



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C11b 9/00

Zgłoszono: 12.09.68 (P. 153 898)

Pierwszeństwo: 13.09.67 dla zastrz. nr 2, 3, 4
Stany Zjednoczone
Ameryki
13.08.68 dla zastrz. nr 1
Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² C11B 9/00

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.73

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: International Flavors and Fragrances Inc., Nowy
Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Kompozycja zapachowa

1

Przedmiotem wynalazku jest nowa kompozycja zapachowa zawierająca jako substancję czynną nowe cyklo-dodecyloalkiloketony; przynajmniej jeden składnik zapachowy oraz nośnik.

Acylowane, cykliczne związki czynne posiadają wszystkie zalety, jako substancje zapachowe. Związki te można używać w mieszaninie z ich izomerami, które otrzymuje się z mieszaniny reakcyjnej lub jako pojedyncze związki. Acylowane produkty dają kamforowo-leśny zapach ambry.

Wyrażenie „kompozycja zapachowa” oznacza mieszaninę związków, zawierającą na przykład olejki naturalne i syntetyczne alkohole, aldehydy, ketony, estry, laktony i często węglowodory, które są zmieszane tak, że ich połączone zapachy wytwarzają przyjemny lub żądany zapach. Takie kompozycje perfumeryjne zazwyczaj zawierają: główną cechę, lub „bukiet”, lub podstawę kompozycji; modyfikatory, które uzupełniają zapach i które towarzyszą głównemu zapachowi; utrwalacze, zawierające substancje zapachowe, które udzielają specjalnego odcienia perfumom poprzez wszystkie stadia ulatniania, i substancje ożywiające (podcieniowujące), które są zazwyczaj niskowrzącymi produktami o rześkim zapachu. Takie kompozycje perfumeryjne lub nowe, dotychczas nieznanne związki czynne można używać w połączeniu z nośnikami, ciekłymi spoiwami, rozpuszczalnikami, dyspergatorami, emulgatorami, środ-

2

kami powierzchniowo czynnymi, środkami rozpylającymi i tym podobnymi.

W kompozycjach perfumeryjnych poszczególne składniki wnoszą swoje specjalne cechy zapachowe, ale ogólny efekt kompozycji perfumeryjnej jest sumą efektów poszczególnych składników. Wobec tego poszczególne związki lub ich mieszaniny można stosować do poprawienia charakterystyki zapachowej kompozycji perfumeryjnej, na przykład przy uwydatnianiu lub łagodzeniu oddziaływania zapachowego, wnoszonego przez każdy składnik kompozycji.

Ilość mieszanin lub związków czynnych, skutecznych w kompozycji perfumeryjnej, zależy od wielu czynników — zawartości innych składników, ich ilości i efektu, który pragnie się osiągnąć. Stwierdzono, że kompozycje perfumeryjne zawierających tylko 3,0% wagowych mieszanin lub związków czynnych lub nawet mniej, można używać do mydeł, kosmetyków i innych produktów w celu nadania im zapachu leśnej ambry. Używana ilość zależy od kosztów, charakteru końcowego produktu, żadanego efektu w wykończonym produkcie i od żadanego zapachu.

Związki czynne można stosować same, w mieszaninach modyfikujących zapach, lub w kompozycjach perfumeryjnych, jako składniki zapachowe w detergentach i mydłach, środkach odświeżających, perfumach, wodach kolońskich, preparatach kąpielowych, takich jak olejki kąpielowe

i sole kąpielowe, w preparatach do włosów takich jak lakiery, brylantyny, pomady i szampony, w preparatach kosmetycznych, takich, jak kremy, środki odzwaniające, płyny kosmetyczne do rąk, preparaty ochronne do opalania się, w proszkach takich jak talki, pudry do opylania, pudry do twarzy i tym podobne.

Ponieważ charakter zapachu zależy od warunków reakcji i dalszej obróbki otrzymanych substancji dla celów informacyjnych podano sposoby wytwarzania substancji czynnej.

Substancję czynną środka według wynalazku stanowi związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższą grupę alkilową zawierającą o 1–6 atomach węgla, korzystnie grupę metylową lub etylową, R_2 oznacza grupę metylową lub metylenową, a R_3 i R_4 oznaczają niesąsiadujące ze sobą grupy metylowe przy czym keton ten zawiera 0–3 niesprzężonych, podwójnych wiązań między atomami węgla. Jeżeli występują dwa podwójne wiązania nie leżą one przy tym samym atomie węgla tak, że wiązania te nie są allenowymi. W pewnych korzystniejszych przypadkach ketony te posiadają ogólny strukturalny wzór 2, w którym linia przerywana oznacza pojedyncze lub podwójne wiązanie i nie więcej niż jedna z linii falistych oznacza podwójne wiązanie.

We wzorze tym A oznacza grupę o wzorze 3, w którym R_1 oznacza niższą grupę alkilową, zawierającą 1–6 atomów węgla, korzystnie grupę metylową lub etylową. We wzorze 3 występuje nie więcej niż jedno podwójne wiązanie między atomami węgla, tak że jedna z przerywanych linii oznacza podwójne wiązanie między atomami węgla, a inne dwie oznaczają pojedyncze wiązania. Zgodnie z tym, we wzorze 3, m oznacza 0 lub 1, n oznacza 1 lub 2, p oznacza 2 lub 3, z ($m-n-p$) — 5. Wzory strukturalne oznaczają izomery cis i trans nowych ketonów jak również stereoisomery. W kompozycji według wynalazku stosować można także związek o wzorze 4. Ta ciecz odznacza się zapachem kamforowo-leśno-żywicznym. Zgodnie z wynikami spektroskopii masowej ciecz ma ciężar cząsteczkowy 246 (pik pierwotnego jonu), pik podstawowy m/e wynosi 43 dla grupy $O=C-CH_3$, stosunki m/e dla pojedynczych zjonizowanych fragmentów wynoszą 43, 41, 39, 55, 81, 53, 42, 59, 137 i 95. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), otrzymane dla nierozcieńczonej cieczy na spektrometrze dyfrakcyjnym Perkin-Elmer 621 pokazano na fig. 1; widmo jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) otrzymano przy częstotliwości 60 MHz; na aparacie Varian Model A-60 w czterochlorku węgla w temperaturze otoczenia (około 25°C) wobec czterometylosilanu jako wewnętrznego wzorca pokazano na fig. 2. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) wskazuje na pasmo $C=O$ przy długości fali 1708 cm^{-1} ,

pasma $C=C-H$ przy długościach fal 1660 i 830 cm^{-1} i pasmo $O=C-CH_3$ przy długości fali 1350 cm^{-1} .

