

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 078 904 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(21) Anmeldenummer: **00116278.3**

(22) Anmeldetag: **09.08.2000**

(51) Int. Cl.⁷: **C07B 63/00**, C11B 9/00,
C07C 29/82, C07C 33/03,
C07C 45/84, C07C 47/228,
C07D 307/92

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **20.08.1999 DE 19939543**

(71) Anmelder: **HAARMANN & REIMER GMBH
37601 Holzminden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kuhn, Walter, Dr.
37603 Holzminden (DE)**

• **Thielmann, Thomas, Dr.
37603 Holzminden (DE)**
• **Schmidt, Carsten
37627 Lenne (DE)**

(74) Vertreter:
**Mann, Volker, Dr. et al
Bayer AG
Konzernzentrale RP
Patente und Lizenzen
D-51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Verfahren zur schonenden Entfernung von Lösungsmittelresten aus Riech-und/oder Aromastoffen**

(57) Die Reinigung von organischen Reaktionsprodukten, die aromatische Lösungsmittelreste enthalten, kann durch Zusatz eines Esters mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Reaktionsprodukt und Lösungsmittelrest und nachfolgender Destillation erfolgen.

EP 1 078 904 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schonenden Entfernung von Lösungsmittelresten, im besonderen Toluol und/oder Benzol, aus organischen Reaktionsprodukten wie Riech- und/oder Aromastoffen.

[0002] Für die Entfernung von Lösungsmittelresten, wie Benzol- oder Toluolspuren, aus organischen Reaktionsprodukten, wie Riech- und/oder Aromastoffen, wird bevorzugt Wasser eingesetzt, welches mit den Lösungsmitteln ein Azeotrop bildet und diese aus dem Riech- bzw. Aromastoff herausschleppt (A. Hahn, Betriebs- und verfahrenstechnische Grundoperationen, VCH-Verlag, Weinheim, 1990, S. 233). Bei wasser- oder thermisch empfindlichen Stoffen kann dieses Verfahren jedoch nicht angewendet werden, da eine Zersetzung des Stoffes und bei Riech- und/oder Aromastoffen eine Verschlechterung der sensorischen Eigenschaften eintreten kann.

[0003] Es wurde ein Verfahren zur Reinigung von organischen Reaktionsprodukten, die aromatische Lösungsmittelreste enthalten, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass dem Reaktionsprodukt ein Ester oder Estergemisch mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes des Reaktionsproduktes und des Lösungsmittelrestes zugesetzt und danach abdestilliert wird, wobei die Reaktionsprodukte einen Siedepunkt im Bereich von 150 bis 400°C, die Lösungsmittelreste einen Siedepunkt im Bereich von 80 bis 120°C und die Ester einen Siedepunkt im Bereich von 50 bis 80°C aufweisen.

[0004] Es ist überraschend, dass Ethylacetat (Siedepunkt: 77°C) und/oder Methylacetat (Siedepunkt: 57°C), welche mit Toluol (Siedepunkt: 111°C) oder Benzol (Siedepunkt: 80°C) bekannterweise keine Azeotrope bilden (Azeotropic Data III, L. Horsley, American Chemical Society, Washington D.C. 1973), trotzdem zur Entfernung von Toluol- bzw. Benzolspuren aus Riech- oder Aromastoffen eingesetzt werden können.

[0005] Das erfindungsgemäße Verfahren kann breit angewandt werden. Es empfiehlt sich besonders zur Entfernung von Lösungsmittelresten bei wasser- oder thermisch empfindlichen Stoffen. Insbesondere bevorzugt wird es zur Entfernung von Lösungsmittelresten aus Riech- und/oder Aromastoffen verwendet.

[0006] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Reaktionsprodukte mit einem Siedepunkt im Bereich von 150 bis 400°C, Lösungsmittelreste mit einem Siedepunkt im Bereich von 80 bis 120°C und Ester mit einem Siedepunkt im Bereich von 50 bis 80°C eingesetzt.

