

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65154

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 25

Zgłoszono: 24.VII.1968 (P 128 298)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 43/18

Opublikowano: 5. V. 1972

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej w Łodzi

Twórca wynalazku: Bogdan Burczyk

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania eterów alkiloterpenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eterów alkiloterpenowych z nienasyconych węglowodorów terpenowych i alkoholi alifatycznych w obecności katalizatora.

Dotychczas znanych jest kilka metod otrzymywania eterów alkiloterpenowych. W jednej z nich substratem terpenowym są nienasycone węglowodory monoterpeneowe, które poddaje się eteryfikacji za pomocą alkoholi alifatycznych w obecności kwasów nieorganicznych lub organicznych jako katalizatorów.

W innych metodach substratem terpenowym są alkohole monoterpeneowe. Otrzymuje się z nich alkohole sodu i potasu i działa na nie odpowiednimi chlorowcoalkilami, lub też działa się na alkohole dwuazoalkanami w obecności BF_3 jako katalizatora. W obydwu przypadkach uzyskuje się jako produkt końcowy odpowiednie etery alkiloterpenowe. Metody oparte na alkoholach terpenowych jako substratach mają niewielkie znaczenie, ze względu na małą dostępność tych alkoholi. Ponadto istnieją trudności z otrzymaniem alkoholów z wysoką wydajnością, a otrzymywanie eterów za pomocą dwuazoalkanów ogranicza się praktycznie jedynie do eterów metylo-

terpenowych. Znacznie większe znaczenie ma metoda polegająca na reakcji addycji alkoholi do nienasyconych węglowodorów terpenowych w obecności kwasów jako katalizatorów. Wydajność tej reakcji oraz skład uzyskanego produktu zależą głównie od rodzaju

2

i ilości użytego katalizatora, a także od parametrów reakcji, to jest od stosunku ilościowego substratów, temperatury i czasu. W przypadku otrzymywania eterów terpenowych z węglowodorów monoterpeneowych i nienasyconych alkoholi alifatycznych stosuje się takie katalizatory jak H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , BF_3 , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, przy czym stosunek wagowy węglowodoru do alkoholu wynosi jak 1:1, a reakcje prowadzi się pod ciśnieniem normalnym i w zakresie temperatur 30—160°C, zależnym od użytych substratów.

Wydajność reakcji w zależności od reagujących substratów wynosi 6—85%. Natomiast w przypadku syntezy eterów alkiloterpenowych z trycyklenem stosuje się takie katalizatory jak H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, ZnCl_2 , przy czym zakres temperatur wynosi 40—150°C, czas 4—48 godzin, stosunek wagowy substratów od 1:1 do 1:3, a uzyskane wydajności do 75%.

Zazwyczaj duże trudności sprawia dobór takich warunków reakcji, aby uzyskać produkt zawierający jeden określony związek. Trudność ta polega przede wszystkim na znalezieniu odpowiedniego katalizatora spośród kwasów nieorganicznych, organicznych, jak też i kwasów Lewisa. Katalizatory te działają często albo zbyt łagodnie albo zbyt drastycznie, co ujemnie odbija się na wydajności reakcji. W przypadku użycia zbyt silnego katalizatora zachodzą reakcje izomeryzacji, objawiające się wie-

lokierunkowymi zmianami szkieletu węglowodowego, w wyniku czego mieszanina reakcyjna zawiera zazwyczaj — obok ewentualnie nieprzereagowanych substratów i produktów izomeryzacji — kilka, a nawet kilkanaście związków o charakterze eterów.

Wydzielenie z powyższej mieszaniny poszczególnych produktów w stanie czystym za pomocą ogólnie dostępnych metod jest praktycznie niemożliwe. Ponadto silne kwasy powodują — obok ubocznej reakcji izomeryzacji — szereg innych reakcji ubocznych, jak polimeryzacja, rozszczepienie powstałych pierwotnie eterów, a w przypadku użycia substratów optycznie czynnych również reakcje racymizacji. Mogą one także wchodzić w reakcje zarówno z substratami jak i produktami, co stwarza trudności z usunięciem produktów kwaśnych ze środowiska reakcji oraz prowadzi do obniżenia końcowej wydajności. Jeśli chodzi o użycie słabych kwasów jako katalizatorów, to poza wzmiankami, że mogą one być stosowane jako katalizatory reakcji, nie są znane przykłady syntezy eterów alkiloterpenowych przy ich użyciu, z wyjątkiem H_3PO_4 , to jest kwasu średniej mocy.

Celem wynalazku jest opracowanie syntezy eterów alkiloterpenowych z nienasyconych węglowodorów terpenowych i alkoholi alifatycznych, pozwalającej na uzyskanie określonego eteru, dającego się wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej w łatwy sposób.