Widmo jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) wskazuje:

Wyznaczona grupa	Chemiczne przesunięcie (ppm)	Liczba protonów
$C=H$	5,00 (multiplet)	3(3,1)
$>C-CH=O$	3,00–2,50	3(2,8)
$>C-CH_2-C=$	(multiplet)	
$>C-CH_2-$	2,17, 2,00 (płaskie singlety)	9(9,3)
$CH_3-C=O$	1,97 (singlet)	
$>C-CH_3$	1,67–1,41	11(10,9)
$>CH_2$		

Ścisłe spokrewnione związki znajdujące się w domieszkach do wyżej wspomnianej mieszaniny posiadają wzór 5.

Trójmetryloacylową pochodną można uwodornić w celu zniesienia jednego, dwu lub trzech podwójnych wiązań. Dwuhydroacylowe (jedno uwodornione) pochodne posiadają wzór 6, 7 i 8.

Ciecz ta ma zapach żywicy leśnej, podobny do zapachu nieuwodornionych pochodnych acylowych i widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), które pokazuje fig. 3. Widmo wykazuje pasmo $>C=O$

przy długości fali 1710 cm^{-1} , pasmo $O=C-CH_3$ przy długości fali 1755 cm^{-1} i pasma $C=CH-$ przy długości fali 1670 cm^{-1} i 840 cm^{-1} .

Podobne dwuwodoropochodne acylowe otrzymuje się przez początkowe monouwodornienie węglowodoru-trójmetryloacyklododekatrienu — i następne acylowanie uwodornionego związku. Otrzymane w ten sposób dwuwodoropochodne acylowe posiadają wzory: 6, 7, 8, 9 i 10.

Ciecz ta ma zapach ambry leśnej, podobny do zapachu jednowodornionych acylowych pochodnych, opisanych powyżej, i posiada widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), uzyskane za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21, które pokazano na fig. 7. Widmo wykazuje pasmo $>C=O$ przy

długości fali 1712 cm^{-1} , pasmo $O=C-CH_3$ przy długości fali 1755 cm^{-1} , pasma $>C=CH$ przy długościach fal 1670 i 832 cm^{-1} , i pasma $-CH_2$ przy długościach fal 3080, 1645 i 895 cm^{-1} .

Czterowodoropochodną acylową otrzymuje się albo bezpośrednio przez uwodornienie acylowej pochodnej, albo przez uwodornienie dwuwodoropochodnej acylowej (utworzonej przez uwodornienie acylowej pochodnej). Czterowodoropochodne acylowe posiadają wzory: 11, 12 i 13. Ciecz ta odznacza się leśnym zapachem ambry o odcieniu kamfory i posiada widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) pokazane na fig. 4. To widmo zawiera pasmo $>C=O$ przy długości fali 1710 cm^{-1} ,

pasmo $O=C-CH_3$ przy długości fali 1755 cm^{-1} i pasma $>C=CH$ przy długościach fal 1670 i 830 cm^{-1} .

Podobne czterowodoropochodne acylowe można otrzymać przez początkowe dwuwodornienie węglowodoru i następnie acylowanie. Tak utworzone czterowodoropochodne acylowe posiadają wzory 13 i 14. Leśny, żywiczny zapach tej cieczy jest podobny do zapachu wyżej opisanych acylowych dwuwodoropochodnych. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), otrzymane za pomocą aparatu Per-

kin-Elmer Model 21 pokazano na fig. 8. To widmo wykazuje pasmo $>C=O$ przy długości fali 1712 cm^{-1} , pasma $O=C-CH_3$ przy długości fali 1755 cm^{-1} , pasma $>C=CH-$ przy długościach fal 1670 cm^{-1} i 832 cm^{-1} i pasma $-CH_2-$ przy długościach fal 3080, 1645 i 895 cm^{-1} .

Dalsze uwodornienie podwójnego wiązania między węglami w czterowodoropochodnej lub całkowite uwodornienie nienasyconych wiązań w pierwotnej pochodnej acylowej prowadzi do otrzymania sześciowodoropochodnych acylowych o wzorze 15. Uwodorniona ciecz posiada zapach o odcieniu żywicy leśnej i widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), pokazane na fig. 5. Widmo to wykazuje pasmo $>C=O$ przy długości fali 1710 cm^{-1}

i pasmo $O=C-CH_3$ przy długości fali 1755 cm^{-1} .

Uwodornienie w celu otrzymania dwuwodorowych, czterowodorowych i sześciowodorowych pochodnych acylowych przeprowadza się przez dodanie pożądaney liczby moli wodoru pod ciśnieniem, w obecności katalizatora uwodornienia. Można tu stosować ciśnienie w zakresie od atmosferycznego do około 35,2 kg/cm^2 /kwadratowy/; dobre wyniki otrzymuje się pod ciśnieniem około 17,6 kg/cm^2 o temperaturę od około 50°C do 100°C lub więcej. Dobre wyniki dają takie katalizatory, jak nikiel Raney'a, pallad na węglu i tym podobne.

Jeżeli używa się bezwodnika propionowego do acylowania cykłododecenu i oczyszcza się masę reakcyjną, to otrzymuje się acylowane cykłododeceny o wzorach 16 i 17. Stanowią one ciecz posiadającą leśny zapach ambry i wykazującą pasma absorpcyjne w podczerwieni (IR) dla $>C=O$ przy długości fali 1710 cm^{-1} , dla $>C=CH-$ przy długości fali 1670 cm^{-1} i 828 cm^{-1} , dla $O=C-CH_3$ przy długości fali 1712 cm^{-1} i dla $-CH_2-$ przy długościach fal 3080, 1645 i 890 cm^{-1} związki te można poddawać uwodornieniu albo izomeryzacji.

Sprężony keton można wytwarzać z pochodnej acylowej przez traktowanie tej ostatniej środkiem powodującym izomeryzację takim, jak alkoholowy roztwór alifatycznego alkoholanu metalu alkalicznego w bezwodnych warunkach. Na przykład, reakcję można przeprowadzić z metylanem sodowym w bezwodnym metanolu. Reakcję przeprowadza się przeważnie w temperaturze około 70°C.

