

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

66769

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 07.VI.1969 (P 134 061)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 15.V.1973

Kl. 12o,25

MKP C07c 35/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Instytut Chemii i Techniki  
UKB

**Współtwórcy wynalazku:** Janusz Kulesza, Józef Góra, Kazimiera Kowalska, Zofia Dogielska

**Właściciel patentu:** Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

## Sposób wytwarzania 1-izopulegolu z d-cytronellalu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-izopulegolu z d-cytronellalu lub jego koncentratu, stanowiącego półprodukt do syntezy 1-mentolu.

Znane są sposoby wytwarzania 1-izopulegolu polegające na katalitycznej lub termicznej cyklizacji d-cytronellalu do mieszaniny stereoizomerycznych alkoholi, złożonej z 1-izopulegolu, d-neo-izopulegolu, 1-izo-izopulegolu i d-neoizo-izopulegolu.

Katalityczną cyklizację d-cytronellalu przeprowadza się w obecności żelu krzemionkowego lub sproszkowanej miedzi w temperaturze 130—150°C albo w obecności wodoroków miedzi, niklu, cynku, kobaltu, żelaza, platyny, palladu, rutenu lub ich mieszanin w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze około 200°C. Termiczną zaś cyklizację d-cytronellalu przeprowadza się w temperaturze 180—200°C w ciągu około 30 godzin w atmosferze gazu obojętnego.

Wydajność procesu cyklizacji znanych sposobów oraz zawartość w mieszaninie izomerycznych izopulegoli 1-izopulegolu uzależniona jest od rodzaju użytego katalizatora i warunków prowadzenia procesu. Wydajność ta waha się w granicach 56—67%.

Podstawową wadą znanego sposobu wytwarzania 1-izopulegolu drogą katalitycznej cyklizacji d-cytronellalu jest występowanie dużych ilości ubocznych produktów tworzących się podczas reakcji, które obniżają wydajność procesu i utrudniają wydzielenie czystego 1-izopulegolu. Natomiast wadą

2

procesu termicznej cyklizacji jest konieczność prowadzenia reakcji w wysokiej temperaturze około 200°C, oraz zachowania warunków beztlenowych.

5 Celem wynalazku jest zmniejszenie wad sposobów znanych oraz otrzymanie produktu o wysokiej czystości.

10 Cel ten zgodnie z wynalazkiem osiągnięto w ten sposób, że d-cytronellal ogrzewa się w środowisku węglowodorów aromatycznych takich jak toluen, ksylen, kumen w obecności syntetycznych glinokrzemianów o strukturze sorbentów kapilarnych jako katalizatora, w temperaturze wrzenia mieszaniny, po czym w znany sposób oddziela się w temperaturze poniżej — 60°C wykrystalizowany 1-izopulegol, 15 zaś pozostałe składniki w postaci przesączu stereoizomerycznych izopulegoli poddaje się izomeryzacji do 1-izopulegolu przez ogrzewanie w temperaturze 180—220°C w obecności izopulegolanu sodowego lub potasowego jako katalizatora w atmosferze gazu obojętnego.

20 Stosowany w tym sposobie katalizator nie dezaktywuje się co zezwala na wielokrotne używanie go do reakcji. Cyklizacja d-cytronellalu sposobem według wynalazku zachodzi z wydajnością około 90% i przebiega bardziej stereospecyficznie niż w jakimkolwiek znanym sposobie.