Cel ten został osiągnięty przez działanie alkoholi alifatycznych na węglowodory monoterpeneowe nienasycone w obecności dwutlenku siarki jako katalizatora reakcji, użytego w postaci gazowej lub roztworu SO_2 w metanolu lub innym alkoholu, w temperaturze wyższej od pokojowej, pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem i w czasie od kilku do kilkunastu godzin zależnym od użytych substratów, a następnie przemycie mieszaniny poreakcyjnej wodnym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu i poddanie zneutralizowanej mieszaniny rozdzielaniu znanymi metodami w celu wydzielenia głównego produktu reakcji, to jest odpowiedniego eteru.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku to otrzymywanie produktu reakcji zawierającego głównie pożądany eter przy ewentualnie niewielkiej liczbie i ilości produktów ubocznych, oraz otrzymywanie produktów niezacemizowanych, to jest o wysokim stopniu czystości optycznej. Dalsze korzyści techniczne to łatwe przygotowanie katalizatora i wprowadzenie go do środowiska reakcji, oraz łatwe usunięcie katalizatora z produktów reakcji, ponieważ SO_2 nie wchodzi w reakcję chemiczną z substratami.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszało i bełkotkę dla doprowadzenia gazowego SO_2 , wprowadza się 68 części wagowych alfa-pinenu ($n_D^{20} = 1,4656$, $d_4^{20} = 0,8584$, $\alpha_D = +32,6^\circ$) i 128 części wagowych alkoholu metylowego, po czym ogrzewa się miesza-

ninę do wrzenia. Następnie przez wrzącą mieszaninę przepuszcza się za pomocą bełkotki gazowy SO_2 w ilości 1—1,5 l/godz., osuszony stężonym kwasem siarkowym H_2SO_4 i jednocześnie uruchamia się mieszało. Reakcję prowadzi się w ciągu 7 godzin w temperaturze wrzenia mieszaniny. Po tym okresie czasu wyłącza się dopływ gazowego SO_2 , a mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i przenosi do rozdzielacza. Następnie dodaje się 100 ml 10-procentowego wodnego roztworu wodorotlenku sodu i wstrząsa zawartość rozdzielacza, a po rozdzieleniu się warstw usuwa się warstwę wodną.

Pozostałą warstwę przemywa się dwa razy 50 ml nasyconego wodnego roztworu $NaCl$ i po oddzieleniu warstwy wodnej suszy się warstwę górną bezwodnym siarczanem sodu Na_2SO_4 . Uzyskany w ten sposób produkt w ilości 63,5 części wagowych zawiera 61% monoeterów. Z produktu tego wydziela się za pomocą destylacji frakcyjnej główny składnik, to jest eter metylo-alfa-terpinyłowy o stałych: $n_D^{20} = 1,4661$, $d_4^{20} = 0,9011$, $\alpha_D = +62,5^\circ$.

Przykład II. Do kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się 27,2 części wagowych kamfenu, 48 części wagowych metanolu oraz 3,7 części wagowych 42% roztworu SO_2 w metanolu i całość ogrzewa się do wrzenia. Po 3,5-godzinnym prowadzeniu reakcji w temperaturze wrzenia mieszaniny, wprowadza się dalszych 3,7 części wagowych 42% roztworu SO_2 w metanolu i ogrzewa mieszaninę przez następnych 3,5 godzin. Po tym okresie czasu mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej, a następnie postępuje się w sposób opisany w przykładzie I. Uzyskany produkt, w ilości 25,4 części wagowych, zawiera 39,6% monoeterów, w tym głównie eter metyloizobornylowy.

Przykład III. Do kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się 27,2 części wagowych limonenu, 24 części wagowe metanolu oraz 24 części wagowe 21% roztworu SO_2 w metanolu i całość ogrzewa się do wrzenia. Reakcję prowadzi się w ciągu 20 godzin w temperaturze wrzenia mieszaniny. Po tym okresie czasu wyłącza się ogrzewanie i mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej, a następnie przerabia się w sposób opisany w przykładzie I. Uzyskany produkt w ilości 26,6 części wagowych, zawiera 58,5% monoeterów, w tym głównie eter metylo-alfa-terpinyłowy.

Przykład IV. Do kolby okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się 136 części wagowych alfa-pinenu, 300 części wagowych alkoholu n-propylowego oraz 20 części wagowych 21% roztworu SO_2 w metanolu i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, prowadząc reakcję w ciągu 10 godzin. Po tym okresie czasu przerywa się ogrzewanie, mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym przerabia się ją w sposób opisany w przykładzie I. Uzyskany materiał, w ilości 149 części wagowych, stanowi mieszaninę węglowodorów terpenowych i eterów n-propylo-terpenowych, w tym głównie eteru n-propylo-alfa-terpinyłowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania eterów alkiloterpenowych z nienasyconych węglowodorów terpenowych i alkoholi alifatycznych w obecności katalizatora w podwyższonej temperaturze i pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że do mieszaniny substratów dodaje się jako katalizatora

dwutlenek siarki w postaci roztworu w metanolu lub w innym alkoholu, lub też przez mieszaninę tę przepuszcza się gazowy dwutlenek siarki i reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, po czym mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się w znany sposób wodnym roztworem wodorotlenku sodu i wydziela się z niej znanyymi sposobami produkt reakcji.