W ten sposób traktowanie acylowej pochodnej, przygotowanej za pomocą bezwodnika octowego, daje zizomeryzowaną mieszaninę substancji, o temperaturze wrzenia 117°—123°C pod ciśnieniem 0,6 mm Hg i której jeden składnik posiada wzór 18. Ta ciecz odznacza się wyraźnie kamforowym, leśnym zapachem ambry i ma widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) pokazane na fig. 6. Widmo otrzymano za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21. Widmo to wykazuje pasmo $>C=O$ przy długości fali 1710 cm^{-1} , pasmo $O=C-CH_3$ przy długości fali 1350 cm^{-1} , pasmo $>C-CH-$ przy długości fali 830 cm^{-1} i pasmo sprężonych grup $>C=O$ przy długości fali 1690 cm^{-1} . Substancję tę można uwodorniać jednym, dwoma lub trzema molami wodoru zgodnie z wyżej omówionymi sposobami w

celu otrzymania pochodnych dwuwodorowych, czterowodorowych lub sześciowodorowych. Przez acylowanie trójmetylocykłododekatrienu uzyskane-go przez trimeryzację mieszaniny izoprenu i piperylenu otrzymuje się produkt wrzący w temperaturze 84°C—93°C pod ciśnieniem 1,4 mm Hg, który zawiera składnik o wzorze 19 i składnik o wzorze 20. — Ta ciecz odznacza się zapachem kamforowym.

Oczyszczone produkty wyżej opisane, są środkami zapachowymi i można je włączać do różnorodnych odmian kompozycji, które mają być wzmocnione leśnym zapachem acylowej pochodnej trójalkilocykłododecenu. Stwierdzono, że tego rodzaju związki wyjątkowo przyczyniają się do trwałości kompozycji zapachowych, która w wielu przypadkach wystarczają na okres tygodni. Związki stanowiące substancję czynną można dodawać do kompozycji perfumeryjnych w ich czystej formie, lub mieszaniny produktów dla nadania pożądanego charakteru zapachowego w końcowym produkcie perfumeryjnym. Kompozycje zapachowe, według wynalazku są odpowiednio do różnych odmian perfum i mogą być także stosowane w celu potęgowania, modyfikowania lub wzmacniania naturalnych produktów zapachowych.

Cyklicznymi węglowodorami stosowanymi w reakcji prowadzącej do otrzymania substancji czynnej są trójalkilo- podstawione cykłododeceny, korzystnie o 1—3 nienasyconych wiązaniach pomiędzy atomami węgla zawierających niższe grupy alkilowe o 1—3 atomach węgla, przy czym korzystnym podstawnikiem alkilowym jest grupa metylowa. Dogodnym źródłem otrzymywania cyklicznych pochodnych są substancje wytwarzane na drodze trimeryzacji takich metylobutadienów jak izopren, piperylen (1,3-pentadien), lub mieszaniny izoprenu i piperylenu. Cykłododecenami stosowanymi w reakcji są 1, 5, 9 — trójmetylocykłododekatrien-1,5,9, 1,5,9-trójmetylocykłododekatrien — 1,5, 10 i inne trójmetylocykłododekatrieny.

Można stosować mono-, di- i trianowe cykłododeceny przy czym jeżeli materiałem wyjściowym jest trien otrzymany przez trimeryzację polienowych węglowodorów, to substancje z jednym i dwoma wiązaniami nienasyconymi można otrzymać przez uwodornienie trienów. Acylowany cykłododecen można również uwodorniać, jeśli pożądanym jest niższy stopień nienasycenia. Cykłododecen jako materiał wyjściowy jest przeważnie mieszaniną rozmaitych izomerów cis-trans.

Stwierdzono, że lepsze wyniki otrzymuje się, gdy stosuje się cykłododecen o co najmniej 90% czystości. Jeżeli stosuje się stosunkowo surowy materiał, można go oczyścić do pożądanego stopnia przez zastosowanie znanych technik takich, jak destylacja, ekstrakcja itp. Położenie podstawników alkilowych i położenie podwójnych wiązań w pierścieniu cykłododecenu może się różnić i zależy od materiału wyjściowego i sposobu przygotowania cykłododecenu.

Środkiem acylującym może być każda substancja zdolna do przyłączenia pożądaney grupy acylowej do pierścienia. Pożądanymi środkami acylującymi są bezwodniki kwasów karboksylowych,

takie jak bezwodnik propionowy i masłowy. Korzystnym środkiem acylującym jest bezwodnik octowy. Mogą być użyte środki acylujące takie jak halogenki acylowe, jak na przykład chlorek acetylu lub inne podobne substancje.

Acylowanie można prowadzić w obecności rozpuszczalnika lub w innym środowisku obojętnym w stosunku do reagentów, katalizatora i każdego innego materiału modyfikującego, obecnego w masie reakcyjnej przy czym korzystne tu są węglowodory i nasycone chlorowane węglowodory a szczególnie chlorek metylenu.

Acylowanie można przeprowadzić z nadmiarem bezwodnika octowego, który spełnia rolę ciekłego środowiska w masie reakcyjnej, chociaż poważny nadmiar bezwodnika może spowodować wysoki stopień poliacylacji. W celu zmniejszenia tej poliacylacji można użyć nadmiaru trójalkilocyklo-decenu w mieszaninie reakcyjnej.

Korzystnie przeprowadza się reakcję w obecności katalizatora kwaśnego. Stwierdzono, że specjalnie pożądane jako katalizatory są środki acylujące Friedelá takie jak: trójfluorek borowy, chlorek cynowy, chlorek żelazowy i chlorek cynkowy. Można stosować także substancje tworzące w warunkach reakcji takie katalizatory. Na przykład można użyć kompleksu trójfluorku boru z eterem lub kompleksu trójfluorku boru z kwasem octowym.

Jeżeli używa się silnego środka acylującego Friedel-Craftsa pożądana jest niższa temperatura reakcji dla ułatwienia kontroli szybkości reakcji. Jeżeli używa się słabszych związków Friedel-Craftsa, odpowiednia i pożądana jest wyższa temperatura aby osiągnąć odpowiednio dużą szybkość reakcji. W związku z tym reakcję przeprowadza się w temperaturze od około poniżej -5°C do około 100°C , korzystnie w granicach od około -5°C do około 70°C .

Tak więc, stosując trójfluorek boru, można użyć łaźni lodowej o temperaturze 0°C a stosując chlorek cynowy lub żelazowy pożądaną są temperatury 10° – 50°C . Chlorek cynkowy daje dobre wyniki w temperaturze około 70°C .

Stężenie katalizatora może odbiegać od ilości katalizacyjnych to jest 1% lub 2% w stosunku do ilości cykloodecenu, aż do ilości molowych. Silniejsze katalizatory, takie jak trójfluorek boru, można używać w niższych stężeniach, podczas gdy użycie wyższych stężeń jest przeważnie korzystne w przypadku słabszych katalizatorów takich, jak chlorek cynkowy.