[0007] Bevorzugte organische Reaktionsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise: Alkohole, Aldehyde, Ester, Ketone, Lactone, Acetale, Ketale, Ether, Nitrile.

[0008] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden in der Regel organische Lösungsmittelreste,

wie Benzol- und Toluolreste, aus den organischen Reaktionsprodukten entfernt.

[0009] Im allgemeinen sind die Lösungsmittelreste in Anteilen von 10000 bis 50 ppm, bevorzugt von 1000 bis 100 ppm, bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorhanden.

[0010] Ester für das erfindungsgemäße Verfahren sind im besonderen Ester der Niederalkohole (C_1 bis C_6) und Niederalkylcarbonsäuren (C_1 bis C_6). Insbesondere bevorzugt ist Methylacetat und Ethylacetat.

[0011] Die Ester können sowohl als Einzelverbindungen als auch im Gemisch eingesetzt werden.

[0012] Die Auswahl des Esters erfolgt nach dem Trennproblem. Der Ester bzw. das Gemisch wird so ausgewählt, dass sein Siedepunkt unterhalb der Siedepunkte vom Reaktionsprodukt und Lösungsmittelrest liegt.

[0013] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Mehrstoffgemische mit niedrigen Siedepunkten getrennt werden.

[0014] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden 0,1-200 Gew.%, bevorzugt 10 Gew.-% des Esters dem lösungsmittelhaltigen organischen Reaktionsprodukt zugesetzt und anschließend wieder abdestilliert. Bei diesem Destillationsvorgang werden die Lösungsmittelreste aus dem Sumpfprodukt entfernt.

[0015] Bei der destillativen Trennung sind Rektifikationskolonnen erforderlich.

[0016] In US 5458741 wird die extraktive Destillation zur Trennung Benzol von Cyclohexen oder Cyclohexan-Gemischen beschrieben. Es werden 30 verschiedene Verbindungen beschrieben, die für diese extraktive Destillation geeignet sind; das sind Dimethylsulfoxid, Dimethoxymethan, Methoxypropanol, Furfuraldehyd, Phenole und Ester wie Ethylacetat. Bei dieser Reinigung ist eine Rektifikationskolonne erforderlich, wobei im Kopf Benzol und im Sumpf ein Gemisch aus Ethylacetat-Cyclohexan erhalten werden. Im Gegensatz hierzu werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft Benzol und Toluol im Spurenbereich abgetrennt.

[0017] Die Verwendung der Ester Ethylacetat und/oder Methylacetat bietet folgende Vorteile bei der Reinigung von Riech- und/oder Aromastoffen:

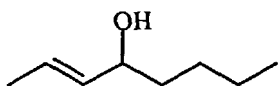
1. Ethylacetat und/oder Methylacetat verhalten sich gegenüber Riech- bzw. Aromastoffkomponenten in der Regel inert, so dass eine chemische und sensorische Beeinträchtigung nicht stattfindet.
2. Ethylacetat und/oder Methylacetat sind naturidentisch, so dass etwaig verbleibende Restspuren auch in Aromastoffen unbedenklich sind.
3. Ethylacetat und/oder Methylacetat besitzen niedrige Siedepunkte, so dass eine hohe thermische Belastung des Produktes bei dem Reinigungsprozeß vermieden wird.

4. Die Entfernung der Lösungsmittelreste (Benzol, Toluol) kann in einfachen Apparaturen durchgeführt werden. Rektifikationskolonnen sind nicht erforderlich.

Beispiele:

Beispiel 1

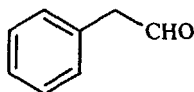
[0018] Reinigung von Octenol-4-trans-2



4794 g Octenol-4-trans-2
(Reinheit 98 %; Toluol-Gehalt: 300 ppm)
und 600 g Ethylacetat wurden vorgelegt.
Unter anziehendem Vakuum von 1013 bis 10 mbar wurden bei T_{Sumpf} : 85-87°C und T_{Kopf} : 50-65°C insgesamt 619 g Ethylacetat abdestilliert.
Anschließend wurden erneut 600 g Ethylacetat zugesetzt und analog abdestilliert. Das im Sumpf verbliebene Produkt Octenol-4-trans-2 enthielt < 1 ppm Toluol.

