

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55376

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 11

Zgłoszono: 10.VI.1966 (P 115 017)

Pierwszeństwo:



MKP C 07 c 69/14

Opublikowano: 25.IV.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Władysław Brud, prof. mgr inż. Włodzimierz Daniewski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania syntetycznego octanu linalilu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania syntetycznego octanu linalilu przy wykorzystaniu metody Normanta, polegającej na otrzymywaniu chlorku winylomagnezowego z chlorku winylu i magnezu w środowisku czterohydrofuranu, a następnie kondensacji chlorku winylomagnezowego z metyloheptenonem. Dotychczas octan linalilu otrzymywano drogą acetylowania linalolu wyodrębnionego z produktu kondensacji przez działanie nań bezwodnikiem octowym w obecności różnego typu katalizatorów. Najczęściej w charakterze katalizatorów stosowane są kwas fosforowy, toluenosulfonowy i pirydyna. Stosowanie katalizatorów kwasowych powoduje częściową izomeryzację linalolu do geraniolu, stąd wytworzony w ten sposób produkt zawiera również octan geranylu.

Stosowanie pirydyny jako katalizatora wymaga długiego czasu reakcji, przy czym jej wydajność nie przekracza 70%. Znana jest również metoda otrzymywania octanu linalilu z linalolu działaniem bezwodnika octowego w obecności soli magnezooorganicznych niskocząsteczkowych związków alifatycznych.

Proces ten przebiega według reakcji:

1. $ROH + EtMgX \rightarrow ROMgX + EtH$
2. $ROMgX + Ac_2O \rightarrow ROAc + AcOMgX$

Wydajność tego procesu nie przekracza jednak 20% ze względu na to, że w tych warunkach utrud-

2

nione jest powstawanie pochodnych magnezooorganicznych linalolu.

Przy produkcji linalolu metodą Normanta w wyniku kondensacji metyloheptenonu z chlorkiem winylomagnezowym otrzymuje się związek:

$(CH_3)_2C = CH_2CH_2CH_2C(CH_3)(OMgCl)CH = CH_2$, który po hydrolizie za pomocą wody daje linalol.

Istotą wynalazku jest wykorzystanie tego produktu przejściowego do otrzymywania octanu linalilu bez potrzeby wyodrębniania linalolu. Proces przeprowadza się w ten sposób, że do roztworu zawierającego produkt kondensacji metyloheptenonu z chlorkiem winylomagnezowym wkrapla się bezwodnik octowy, który reaguje z pochodną magnezową tworząc octan linalilu z wydzielaniem soli magnezowych, które rozpuszczają się w wodzie.

Taki sposób prowadzenia reakcji wyklucza możliwość powstawania octanu geranylu, nie wymaga stosowania żadnych katalizatorów ani długich operacji, przy czym jego wydajność w stosunku do linalolu, który może być otrzymany z pochodnej magnezowej wynosi prawie 100%.

Przykład. Do produktu kondensacji 126 g metyloheptenonu z 85,5 g chlorku winylomagnezowego w 500 ml czterohydrofuranu wkrapla się w temperaturze 0–5°C 112 g bezwodnika octowego, a następnie miesza przez 1 godzinę. Otrzymaną mieszaninę zadaje się około 250 ml wody w temperaturze około 15°C, miesza 1 godzinę i oddziela warstwę organiczną. Warstwę wodną ekstrahuje

się za pomocą 50 g toluenu, który dołącza się do warstwy organicznej. Następnie przemywa się połączone ekstrakty roztworem Na_2CO_3 aż do wymycia bezwodnika, po czym po wysuszeniu bezwodnym K_2CO_3 , oddestylowaniu czterohydrofuranu i toluenu pod normalnym ciśnieniem, destyluje się octan linalilu w temperaturze $97-99^\circ\text{C}/14\text{ mm Hg}$. Uzyskuje się 160 g octanu linalilu, co stanowi około 90% wydajności w stosunku do użytego metyloheptenonu.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób otrzymywania syntetycznego octanu linalilu **znamienny tym**, że na otrzymany w znany sposób produkt kondensacji metyloheptenonu z 5 chlorkiem winylomagnezowym w środowisku czterohydrofuranu działa się bezpośrednio bezwodnikiem kwasu octowego a następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się wodą, po czym po oddzieleniu warstwy organicznej wyodrębnia się z niej 10 octan linalilu znanymi metodami.