Potrzebny czas zmienia się zależnie od temperatury, stężeń reagentów i katalizatora oraz poszczególnych reagentów i katalizatora użytych do reakcji. Czas zużyty na reakcję zmienia się w granicach od około pół godziny do około 10 godzin.

Reakcję można przeprowadzać pod ciśnieniem niższym lub wyższym od atmosferycznego. Ciśnienie zmienia się zależnie od dodanego nośnika, jeśli zawarty jest on w mieszaninie reakcyjnej, od środka acylującego i od temperatury; przeważnie jest korzystnym, aby reakcja przebiegała pod ciśnieniem atmosferycznym.

Po zakończeniu reakcji acylowany produkt wyodrębnia się z masy reakcyjnej. Korzystnym sposobem oczyszczania jest usunięcie katalizatora z układu za pomocą traktowania odpowiednią substancją zasadową taką jak mocna zasada na przykład wodorotlenek sodowy, albo słaba zasada na przykład sól mocnej zasady i słabego kwasu, taka jak węglan sodowy, octan sodowy i tym podobne.

Po usunięciu katalizatora masę reakcyjną ekstrahuje się w celu zateżenia pożądaných produktów i/albo można ekstrakt destylować. Częściowo oczyszczony materiał korzystnie oczyszcza się za pomocą frakcjonowanej destylacji. Jeśli to pożądané, można przeprowadzić inne lub dalsze oczyszczanie na drodze chromatograficznej.

Jak stwierdzono wyżej, masa reakcyjna zawiera pewną ilość składników i korzystnie jest oczyścić ją, zanim zostanie użyta do olejków zapachowych, perfum i kompozycji modyfikujących zapach. Do wielu celów pożądané jest posiadanie substancji o wyższym stopniu czystości, które są pojedynczymi substancjami lub mieszaniną ściśle określonych substancji.

Następujące przykłady ilustrują wynalazek nie ograniczającego zakresu przy czym przykłady I—XIV dotyczą sposobów wytwarzania substancji czynnej a przykład XV dotyczy kompozycji według wynalazku.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej, objętości 5 l, wyposażonej w mieszałkę, termometr, chłodnicę zwrotną, skraplacz i rurkę osuszającą, wprowadza się 1250 ml bezwodnika octowego, 1550 ml kompleksu fluorku borowego z eterem oraz 500 g 1,5,9-trójmetylocykloodekatrienu — 1,5,9, który opisano poniżej.

Do kolby wprowadza się początkowo bezwodnik i kompleks fluorku borowego z eterem a następnie zawartość kolby oziębia do temperatury 0°C . W tej temperaturze dodaje się trójmetylocykloodekatrien. Masą reakcyjną miesza się do zhomogenizowania i wylewa na 4000 g lodu. Następnie dodaje się 5-procentowy wodny roztwór wodorotlenku sodowego do zobojętnienia masy. Otrzymuje się dwie fazy, które rozdziela się i wodną fazę ekstrahuje się benzenem. Ekstrakt benzenowy łączy się z główną fazą organiczną i następnie odparowuje benzen. Otrzymuje się 645 g oleju, który następnie destyluje się. W ten sposób otrzymany ketonowy produkt wrze w temperaturze 180°C – 210°C pod ciśnieniem 2 mm Hg i ma trwały, leśny zapach ambry.

Przykład II. Do kolby reakcyjnej o objętości 500 ml, wyposażonej w mieszałkę, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadza się 100 g chlorku metylenu (CH_2Cl_2), 100 g 1,5,9-trójmetylocykloodekstrienu — 1,5,9, 10 g chlorku cynowego, 60 g bezwodnika octowego. Najpierw w kolbie umieszcza się chlorek metylenu i trójmetylocykloodekstrien. Następnie dodaje się chlorek w temperaturze 25°C – 30°C . Natychmiast po dodaniu chlorku cynowego, dodaje się bezwodnik octowy w temperaturze 20° – 30°C . Reakcję prowadzi się w ciągu dwu godzin w temperaturze 22° – 28°C .

Pod koniec dwugodzinnego okresu czasu do ma-

sy dodaje się 100 ml benzenu, i następnie przemawia jedną objętością roztworu chlorku sodowego, otrzymując dwie fazy. Fazę organiczną oddziela się i przemawia jedną objętością 5% roztworu kwaśnego węgla sodowego, a następnie jedną objętością 10% roztworu chlorku sodowego. Z fazy organicznej odparowuje się benzen. Ciężar (netto) otrzymanego ketonu wynosi przed destylacją 83,0 g.

Po destylacji produkt wrze w temperaturze 126°—134°C pod ciśnieniem 1 mm Hg i ma trwały, leśny zapach ambry.

Przykład III. Do kolby reakcyjnej, objętości 3 l wprowadza się 800 g 1,5,9-trójmetylocykłododekatrienu-1,3,9 i masę chłodzi się, dobrze mieszając, do temperatury 0°C. Wcześniej przygotowany roztwór 563 g eterowego kompleksu fluoru borowego i 437 g bezwodnika octowego dodaje się do masy reakcyjnej w temperaturze 0°—5°C w ciągu 30 minut. Masę reakcyjną miesza się w ciągu następnych 30 minut w temperaturze 0°—5°C i następnie wylewa na 1500 g mieszaniny wody z lodem zawierającej 200 mm toluenu. Wydzieloną warstwę olejową przemawia się kolejno równymi objętościami wody, 5% roztworu wodorotlenku sodowego i ponownie wody, a następnie odparowuje się rozpuszczalnik.

Otrzymuje się 908 g oleju. Frakcjonowana destylacja daje 240 g zregenerowanego węglowodoru i 175 g produktu, oznaczonego przez oksymowanie jako 93,3% keton C₁₇, wrzący w temperaturze 147°—166°C pod ciśnieniem 2,5 mm Hg i mający leśny zapach ambry. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) i widmo jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) odpowiednio pokazano na fig. 1 i 2 ciężar cząsteczkowy 246 (oznaczony za pomocą spektrometrii masowej na próbce przeniesionej za pomocą chromatografii w układzie gaz—ciecz (GIC) i pojedyncze, zjonizowane fragmenty posiadające stosunki m/e (masy do ładunku), równe 43, 41, 39, 55, 81, 53, 42, 59, 95 i 137.

Przykład IV. Do kolby reakcyjnej o pojemności 2 l wyposażonej w mieszadło, termometr, wkraplacz, chłodnicę zwrotną i rurkę osuszającą wprowadza się 900 g trójmetylocykłododekatrienu i 180 g bezwodnika octowego. Roztwór 10 g kompleksu fluorku borowego z eterem i 180 g bezwodnika octowego dodaje się w ciągu 20 minut, mieszając i chłodząc w celu utrzymania temperatury 25°C. Mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez następne 3 godziny, po czym dodaje się 100 ml toluenu i 500 ml wody.