25 W sposobie według wynalazku jedną część wagową d-cytronellalu lub jego koncentratu ogrzewa się w temperaturze wrzenia mieszaniny z 1—3

części węglowodorów aromatycznych takich jak: toluen, ksylen, kumen i inne w obecności 0,01 — 0,2 części wagowych katalizatora, otrzymując mieszaninę o składzie:

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| 1-izopulegolu        | 71 — 72%, |
| d-neo-izopulegolu    | 19 — 22%, |
| 1-izo-izopulegolu    | 6 — 7%,   |
| d-neoizo-izopulegolu | 1 — 2%.   |

Z mieszaniny tej w znany sposób, na drodze wymrażania w temperaturze poniżej — 60°C, wyodrębni się około 50% 1-izopulegolu, zaś przesącz o składzie:

|                      |      |
|----------------------|------|
| 1-izopulegolu        | 45%, |
| d-neo-izopulegolu    | 40%, |
| 1-izo-izopulegolu    | 12%, |
| d-neoizo-izopulegolu | 3%,  |

poddaje się izomeryzacji w temperaturze 180 — 220°C w atmosferze gazu obojętnego w obecności izopulegolenu sodowego, otrzymując mieszaninę izomerycznych alkoholi o składzie:

|                 |      |
|-----------------|------|
| 1-izopulegolu   | 73%, |
| neo-izopulegolu | 23%, |
| izo-izopulegolu | 4%,  |

z której przez ponowne wymrażanie w temperaturze poniżej — 60°C, wyodrębni się 1-izopulegol.

Niżej podany przykład ilustruje sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. 100 g 85% d-cytronellalu ( $n_D^{20} = 1,4495$ ,  $[\alpha]_D^{20} = 4,2^\circ$ ) zmieszano z 200 g ksyleny, po czym dodano 100 g sproszkowanego glinokrzemianowego katalizatora i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 140°C w ciągu 6,5 godziny. Następnie oddzielono katalizator, oddestylowano rozpuszczalnik i pozostałość przedestylowano, odbierając frakcję izopulegolu w temperaturze wrzenia 110 — 114°C przy 35 mm Hg,  $n_D^{20} = 1,4715$  w ilości 744 g czyli 88% w przeliczeniu na 100% cytronellalu. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę stereoizomerycznych izopulegoli rozpuszczono w 750 ml

eteru naftowego i oziębiono do temperatury — 65°C i odwirowano krystaliczny osad 1-izopulegolu w ilości 344 g ( $n_D^{20} = 1,4704$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -20,1^\circ$ ). Z przesączu po oddestylowaniu eteru naftowego otrzymano 395 g mieszaniny stereoizomerycznych izopulegoli ( $n_D^{20} = 1,4731$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +6,4^\circ$ ). Do mieszaniny tej dodano 45 g sodu i ogrzewano przez 10 godzin w temperaturze 185°C. Następnie obniżono temperaturę do 80°C, dodano 1000 ml wody, oddzielono warstwę organiczną, przemyto ją do odczynu obojętnego i przedestylowano otrzymując 350 g produktu o temperaturze wrzenia 111 — 116°C przy 37 mm Hg i ( $n_D^{20} = 1,4630$ ) zawierającego 73% 1-izopulegolu, 23% neo-izopulegolu i 4% izopulegolu. Z produktu tego przez wymrażanie w temperaturze — 65°C otrzymano 150 g chromatograficznie czystego 1-izopulegolu i 195 g mieszaniny stereoizomerycznych izopulegoli.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1-izopulegolu z d-cytronellalu lub jego koncentratu, **znamienny tym**, że d-cytronellal ogrzewa się w środowisku węglowodorów aromatycznych takich jak toluen, ksylen, kumen w temperaturze wrzenia mieszaniny w obecności syntetycznych glinokrzemianów jako katalizatora, przy czym na jedną część wagową d-cytronellalu przypadają trzy części wagowe węglowodoru aromatycznego i 0,01 — 0,2 części wagowych katalizatora, po czym w znany sposób przez wymrażanie oddziela się krystaliczny 1-izopulegol, zaś pozostałe składniki w postaci przesączu stereoizomerycznych izopulegoli poddaje się izomeryzacji do 1-izopulegolu przez ogrzewanie w temperaturze 180 — 220°C w obecności izopulegolenu sodowego lub potasowego w atmosferze gazu obojętnego i ponownie w znany sposób przez wymrażanie oddziela się 1-izopulegol.