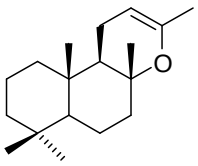
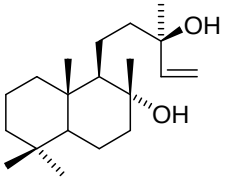
Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a sclareoloxidului (1) – compus utilizat în calitate de ingredient al diferitor compoziţii de aromatizare, precum şi ca intermediar în sinteza altor produse odorante valoroase cu structură terpenică.

Interesul faţă de sclareoloxid este cauzat de proprietăţile lui olfactive, care se manifestă prin miros cu notă fină de ambră. Datorită acestor proprietăţi sclareoloxidul este utilizat în calitate de ingredient în diferite compoziţii de aromatizare [1, 2], precum şi ca intermediar în sinteza altor odorante cu structură terpenică [3].



1



2

Producerea industrială a acestui compus se bazează pe o strategie de degradare oxidativă a catenei laterale a sclareolului (2), care este un compus terpenic cu schelet labdanic izolat din salvie tamâioasă (Salvia Sclarea L.) în procesul de producere a uleiului eteric respectiv. Sânt cunoscute mai multe procedee unde în calitate de oxidant au fost utilizaţi diferiţi reagenţi: permanganatul de potasiu [4], săruri ale acidului hipocloros în prezenţa sărurilor de ruteniu [5], ozonul [6]. Din şirul acestora permanganatul de potasiu şi sărurile de ruteniu reprezintă reagenţi costisitori, utilizarea cărora presupune un exces mare faţă de substrat, ceea ce majorează preţul produsului. În acelaşi timp procedurile de preparare presupun generarea de reziduuri, neutralizarea cărora la fel include etape adiţionale. Mai avantajoasă este utilizarea ozonului în calitate de oxidant, deoarece procesul de oxidare este mai simplu şi se generează cantităţi mai mici de produse secundare.

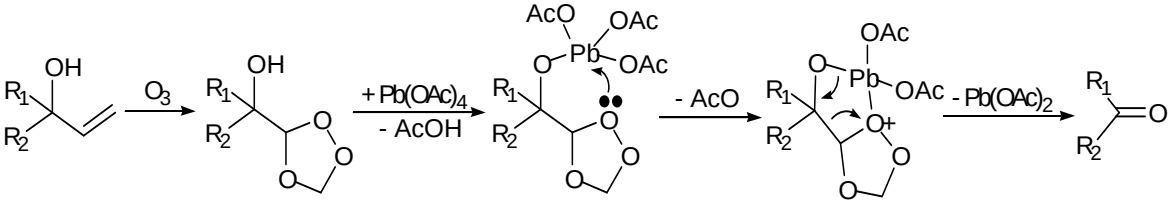
Conform celei mai apropiate soluţii, sclareolul este ozonizat într-un solvent organic şi după iniţierea procesului la amestecul reactant este adăugată o soluţie apoasă de bază anorganică pentru a menţine mediul reacţiei la valori bazice ale pH (pH 8…13) [6]. Procesul decurge într-un sistem bifazic, iar pentru dizolvarea bazei anorganice se propune utilizarea amestecurilor de apă cu alţi cosolvenţi, în particular cu tetrahidrofuranul. Procedura descrisă este relativ simplă, însă are unele neajunsuri. În primul rând adăugarea bazei trebuie efectuată în mod controlat (prin picurare), pentru a menţine valorile pH în limitele necesare. Aceasta cere eforturi suplimentare din punct de vedere tehnologic. De asemenea utilizarea amestecurilor de mai mulţi solvenţi organici (diclormetan, metanol, tetrahidrofuran şi apă) face reciclarea lor mai problematică. Însă cel mai important aspect ce limitează valoarea procedurii descrise îl reprezintă faptul că la decurgerea reacţiei în condiţii eterogene (faza apoasă şi organică) este limitat accesul apei în faza organică. Aceasta diminuează esenţial procesul de reducere a compuşilor de natură peroxidică care se formează în timpul ozonizării. Prezenţa peroxizilor în amestecul de produşi de reacţie, chiar în cantităţi mici, reprezintă un pericol de explozie, ce în condiţiile industriale este un hazard relevant.

Problema tehnică rezolvată de invenţia revendicată constă în elaborarea unui procedeu care elimină pericolul de explozie a amestecului reactant, necesitatea controlului asupra mediului reacţiei, face posibilă o reciclare eficientă a solventului şi o izolare facilă a produsului cu un randament cantitativ.

Procedeul de obţinere a sclareoloxidului (1) include, conform invenţiei, ozonizarea sclareolului în prezenţa apei şi a unui cooxidant în condiţii omogene. Noutatea procedeului este determinată de utilizarea diacetatului de plumb în calitate de cooxidant, în cantităţi catalitice (0,01 ...0,2 moli-echiv.), care are ca scop mărirea vitezei reacţiei de scindare a catenei laterale în substratul iniţial (2).