Warstwę organiczną oddziela się i przemawia 300 ml 5% roztworu wodorotlenku sodowego a następnie 3000 ml roztworu soli. Rozpuszczalnik odparowuje się, otrzymuje się 486 g zregenerowanego, wyjściowego trójmetylocykłododekatrienu i 243 g acylowanego produktu (ketonu) wrzącego w temperaturze 118°—120° pod ciśnieniem 1 mm Hg. Wydajność wynosi 59% wagowych (w stosunku do trójmetylocykłododekatrienu użytego do reakcji). Keton odznacza się leśnym zapachem ambry.

Przykład V. Do kolby reakcyjnej pojemności 2 l wyposażonej w mieszadło, termometr, chłodni-

cę zwrotną, wkraplacz i rurkę osuszającą wprowadza się 500 g trójmetylocykłododekatrienu, 250 g bezwodnika octowego i 45 g chlorku cynkowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa do temperatury 70°C w ciągu 1 godziny i następnie wylewa do 1100 ml wody i 100 ml toluenu. Warstwę oleistą oddziela się, a wodną warstwę ekstrahuje toluenem. Połączone warstwy organiczne przemawia się 100 ml 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i następnie wodą, rozpuszczalnik odparowuje się otrzymując 829 g surowego produktu. Frakcjonowana destylacja daje 542 g zregenerowanego trójmetylocykłododekatrienu i 223 g acylowanego produktu ketonowego, odznaczającego się leśnym zapachem ambry.

Przykład VI. Do mieszaniny 900 g trójmetylocykłododekatrienu i 500 g bezwodnika propionowego, ochłodzonej do temperatury 10°C, dodaje się kroplami 25 g chlorku cynowego w ciągu 1 godziny, podczas której utrzymuje się temperaturę 18°—20°C. Po zakończeniu dodawania mieszaninę miesza się przez następne dwie godziny, utrzymując temperaturę 20°—25°C i następnie przerabia się ją, jak w przykładzie IV.

Surowy produkt poddaje się destylacji frakcjonowanej, w wyniku której otrzymuje się 488 g zregenerowanego węglowodoru i 220 g acylowanego produktu wrzącego w temperaturze 136°—160° pod ciśnieniem 1,7 mm Hg i odznaczającego się leśnym zapachem ambry. Chromatografia w układzie gaz — ciecz (GLC) wskazuje na mieszaninę izomerów, widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) wskazuje na obecność niesprężonej grupy karbonylowej, spektroskopia masowa wskazuje na ciężar cząsteczkowy 260. Keton tak otrzymany przedstawia wzór 16 i 17.

Przykład VII. Do mieszaniny 900 g dwuwodoru-1,5,9-trójmetylocykłododekatrienu (otrzymanego przez dodanie 1 mola wodoru do trójmetylocykłododekatrienu przy użyciu 5% katalizatora palladowego na węglu w zakresie temperatur 50°—75°C i pod ciśnieniem 17,6 kg/cm² i 180 g bezwodnika octowego dodaje się kroplami roztwór 10 g eterowego kompleksu fluorku borowego w 180 g bezwodnika octowego w ciągu 20 minut, podczas których utrzymuje się temperaturę 25°C. Po zakończeniu dodawania mieszaninę miesza się przez dalsze trzy godziny w temperaturze 25°C i następnie przerabia jak w przykładzie IV.

Surowy produkt poddaje się frakcjonowanej destylacji, w wyniku której otrzymuje się 657 g zregenerowanego węglowodoru i 146 g acylowanego produktu, posiadającego leśny zapach ambry i wrzącego w temperaturze 130°—135°C pod ciśnieniem 2,2 mm Hg. Chromatografia w układzie gaz—ciecz (GIC) wskazuje na mieszaninę izomerów. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), otrzymane za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21, i pokazane na fig. 7 wskazuje na obecność niesprężonej grupy karbonylowej.

Przykład VIII. Do mieszaniny 900 g czterowodoru-1,5,9-trójmetylocykłododekatrienu (otrzymanego przez dodanie dwóch moli wodoru do trójmetylocykłododekatrienu przy użyciu niklu Raney'a, jako katalizatora, w temperaturze 60°C

pod ciśnieniem 17,6 kg/cm²) i 180 g bezwodnika octowego dodaje się kroplami roztwór 10 g sterowego kompleksu fluorku borowego w 180 g bezwodnika octowego w ciągu 20 minut, podczas których utrzymuje się temperaturę 25°C. Po zakończeniu dodawania, masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 25°C w ciągu trzech godzin i przerabia jak w przykładzie IV.

Surowy produkt poddaje się frakcjonowanej destylacji, w wyniku której otrzymuje się 567 g zregenerowanego węglowodoru i 81 g acylowanego produktu posiadającego leśny zapach ambry i wrzącego w temperaturze 128°–132°C pod ciśnieniem 1,5 mm Hg. Chromatografia w układzie gaz–ciecz (GIC) wskazuje na mieszaninę izomerów. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), otrzymane za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21, wskazuje na obecność niesprężonej grupy karbonylowej.

Przykład IX. W autoklawie ze stali nierdzewnej, pojemności 1 l, wyposażonym w mieszadło, umieszcza się 40 g ketonowego produktu otrzymanego według przykładu III, 125 g izopropanolu i 5 g niklu Raney'a. Mieszaninę uwodornia się pod ciśnieniem 35,15 kg/cm² i w temperaturze 100°C do momentu pochłonięcia jednego mola wodoru. Katalizator odsącza się i odparowuje rozpuszczalnik. Pozostały olej, który oznaczono za pomocą oksymowania, zawiera 75% ketonu C₁₇; poddaje się go frakcjonowanej destylacji używając małą kolumnę Vigreux w celu otrzymania produktu wrzącego w temperaturze 125°–135°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg. Chromatografia w układzie gaz–ciecz (GIC) wskazuje na mieszaninę izomerów. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) wskazuje na obecność niesprężonej grupy karbonylowej (5,83) i małej ilości alkoholu. Produkt posiada leśny zapach ambry i widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), otrzymane za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21 i pokazane na fig. 3.

