,6-alu-1 o temperaturze wrzenia 86–91°C przy ciśnieniu 0,5 mm Hg, w ilości 167 g co stanowi 75% wydajności teoretycznej. Otrzymany w wyniku doświadczenia aldehyd posiada postać gęstej, oleistej cieczy o jasnożółtym zabarwieniu o $n_D^{20} = 1,4682$, obdarzonej nadzwyczaj intensywnym, przyjemnym, kwiatowym zapachem z wyraźną ozonową nutą.

Przykład II. 500 g kwasu beta-metylo-beta-nonylo-glicydowego dozowano do strumienia pary glikolu etylenowego przepływającego przez elektryczny piec rurowy, w którym utrzymywano temperaturę 240–250°C zachowując proporcję 1 g kwasu na 4 g glikolu etylenowego. Wychodzący z pieca aerosol oziębiono w spiralnym wymienniku ciepła do temperatury 14°C otrzymując ciekły kondensat składający się z glikolu etylenowego, aldehydu metylononylooctowego i jego acetalu etylenowego oraz 10% produktów ubocznych reakcji dekarboksylacji. Kondensat ten rozcieńczono 1000 g wody, dodano 10 g kwasu szczawiowego, ogrzano do temperatury 50°C w celu zhydrolizowania acetalu, ochłodzono do temperatury pokojowej i wyekstrahowano 500 g eteru naftowego. Odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając frakcję aldehydu metylononylooctowego o temperaturze wrzenia 68–70°C przy ciśnieniu 0,2 mm Hg, w ilości 364 g co stanowi 90% wydajności teoretycznej. Aldehyd otrzymany w wyniku doświadczenia posiada postać bezbarwnej, oleistej cieczy, o $n_D^{20} = 1,4380$ obdarzonej intensywnym, pomarańczowo-ambrowym zapachem.

Przykład III. 356 g kwasu beta-metylo-beta-fenyloglicydowego dozowano do strumienia pary wodnej przepływającego przez elektryczny piec rurowy, w którym utrzymywano temperaturę 140–150°C zachowując proporcję 1 g kwasu glicydowego na 4 g pary wodnej. Wychodzący z pieca aerosol oziębiono w spiralnym wymienniku ciepła do temperatury 10°C otrzymując ciekły kondensat składający się z wody, aldehydu α -metylofenylooctowego i 8% ubocznych produktów reakcji dekarboksylacji. Dalej postępując analogicznie jak w przykładzie I, otrzymano aldehyd α -metylofenylooctowy o temperaturze wrzenia 92–93°C przy ciśnieniu 10 mm Hg w ilości 247 g, co stanowi 92% wydajności teoretycznej. Otrzymany w wyniku doświadczenia aldehyd posiada postać bezbarwnej, oleistej cieczy, o $n_D^{20} = 1,5150$, o przyjemnym hiacyntowym zapachu.

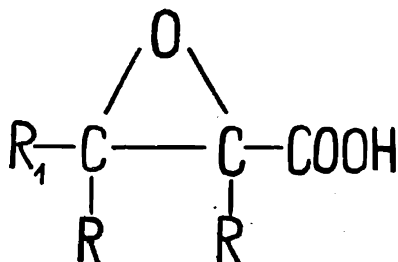
Przykład IV. 212 g kwasu β -(4-tert-butylocykloheksylo)-glicydowego wprowadzono stopniowo do strumienia pary wodnej, przegrzanej do temperatury 240–250°C, analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano 143 g stereoisomerów cis i trans aldehydu 4-tert-butylocykloheksyloformylowego, co stanowi 85% wydajności teoretycznej. Otrzymany w wyniku doświadczenia aldehyd posiada postać bezbarwnego oleju, o temperaturze wrzenia 76–80°C przy ciśnieniu 0,4 mm Hg, o $n_D^{20} = 1,4651$ i intensywnym kwiatowo-kminkowym zapachu.

Zastrzeżenia patentowe

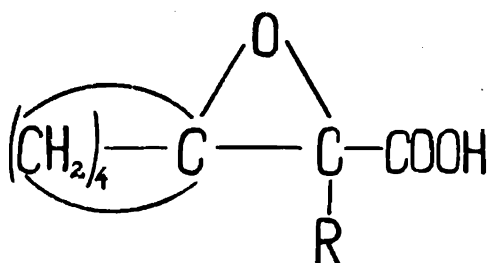
1. Sposób dekarboksylacji kwasów alkilo- lub arylo-glicydowych o wzorach ogólnych 1 i 2, w których R oznacza wodór lub alkil, R_1 – alkil lub aryl, zaś n oznacza liczbę całkowitą 3 lub 4, na drodze termicznej, z n a m i e n n y t y m, że kwasy glicydowe wprowadza się do strumienia przegrzanej pary wodnej lub pary glikolu etylenowego, w temperaturze 110–190°C w przypadku kwasów aryloglicydowych lub w temperaturze 150–300°C, najkorzystniej w temperaturze 240–270°C w przypadku kwasów alkiloglicydowych, przy czym czas przebywania kwasu w strumieniu pary wodnej wynosi 5–50 sekund, po czym strumień pary wodnej wraz

z produktami dekarboksylacji i dwutlenkiem węgla ochładza się do temperatury 30–10°C, a w znany sposób wydziela się związki karbonylowe i oczyszcza.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na 1 część wagową kwasu glicydowego używa się 2–6 części wagowych pary wodnej lub 4–5 części wagowych pary glikolu etylenowego.



WZÓR 1.



WZÓR 2.