



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009129301/04, 29.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.07.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.07.2009

(45) Опубликовано: 27.04.2011 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. Труды, выпуск VIII, под ред. канд. хим. наук С.А.Войткевича и др. М.: Пищевая промышленность, 1968, стр.142-185. Салахутдинов Н.Ф. Новые каталитические превращения растительных терпеноидов. Российский химический журнал, 2004, том XLVIII, №3, стр.54-61. Чукичева И.Ю. и др. Природные и (см. прод.)**

Адрес для переписки:

167982, Республика Коми, г.Сыктывкар,
ГСП-2, ул. Первомайская, 48, Учреждение
Российской академии наук Институт химии
КНЦ УрО РАН, патентно-лицензионный
отдел

(72) Автор(ы):

Кучин Александр Васильевич (RU),
Чукичева Ирина Юрьевна (RU),
Федорова Ирина Витальевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Институт химии Коми научного центра
Уральского отделения РАН (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОКАМФИЛФЕНОЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения изокамфилфенолов, которые широко используются в различных отраслях промышленности в качестве антиоксидантов и стабилизаторов. Способ заключается в алкилировании одноатомных фенолов камфеном в качестве терпена при нагревании

до температуры не ниже 100°C. При этом в качестве катализатора процесса выбирают монтмориллонит KSF в количестве 50-200 мас.% к массе исходного фенола, молярное соотношение фенола к камфену 1÷1-2 соответственно. Способ позволяет повысить селективность процесса и увеличить выход изокамфилфенолов. 1 табл.

(56) (продолжение):

синтетические терпенофенолы. Российский химический журнал, 2004, том XLVIII, №3, стр.21-38. JP 3169832 A, 23.07.1991. US 4081425 A, 28.03.1978.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 39/17 (2006.01)
C07C 37/14 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009129301/04, 29.07.2009**

(24) Effective date for property rights:
29.07.2009

Priority:

(22) Date of filing: **29.07.2009**

(45) Date of publication: **27.04.2011 Bull. 12**

Mail address:

**167982, Respublika Komi, g.Syktyvkar, GSP-2, ul.
Pervomajskaja, 48, Uchrezhdenie Rossijskoj
akademii nauk Institut khimii KNTs UrO RAN,
patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kuchin Aleksandr Vasil'evich (RU),
Chukicheva Irina Jur'evna (RU),
Fedorova Irina Vital'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
khimii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo
otdelenija RAN (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING ISOCAMPHYLPHENOLS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing isocamphylphenols which are widely used in different industries as antioxidants and stabilisers. The method involves alkylation of monohydric phenols with camphene as terpene while heating to temperature not lower than 100°C. The

catalyst of the process is montmorillonite KSF which is taken in amount of 50-200% of the weight of the initial phenol. The molar ratio of phenol to camphene is equal to 1:1-2.

EFFECT: method increases selectivity of the process and increases output of isocamphylphenols.

1 tbl, 4 ex

RU 2 417 214 C1

RU 2 417 214 C1

Изобретение относится к области получения терпенофенолов, которые широко используются в различных отраслях промышленности в качестве антиоксидантов, а также как исходные компоненты в синтезе поверхностно-активных и душистых веществ.

5 Известен способ взаимодействия бензола с камфеном при молярном соотношении 1:1 [Титова Т.Ф., Фоменко В.В., Корчагина Д.В., Салахутдинов Н.Ф., Ионе К.Г., Бархаш В.А., Журнал органической химии, 1997 г., т.33, №.5, с.731-741]. Алкилирование ведут при комнатной температуре в течение 1 часа в присутствии
10 катализатора - цеолита H β (прокаленного). В результате образуется 2,2,3-экзо-триметил-5-экзо-фенилбицикло[2.2.1]гептан с выходом 56%.

Известен способ взаимодействия камфена с гваяколом [патент US №5,874,648, опубл. 23.02.1999] в присутствии кислотного катализатора (такого как, трехфтористый бром и уксусная кислота). Однако авторы в патенте не дают описания условий
15 реакции и количественный состав продуктов алкилирования.

Известен способ получения моноизокамфилфенола [Фоменко В.В., Корчагина Д.В., Салахутдинов Н.Ф., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В., Ионе К.Г., Бархаш В.А., Журнал органической химии, 2000 г., т.36, №. 4, с.564-576] путем алкилирования о-
20 крезола, 2,3-диметилфенола, 2,6-диметилфенола и 3,5-диметилфенола камфеном в присутствии хлористого метилена при комнатной температуре в течение 5 ч, 8 ч, 5 ч, 10 ч соответственно. Недостатком данного изобретения является образование моноизокамфилфенолов в качестве побочных продуктов в минимальных количествах (3-10%).