Przykład X. W analogiczny sposób, jak w przykładzie IX, uwodarnia się 40 g produktu ketonowego z przykładu IV do momentu pochłonięcia dwóch moli wodoru. Surowy produkt przedestylowuje się w temperaturze 119°–126°C pod ciśnieniem 0,6 mm Hg. Chromatografia w układzie gaz–ciecz (GIC) wskazuje na mieszaninę izomerów. Widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) wskazuje na obecność niesprężonej grupy ketonowej. Produkt ma leśny zapach ambry; widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) pokazano na fig. 4.

Przykład XI. W analogiczny sposób, jak w przykładzie IX, uwodarnia się 40 g produktu ketonowego z przykładu III do pochłonięcia trzech moli wodoru. Surowy produkt przedestylowuje się w temperaturze 115°–130°C pod ciśnieniem 0,8 mm Hg. Chromatografia w układzie gaz–ciecz wskazuje na mieszaninę izomerów. Analiza w podczerwieni (IR) wskazuje na obecność niesprężonej grupy ketonowej. Przedestylowany produkt posiada leśny zapach ambry; widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), pokazane na fig. 5, zostało otrzymane za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21.

Przykład XII. Do reaktora, pojemności 500

ml, wyposażonego w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną, wprowadza się następujące składniki:

200 ml bezwodnego alkoholu metylowego

10 g metylanu sodowego

50 g produktu z przykładu IV.

Zawartość reaktora ogrzewa się następnie do wrzenia (68°C) pod chłodnicą zwrotną w ciągu sześciu godzin. Do reaktora dodaje się następujące składniki: 200 ml wody, 10 ml kwasu octowego, 50 ml toluenu.

Po oddzieleniu warstwę organiczną przemywa się wodą i odparowuje się toluen. Surowy produkt o wadze 40 g poddaje się destylacji w temperaturze 117°–123°C pod ciśnieniem 0,6 mm Hg. Wydajność produktu wynosi około 39 g. Produkt ten posiada leśny zapach ambry i widmo w podczerwieni (IR), pokazane na fig. 6, które otrzymane za pomocą aparatu Perkin-Elmer Model 21. Produkt zawiera keton o wzorze 18.

Przykład XIII. Przygotowuje się mieszaninę 10 g bezwodnika octowego i 6 g chlorku żelazowego. Do reaktora, pojemności 500 ml, wprowadza się 100 g 1,5,9-trójmetylocyklododekatrienu, 1,5,9 i 35 g bezwodnika octowego. Do masy reakcyjnej dodaje się mieszaninę bezwodnika octowego z chlorkiem żelazowym w ciągu ośmiu godzin, utrzymując temperaturę reaktora w granicach 10°–25°C. Na koniec ośmiogodzinnego okresu dodawania mieszaninę reakcyjną miesza się ze 100 ml wody i 50 ml toluenu.

Następnie przenosi się masę reakcyjną do rozdzielacza i przemywa 100 ml 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 200 ml wody. Warstwę organiczną oddziela się i odpędza za pomocą destylacji równowagowej do otrzymania 100 g produktu. Produkt ten ma te same właściwości co produkt z przykładu III.

Przykład XIV. 1,5,9-trójmetylocyklododekatrien-1,5,10 otrzymuje się przez reakcję równomolowej mieszaniny piperylenu i izoprenu w środowisku benzenu w temperaturze 45°–50°C, używając mieszaniny katalizatorów, zawierającej chlorek chromyłu i trójetyloglin. Po rozkładzie katalizatora mieszaninę tych produktów destyluje się i produkt odzyskuje w temperaturze parowania 84°–93°C pod ciśnieniem 1,4 mm Hg. Do kolby reakcyjnej, pojemności 1 l, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i rozdzielacz, wprowadza się 128 g powyższego cyklododekatrienu, otrzymanego przez trimeryzację mieszaniny piperylenu i izoprenu i 50 g bezwodnika kwasu octowego. Przygotowuje się następnie roztwór zawierający 2,4 g trójfluorku borowego, eter dwuetylowy i 10 g bezwodnika octowego. Ten roztwór wprowadza się również do kolby reakcyjnej, pojemności 1 l. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 4 1/2 godziny w temperaturze 23°C. Następnie masę dodaje się do 50 ml 10% wodnego roztworu chlorku sodowego i 50 ml toluenu. Warstwę organiczną oddziela się od fazy wodnej i przemywa jedną objętością 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego aż mieszanina osiągnie pH-6. Następnie warstwę organiczną przemywa się jedną objętością nasyconego, wodnego roztworu chlorku sodo-

wego. Przemity produkt destyluje się w temperaturze 110°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg uzyskując ketony o wzorach 21 i 22. Te wzory zostały potwierdzone za pomocą analiz w podczerwieni (IR) i jądrowego rezonansu magnetycznego. Produkt posiada leśny zapach ambry, podobnie jak produkt z przykładu I.

Przykład XV. Przygotowanie kompozycji zapachowej.

Składnik	Ilość (gramy)
Olejek cynamonowy absolutny	60
Metylojonon	60
Olejek jaśminowy ekstra	80
Olejek z kwiatów gorzkiej pomarańczy	60
Olejek paczulowy	60
Wanilina	60
Podstawa zapachowa fiołka	60
Destylowana pochodna acylowa z przykładu I	60
Olejek cytrynowy	80
Olejek geraniowy	120
Olejek lawendowy francuski	120
Olejek pomarańczowy	80
Ekstrakt piżmowy 3%	50
Ekstrakt z piżma wiewery 3%	50
	1.000

Powyższy zestaw zbadano i stwierdzono, że posiada te same pożądane właściwości bogactwa zapachu i trwałości, co bardzo kosztowny olejek wetiwerowy, a ponadto posiada nowy leśny zapach podobny do zapachu żywicy. Acylowany produkt z przykładu I może więc zastąpić tradycyjne materiały takie, jak drzewo sandałowce, wetiwert i paczulę.

Doskonałe wyniki otrzymuje się także stosując z kompozycji acylowe pochodne otrzymane sposobem podanych w przykładach II—XIV zamiast acylowej pochodnej otrzymanej sposobem podanym w przykładzie I, lub w mieszaninie z nią. Mieszaniny tych produktów można także stosować w celu podniesienia zalet kompozycji zapachowej zawierającej substancję czynną otrzymaną sposobem podanym w przykładzie XIII i innych kompozycji zapachowych lub kompozycji modyfikujących zapach.

Stwierdzono ponadto, że nowe ketony można poddawać dalszym znanym reakcjom otrzymując pochodne. Dzięki temu ketony te można stosować jako produkty pośrednie do otrzymywania innych użytecznych materiałów poddając je na przykład reakcji z hydroksyloaminą w otrzymując pochodne oksymowe.

