

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

136 643

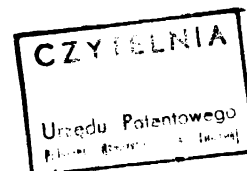
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 83 01 03 (P. 240041)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 07 30

Opis patentowy opublikowano: 1987 11 30



Int. Cl.³ C07C 49/21

Twórcy wynalazku: Józef Góra, Anna Mankiewicz, Julia Gibka,
Władysław S. Brud, Mirosław Pilecki, Edward Chmielewski
Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania alfa i beta-jononów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alfa i beta-jononów stosowanych w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i spożywczym jako wysokowartościowe związki o fiołkowym zapachu.

Znane sposoby wytwarzania alfa i beta-jononów polegają na cyklizacji pseudojononu, czyli mieszaniny izomerów E i Z-cytrylidenacetonu. W literaturze światowej, między innymi w książce J. Kuleszy, J. Góry, A. Tyczkowskiego, pt. „Chemia i technologia związków zapachowych”, WPLiS, Warszawa, 1961 r. oraz w książce P. Z. Bedoukiana, pt. „Perfumery and Flavoring Syntchetics”, Elsevier Publishing Company, Nowy Jork, 1967 r., opisano szereg wariantów syntezy alfa i beta-jononów polegających na cyklizacji pseudojononów w obecności silnie kwasowych katalizatorów, takich jak kwas siarkowy, kwas fosforowy, trójfluorek borowy. Cechą charakterystyczną procesów cyklizacji jest konieczność stosowania dużych ilości katalizatora, często przewyższających ilość pseudojononu. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 877 271 podano, że na 200 g pseudojononu stosuje się 500 g 98% kwasu siarkowego, uzyskując głównie beta-jonon z wydajnością około 75%.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 517 576, cyklizację prowadzi się w benzenie z zastosowaniem 76 g trójfluorku borowego na 198 g pseudojononu, uzyskując głównie alfa-jonon z wydajnością 75%. W czasopiśmie „Izwestia Akademii Nauk SSSR, seria chemiczeskaja”, 2, 370, 1973 r. podano, że nawet aktywny i kosztowny katalizator jak kwas fluorosiarkowy jest stosowany w ilości 0,5 mola na 1,0 mol pseudojononu.

Podstawową wadą dotychczasowych sposobów cyklizacji pseudojononu do jononu jest tworzenie się dużych ilości uciążliwych, kwaśnych wód ściekowych. Czyniono także próby cyklizacji pseudojononów w obecności kwasowych silnie żywic jonowymiennych, które nie dały pozytywnych wyników z powodu konkurencyjnie przebiegających reakcji jonowej polimeryzacji substratu. Sposób taki jest opisany w czasopiśmie „Masłózirowaja promyslenność”, nr 3, s. 33, 1978 r. Także próby cyklizacji prowadzone z zastosowaniem małych ilości katalizatora w postaci kwasu orto-fosforowego lub siarkowego nie dały zadowalających wydajności.

Sposób wytwarzania alfa i beta-jononów drogą cyklizacji mieszaniny izomerów E i Z pseudojononów według wynalazku polega na tym, że reakcję cyklizacji prowadzi się w obecności katalizatora złożonego z kwasu fosforowego i kwasu octowego w temperaturze 70–150°C, korzystnie 110°C, w środowisku niepolarnych rozpuszczalników organicznych, jak benzyna ekstrakcyjna, benzen, cykloheksan i toluen, w czasie 10–60 minut. Po

zakończeniu reakcji cyklizacji usuwa się z mieszaniny reakcyjnej katalizator przez adsorpcję na zasadowym tlenku glinowym lub szerokoporowatym żelu krzemionkowym, następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik, zaś surową mieszaninę alfa i beta-jononów oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W sposobie według wynalazku na 100 części objętościowych pseudojononu stosuje się 1–8 części objętościowych katalizatora. Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku przygotowuje się przez zmieszanie 100 części objętościowych 85% kwasu orto-fosforowego z 15–20 częściami objętościowymi bezwodnika kwasu octowego w temperaturze 20–25°C.

Sposób według wynalazku zapewnia otrzymanie mieszaniny alfa i beta-jononów, z wydajnością powyżej 90% wydajności teoretycznej, zawierającej ponad 85% izomeru alfa, przy czym uzyskuje się 40–50-krotne zmniejszenie ilości stosowanego kwasu mineralnego, w porównaniu do znanych sposobów. Otrzymana sposobem według wynalazku mieszanina izomerycznych jononów ma postać lekko żółtej cieczy, o charakterystycznym, trwałym i przyjemnym fiołkowym zapachu. Sposób według wynalazku wyjaśnia bliżej poniższy przykład nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d. Do kolby wyposażonej w mieszałko, chłodnicę zwrotną i termometr wlewa się 192 g (1 mol) pseudojononu i 400 cm³ toluenu, ogrzewa do temperatury wrzenia i wkrapla podczas mieszania 10 cm³ katalizatora sporządzonego przez zmieszanie 100 cm³ 85% kwasu orto-fosforowego z 15 cm³ bezwodnika kwasu octowego, w temperaturze 20°C. Po wkropleniu katalizatora kontynuuje się mieszanie, utrzymując stan łagodnego wrzenia w czasie 15 minut. Zawartość kolby chłodzi się do temperatury 60–70°C i dodaje podczas mieszania 15 g sproszkowanego żelu krzemionkowego a po ochłodzeniu do 20°C dodaje się następną porcję 15 g żelu krzemionkowego. Następnie oddziela się roztwór jononu od osadu żelu krzemionkowego przez sączenie. Oddestylowuje się rozpuszczalnik i otrzymany surowy jonon destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, odbierając najpierw przedgon w ilości 5 g o temperaturze wrzenia 76–99°C, przy ciśnieniu 1,3 Pa, a następnie mieszaninę alfa i beta-jononu o temperaturze wrzenia 99–103°C przy ciśnieniu 1,3 Pa i $n_D^{20} = 1,5081$, IR 1680 cm⁻¹ (—C=O) oraz 1639 cm⁻¹ (C=C). Otrzymuje się 178 g jononu, co stanowi 92% wydajności teoretycznej, w której zawartość alfa-jononu, oznaczona metodą chromatografii gazowej, wynosi 86%. Otrzymany produkt ma postać słomkowo-żółtej klarownej cieczy o charakterystycznym fiołkowym zapachu z nutą cedrową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alfa i beta-jononów z mieszaniny izomerów E i Z pseudojononu, drogą cyklizacji w obecności katalizatora, w środowisku niepolarnych rozpuszczalników organicznych, z n a m i e n n y t y m, że reakcję cyklizacji prowadzi się w obecności katalizatora złożonego z kwasu fosforowego i kwasu octowego, w temperaturze 70–150°C, korzystnie w temperaturze 110°C, w czasie 10–60 minut, po czym po zakończeniu reakcji usuwa się z mieszaniny reakcyjnej katalizator przez adsorpcję na zasadowym tlenku glinowym lub szerokoporowatym żelu krzemionkowym, a następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik i oczyszcza w znany sposób surowy produkt.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na 100 części objętościowych pseudojononów stosuje się 1–8 części objętościowych katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że katalizator przygotowuje się przez zmieszanie 100 części objętościowych 85% kwasu orto-fosforowego z 15–50 częściami objętościowymi bezwodnika kwasu octowego w temperaturze 20–25°C.