În literatură sunt cunoscute astfel de strategii de ozonizare, un exemplu recent fiind utilizarea tetraacetatului de plumb (TAP) în cantităţi suprastoichiometrice [7]. Efectul TAP se rezumă la scindarea legăturii C-C conform mecanismului clasic de scindare a compuşilor α,β-dioxigenaţi (schema 1):

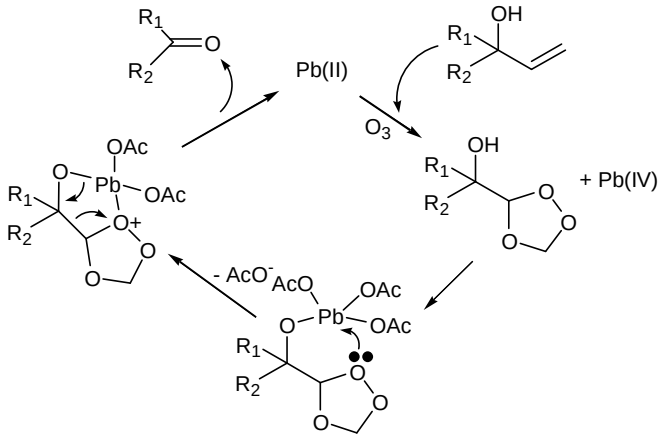
Schema 1



Această etapă în ozonizarea sclareolului decurge cu cea mai mică viteză şi limitează eficienţa întregului proces. Însă utilizarea TAP în scopul accelerării scindării legăturii C-C nu este avantajoasă, mai ales în cantităţi suprastoichiometrice. TAP este un compus nestabil, uşor hidrolizabil, foarte toxic şi utilizarea lui în context industrial reprezintă o serie de dezavantaje, inclusiv legate de impactul asupra mediului ambiant. De aceea în prezenta invenţie se propune utilizarea diacetatului de plumb în cantităţi catalitice, ceea ce este suficient pentru a accelera procesul de scindare a legăturii C-C în sclareol şi a obţine randamente excelente ale sclareoloxidului.

Cu toate că diacetatul de plumb nu are abilitatea de a scinda compuşii α,β-dioxigenaţi, în condiţiile reacţiei de ozonizare are loc oxidarea plumbului bivalent în tetravalent sub influenţa ozonului, ceea ce permite de a construi un ciclu catalitic, mărind astfel în mod drastic eficienţa ozonizării (schema 2).

Schema 2



Deoarece diacetatul de plumb are o solubilitate limitată în solvenţi organici, în calitate de solvent se propune utilizarea amestecului de acetonă cu apă. Utilizarea acestei combinaţii este avantajoasă din mai multe privinţe. Este cunoscut din datele din literatură că apa poate juca rolul de distrugător eficient al speciilor peroxidice obţinute în procesul de ozonizare [8]. Acetona, la rândul ei, este miscibilă cu apa şi permite de a efectua reacţia în condiţii de cataliză omogenă în prezenţa catalizatorilor anorganici. Posibilitatea de a elimina uşor acetona după reacţie prin distilare la presiune redusă face posibilă o reciclare eficientă a solventului şi o izolare facilă a produsului.

Astfel, procesul de preparare a sclareoloxidului este extrem de simplu şi presupune un numar minim de operaţii: dizolvarea sclareolului în acetonă, la care se adaugă soluţie apoasă de diacetat de plumb în cantităţi catalitice, urmată de ozonizare în intervalul de temperaturi de la -20 până la +15°C, preferabil la 0°C, distilarea acetonei şi extracţia produsului crud cu un solvent organic, cum ar fi toluenul, acetatul de etil, metoxietanul, eterul de petrol, cloroformul, preferabil eterul de petrol. Compuşii plumbului rezultaţi în urma reacţiei pot fi uşor izolaţi din faza apoasă şi reciclaţi, fără daune mediului ambiant.

Exemplu de realizare a invenţiei

Sclareolul (1) (5 g, 16 mmol) a fost dizolvat în 70 ml acetonă, la care s-a adăugat soluţia diacetatului de plumb trihidrat (0,6 g, 1,6 mmol) în 30 mL apă. Prin amestecul reactant astfel obţinut, termostatat la 0°C, a fost barbotat un amestec de oxigen cu ozon până când nu s-a mai depistat sclareolul iniţial (control cromatografic în strat subţire de silicagel). Surplusul de ozon a fost eliminat prin barbotarea azotului timp de 3 minute. După distilarea acetonei din amestecul reactant la presiune redusă şi o temperatură a băii de +40°C, reziduul se extrage cu eter de petrol (3 x 50 mL). Fracţia eterică unită se spală cu soluţie saturată de sare până la mediu neutru (2 x 10 mL), apoi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După distilarea solventului la presiune redusă s- obţinut sclareoloxidul crud (4,2 g), identificat prin metoda GC-MS cu o puritate de 98%.