Fig. 1 przedstawia widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) nowego dotychczas nieznanego acylowanego ketonu;

Fig. 2 przedstawia widmo magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) tej samej substancji;

Fig. 3, 4, 5, 7 i 8 przedstawiają widma absorpcyjne w podczerwieni (IR) materiałów uwodornionych, a fig. 6 przedstawia widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) nowej izomeryzowanej substancji.

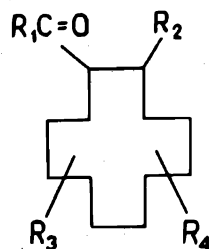
Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja zapachowa, **znamienna tym**, że jako substancję czynną zawiera cyklododecybalkiloketon o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższą grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, R_2 oznacza grupę metylową lub metylenową, a R_3 i R_4 oznaczają nie sąsiadujące ze sobą grupy metylowe przy czym keton ten zawiera od 0—3 niesprzężonych wiązań podwójnych między atomami węgla oraz przynajmniej jeden składnik zapachowy, taki jak aldehyd, ester, keton lub olejek eteryczny oraz nośnik.

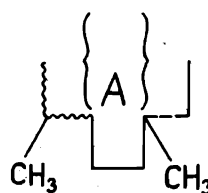
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako substancję czynną zawiera cyklododecyloalkiloketon o wzorze 4.

3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako substancję czynną zawiera cyklododecyloalkiloketon o wzorze 5.

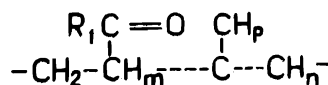
4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako substancję czynną zawiera cyklododecyloalkiloketon o wzorze 18.