Beispiel 2

[0019] Reinigung von Phenylacetaldehyd

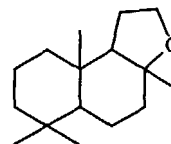


895 g Phenylacetaldehyd roh
(GC-Reinheit 90 %; Benzol-Gehalt: 100 ppm)
und 40 g Ethylacetat wurden vorgelegt.
Unter anziehendem Vakuum von 1013 bis 10 mbar wurden bei T_{Sumpf} : 70-100°C und T_{Kopf} : 76-80°C insgesamt 75 g Ethylacetat-Leichtsieder-Gemisch abdestilliert.
Das im Sumpf verbliebene Produkt enthielt <10 ppm Benzol.

Beispiel 3

[0020] Reinigung von 8 α , 12-Oxido- 13,14,15,16-tetranorlabdan

5



10 600 g 8 α , 12-Oxido- 13,14,15,16-tetranorlabdan
(Reinheit 68 %; Toluol-Gehalt: 800 ppm)
und 60 g Ethylacetat wurden vorgelegt.
Unter anziehendem Vakuum von 1013 bis 1 mbar wurden bei T_{Sumpf} : 85-95°C und T_{Kopf} : 50°C insgesamt 60 g Ethylacetat abdestilliert.
15 Anschließend wurde der Ansatz noch 1 h bei 80°C und 1 mbar gerührt.
Das im Sumpf verbliebene Produkt 8 α , 12-Oxido- 13,14,15,16-tetranorlabdan enthielt 15 ppm Toluol.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von organischen Reaktionsprodukten, die aromatische Lösungsmittelreste enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsprodukt ein Ester oder Estergemisch mit einem Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes des Reaktionsproduktes und des Lösungsmittelrestes zugesetzt und danach abdestilliert wird, wobei die Reaktionsprodukte einen Siedepunkt im Bereich von 150 bis 400°C, die Lösungsmittelreste einen Siedepunkt im Bereich von 80 bis 120°C und die Ester einen Siedepunkt im Bereich von 50 bis 80°C aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester in einer Menge von 0,1 bis 200 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsprodukt eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsprodukte Riech- und/oder Aromastoffe sind.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Ester Ethylacetat und/oder Methylacetat eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Octenol-4-trans-2 von aromatischen Lösungsmittelresten gereinigt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Phenylacetaldehyd von aromatischen Lösungsmittelresten gereinigt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass 8 α , 12-Oxido- 13,14,15,16-

tetranorlabdan von aromatischen Lösungsmittelresten gereinigt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 6278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
D,A	US 5 458 741 A (L. BERG) 17. Oktober 1995 (1995-10-17) * das ganze Dokument *	1	C07B63/00 C11B9/00 C07C29/82 C07C33/03
A	US 5 405 505 A (L. BERG) * das ganze Dokument *	1	C07C45/84 C07C47/228 C07D307/92
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9844 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E15, AN 1998-515081 XP002156108 & JP 10 226655 A (MITSUBISHI CHEM), 25. August 1998 (1998-08-25) * Zusammenfassung *	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8421 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1984-131246 XP002156109 & JP 59 067244 A (NIPPON KAYAKU) * Zusammenfassung *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 1, 2. Juli 1990 (1990-07-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 6187q, L. PUNCOCHAR: "Process for preparing hydrochloride of 11-(3-dimethylaminopropylidene)-6,11-dihydro- dibenzo[b,e]thiepin" Seite 601; Spalte 1; XP002156107 * Zusammenfassung * & CS 253 664 A	1	C07B C11B C07C C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21. Dezember 2000	Wright, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 6278

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5458741	A	17-10-1995	KEINE		
US 5405505	A	11-04-1995	KEINE		
JP 10226655	A	25-08-1998	KEINE		
JP 59067244	A	16-04-1984	KEINE		
CS 253664	A	17-12-1987	CS	207214 B	31-07-1981

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82