25 Известен способ получения моноалкилированных фенолов [Хейфиц Л.А., Аульченко И.С. Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. М., 1968 г., с.142-185], выбранный нами за прототип, при кипячении фенола и камфена (мольное соотношение 2:1) в присутствии 35%-ного раствора трехфтористого бора в уксусной
30 кислоте в течение 4 ч при 100°C. Суммарный выход терпенофенолов с изокамфилфильным строением терпенового заместителя - 54%, выход 2-изокамфилфенола и 4-изокамфилфенола составляет 32% и 22% соответственно. При кипячении пара-крезола с камфеном (мольное соотношение 2:1) в присутствии 35%-ного раствора трехфтористого бора в уксусной кислоте в течение 4 ч при 100°C выход 2-
35 изокамфилфенола составляет 28% соответственно.

Задачей настоящего изобретения является повышение селективности процесса и увеличение выхода изокамфилфенолов.

40 Предлагаемое изобретение позволяет проводить алкилирование фенолов, используя в качестве катализатора монтмориллонит KSF, кроме того, позволяет довести конверсию фенола до 98-100% с выходом изокамфилфенолов 70-95%. В этом и состоит технический результат.

Технический результат достигается тем, что способ получения изокамфилфенолов, включающий алкилирование одноатомных фенолов камфеном в качестве терпена при
45 нагревании до температуры не ниже 100°C, согласно изобретению в качестве катализатора выбирают монтмориллонит KSF в количестве 50-200 мас.% к массе исходного фенола, молярное соотношение фенола к камфену 1÷1-2 соответственно.

Способ осуществляется следующим образом.

50 Способ получения терпенофенолов включает алкилирование одноатомных фенолов камфеном в качестве терпена при нагревании. Молярное соотношение фенола и камфена 1:1 и 1:2. Монтмориллонит KSF выбирают в количестве 50-200 мас.% к массе исходного фенола и камфена. Алкилирование фенолов камфеном ведут

в присутствии монтмориллонита KSF при температуре реакционной среды 100°C, что позволяет избежать образование побочных продуктов и увеличить выход изокамфилфенолов 70-100% (в прототипе 54%).

Способ поясняется следующими примерами.

5 Пример 1. В двугорлой колбе на 100 мл, снабженной термометром и обратным холодильником, нагревают 1 г п-крезола и 1,26 г камфена (молярное соотношение п-крезол:камфен 1:1). Реакцию ведут, поддерживая температуру 100°C, до полной конверсии по фенолу (контроль по ГЖХ). По окончании реакции реакционную смесь
10 охлаждают, разбавляют диэтиловым эфиром, отфильтровывают от катализатора и упаривают растворитель. Обработанная таким образом реакционная смесь содержит 100 мас.% моноалкилированных фенолов.

Экспериментальные данные примеров 2-4 приведены в таблице.

15 Пример 2. Процесс ведут аналогично примеру 1 при соотношении п-крезол:камфен 1:2.

Пример 3. Алкилирование фенола камфеном ведут аналогично примеру 1 при соотношении фенол:камфен 1:1.

20 Пример 4. Алкилирование орто-крезола ведут аналогично примеру 1 при соотношении исходных компонентов 1:1.

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Sorbfil UV-254 (элюент - гексан:диэтиловый эфир 3:1), а также методом ГЖХ с использованием хроматографа «Кристалл 2000», капиллярная колонка HP-5MS, 60 m, 0.251 mm, температурный режим 100-240°C, нагрев 6°/мин, газ-носитель - аргон. ИК-спектры записывали на приборе Specord M-80 в тонком слое на
25 пластинках KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре «Bruker AM-300» (300 и 75 МГц соответственно), внутренний стандарт хлороформ, растворитель CDCl₃.

Таблица

№ пр.	Исходный фенол	Молярное отношение фенол:камфен	Катализатор	Температура, °C	Конверсия, %	Содержание изокамфилфенолов, %	Препаративный выход орто-изокамфилфенола, %
1.	п-крезол	1:1	KSF	100	100	95	95
2.	п-крезол	1:2	KSF	100	100	70	44
3.	фенол	1:1	KSF	100	100	100	39
4.	о-крезол	1:1	KSF	100	100	61	16

Формула изобретения

40 Способ получения изокамфилфенолов, включающий алкилирование одноатомных фенолов камфеном в качестве терпена при нагревании до температуры не ниже 100°C, отличающийся тем, что в качестве катализатора выбирают монтмориллонит KSF в количестве 50-200% к массе исходного фенола, молярное соотношение фенола и камфена 1÷1-2 соответственно.