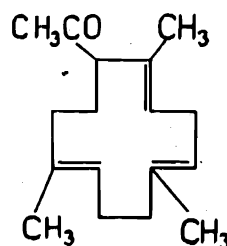
WZÓR 1



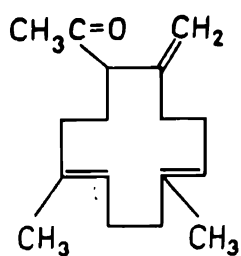
WZÓR 2



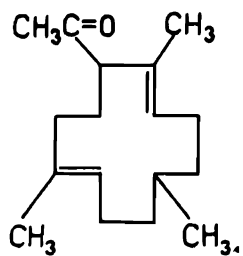
WZÓR 3



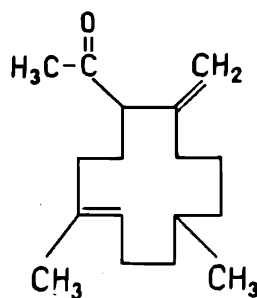
WZÓR 4



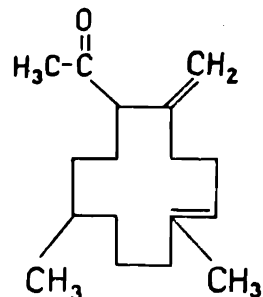
WZÓR 5



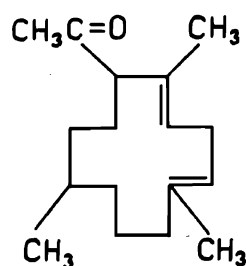
WZÓR 6



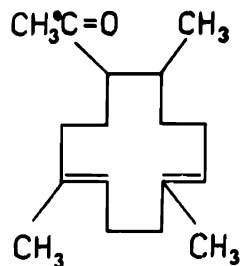
WZÓR 9



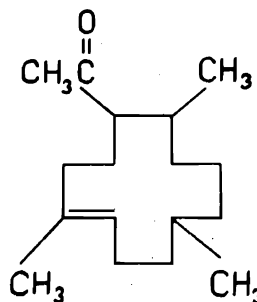
WZÓR 10



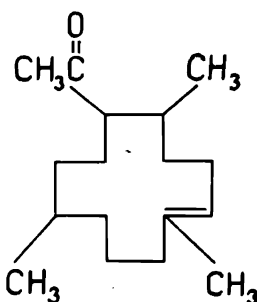
WZÓR 7



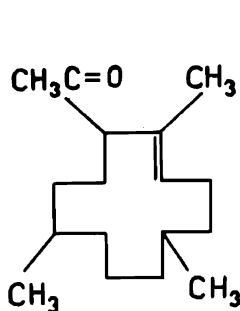
WZÓR 8



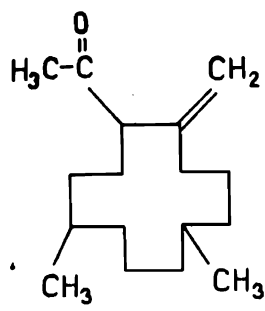
WZÓR 11



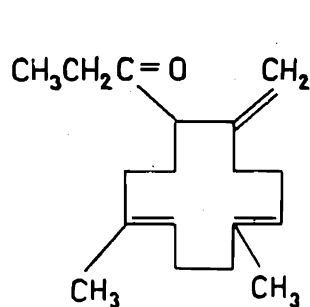
WZÓR 12



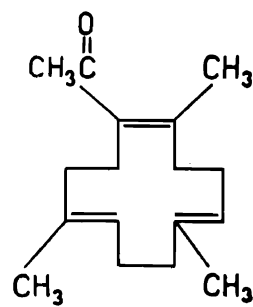
WZÓR 13



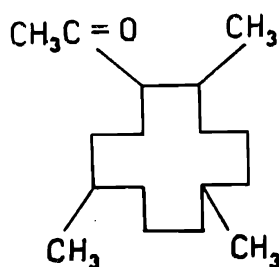
WZÓR 14



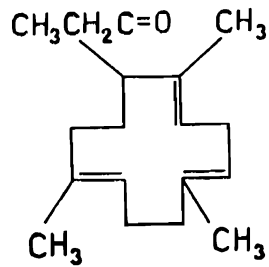
WZÓR 17



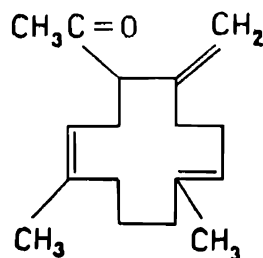
WZÓR 18



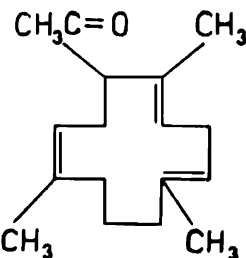
WZÓR 15



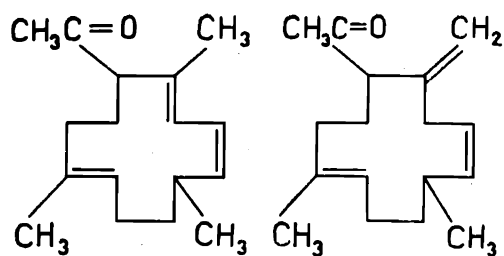
WZÓR 16



WZÓR 19



WZÓR 20

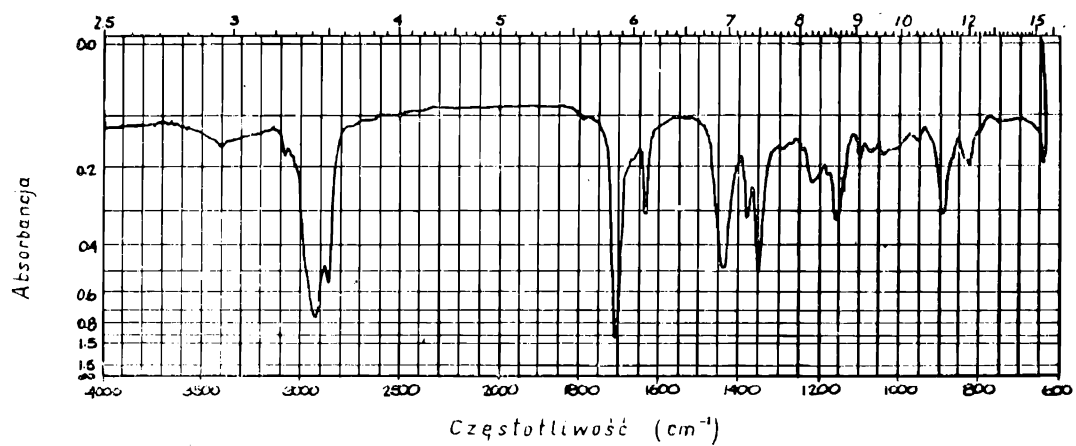


WZÓR 21

WZÓR 22

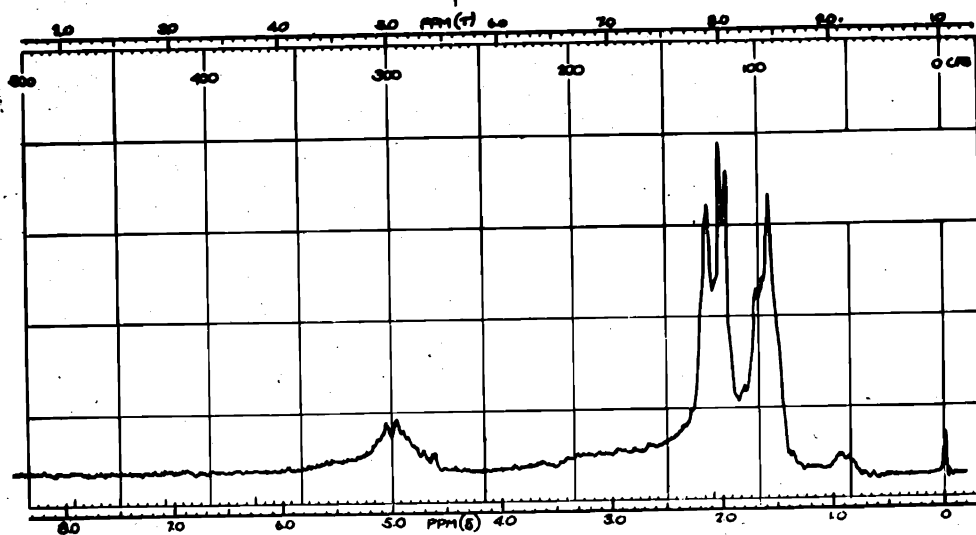
T19.1.

Długość fali (mikrony)



Widmo absorpcyjne w podczerwieni

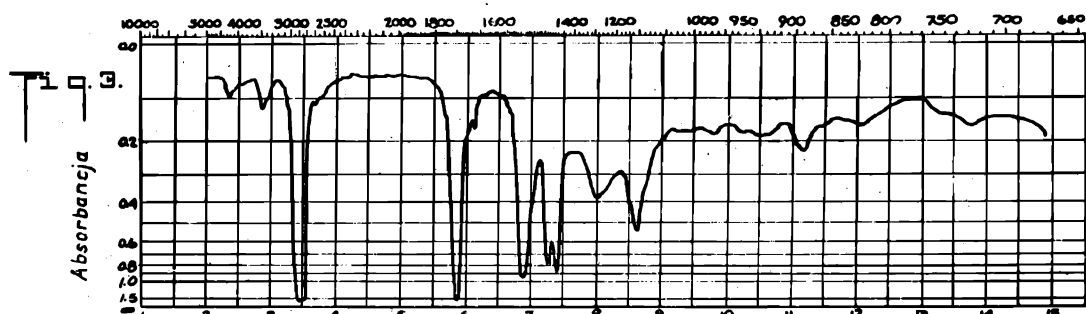
T 19.2.



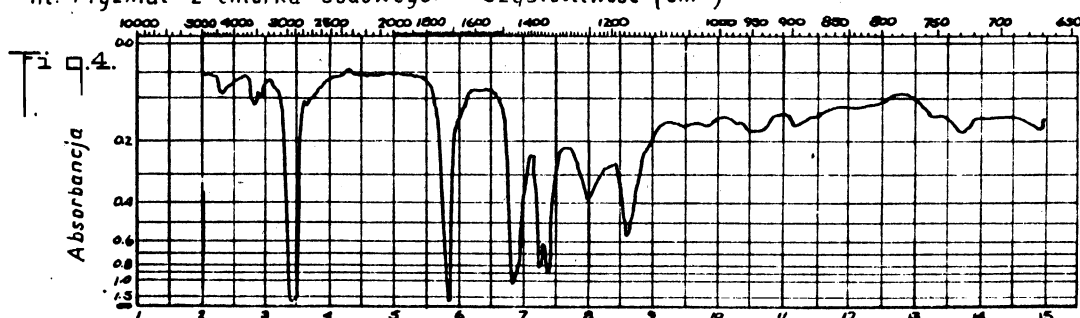
Widmo jądrowego rezonansu magnetycznego

Aparat Varian A-60

Próbka w CCl_4 z ceterometylosilanem
jako wewnętrznym wzorcem

Częstotliwość (cm^{-1})

Widmo absorpcyjne w podczerwieni. Długość fali (mikrony),
Pryzmat z chlorku sodowego. Częstotliwość (cm^{-1})



Widmo absorpcyjne w podczerwieni. Długość fali (mikrony)
Pryzmat z chlorku sodowego.

