



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.III.1964 (P 104 037)

Pierwszeństwo:

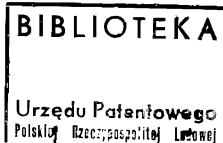
Opublikowano: 30.IX.1965

Kl. 23 a, 6

MKP ~~611~~

C 07c 33/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Janusz Kulesza, mgr inż. Zofia Dogielska

Właściciel patentu: Warszawska Fabryka Syntetyków Zapachowych,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 2,6-dwumetylookten-1-olu-7 i 2,6-dwumetylookten-2-olu-7

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,6-dwumetylookten-1-olu-7 i 2,6-dwumetylookten-2-olu-7 związków o przyjemnym różanolinolowym zapachu, stosowanych w przemyśle perfumeryjnym.

Jak wiadomo 2,6-dwumetylookten-1-ol-7 i 2,6-dwumetylookten-2-ol-7 otrzymuje się z alfa pinenu przez pirolizę do alloocymenu, utlenianie alloocymenu do polinadtlenku alloocymenu, termiczną depolimeryzację polinadtlenku alloocymenu do dwuepitlenku alloocymenu, który poddaje się katalitycznej redukcji do 2,6-dwumetylooktandiolu-2,7 a ten ostatni przez dehydratację na drodze ogrzewania z wodą w obecności katalizatorów przeprowadza się w mieszaninę alfa i beta 2,6-dwumetylookten-1-olu-7 i 2,6-dwumetylookten-2-olu-7.

Według znanych metod powyższe reakcje przebiegają z małą wydajnością, wymagają trudnego technologicznie wyodrębniania poszczególnych produktów pośrednich i stosowania skomplikowanych urządzeń, co sprawia, że otrzymany produkt jest drogi.

Dotychczas utlenianie alloocymenu do poliepitlenku alloocymenu przeprowadzano pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem po wyodrębnieniu alloocymenu z mieszaniny otrzymanej w wyniku pirolizy alfa pinenu, która składa się z alloocymenu, dwupentenu, alfa- i beta-pironenów oraz nieprzereagowanego alfa-pinenu.

2

Stwierdzono, że poliepitlenek alloocymenu z dużą wydajnością można otrzymać przez utlenianie bezpośrednio mieszaniny otrzymanej w wyniku pirolizy alfa pinenu w warunkach podobnych do tych, jakie stosuje się dla czystego alloocymenu przy czym w celu skrócenia czasu utleniania można stosować związki inicjujące katalitycznie tę reakcję, jak np. nadtlenuk benzoilu, różne hydroksynadtlenki (np. hydroksynadtlenek pinenu, dwupentenu, fellandrenu) lub uprzednio wytworzony poliepitlenek alloocymenu w ilości około 0,2%.

Według znanych metod depolimeryzację poliepitlenku alloocymenu przeprowadza się w temperaturze pokojowej (wydajność tego procesu wynosi około 50%, czas trwania 3—8 dni), względnie w temperaturze podwyższonej do 170°C (wydajność procesu wynosi około 60%), przy czym reakcja przebiega gwałtownie, stwarzając niebezpieczeństwo eksplozji. Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć jeśli depolimeryzację prowadzi się w obecności rozpuszczalnika niepolarnego na przykład benzenu, toluenu lub ksylenu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Wydajność reakcji wynosi około 75%.

Po przeprowadzeniu depolimeryzacji poliepitlenku alloocymenu dalsze operacje technologiczne przeprowadza się według znanych metod.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej przykłady.

Przykład I. W autoklawie umieszcza się 136 g alloocymenu rozpuszczonego w 300 g toluenu i 0,2% poliepitlenku alloocymenu (w stosunku wagowym do alloocymenu).

Autoklaw napełnia się tlenem do ciśnienia około 70 atm. i włącza mieszanie. Po upływie 15—18 godzin zawartość autoklawu przenosi się do reaktora zaopatrzonego w sprawną chłodnicę zwrotną. Zawartość reaktora podgrzewa się do około 70°C.

Zapoczątkowana w ten sposób reakcja depolimeryzacji przebiega dalej samorzutnie, przy czym mieszanina ogrzewa się do około 112°C pozostając w stanie lekkiego wrzenia.

Po zakończeniu reakcji mieszaninę rozdestylowuje się, uzyskując dwuepitlenek alloocymenu z wydajnością około 75%.

Przykład II. 400 g pirolizatu otrzymanego na drodze pirolizy alfa pinenu załadowuje się do autoklawu i dodaje 0,8 g nadtlenu benzoilu. Autoklaw napełnia się tlenem do ciśnienia 70 atmosfer i włącza mieszanie. Po 16 godzinach zawartość autoklawu przenosi się do reaktora, dodaje 300 g toluenu i ogrzewa do temperatury 40°C.

Zapoczątkowana w ten sposób reakcja depolimeryzacji przebiega dalej samorzutnie przy lekkim wrzeniu. Po zakończeniu depolimeryzacji mieszaninę poreakcyjną rozdestylowuje się, otrzymu-

jąc 120 g dwuepitlenku alloocymenu, który przeprowadza się w 2,6-dwumetylookten-1-ol-7 i 2,6-dwumetylookten-2-ol-7 znanymi sposobami.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2,6-dwumetylookten-1-olu-7 i 2,6-dwumetylookten-2-olu-7 na drodze pirolizy alfa pinenu do alloocymenu przez następne utlenienie powietrzem alloocymenu do poliepitlenku alloocymenu pod ciśnieniem normalnym lub podwyższonym, termiczną depolimeryzację poliepitlenku do dwuepitlenku alloocymenu, jego katalityczną redukcję do 2,6-dwumetylooktandiolu-2,7 i w końcu dehydratację tego produktu na drodze ogrzewania z wodą w obecności katalizatorów, **znamienny tym, że** utlenianiu poddaje się mieszaninę uzyskaną w wyniku pirolizy alfa pinenu, zawierającą obok alloocymenu jeszcze inne produkty rozkładu alfa pinenu, przy czym reakcję prowadzi się korzystnie w obecności związków inicjujących utlenianie jak np. nadtlenu benzoilu, hydroksynadtlenków pinenu, dwupentenu, fellandrenu lub uprzednio wytworzonego poliepitlenku alloocymenu w ilości około 0,2%, po czym poliepitlenek poddaje się depolimeryzacji w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika organicznego np. benzenu, toluenu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i postępuje dalej w znany sposób.

Dokonano jednej poprawki

