



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 21. X. 1963 (P 102 787)

Pierwszeństwo: _____

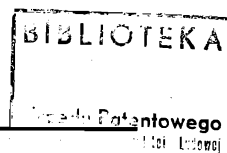
Opublikowano: 18. XII. 1964

Kl. 23a, 6

MKP C 11 b

9/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Janusz Kulesza, mgr inż. Mieczysław
Wilczek, mgr inż. Edmund Krzyżanowski, mgr
inż. Paulina Krzyżanowska, mgr inż. Józef Góra
Właściciel patentu: Warszawska Fabryka Syntetyków Zapachowych,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania środków zapachowych przez utlenienie α -pinenu lub terpentyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środków zapachowych na drodze utleniania α -pinenu lub terpentyny. Jak wiadomo utlenianie pinenu lub terpentyny prowadzi do otrzymania różnego rodzaju związków, w zależności od sposobu prowadzenia reakcji utleniania.

Utlenianie ozonem prowadzi do wytworzenia kwasu lub aldehydu pinonowego. Utlenianie nadmanganianem potasowym lub kwasem chromowym prowadzi do wytworzenia kwasu pinonowego. Działaniem dwutlenku selenu otrzymuje się z α -pinenu mieszaninę myrtenolu i myrtenalu.

Do celów perfumeryjnych mogą znaleźć zastosowanie głównie związki otrzymane przez utlenianie α -pinenu tlenem lub powietrzem. Otrzymuje się w tym wypadku mieszaninę wielu związków, wśród których dominuje werbenol i werbenon. Werbenol charakteryzuje się zapachem werbenowo-bzowym, natomiast werbenon posiada zapach mentonowo-miętowy.

Utlenianie powietrzem lub tlenem węglowodorów terpenowych zachodzi bardzo powoli. Można tę reakcję przyspieszyć przez zastosowanie katalizatorów. Jako katalizatory najczęściej stosuje się sole manganowe i kobaltowe kwasów organicznych najkorzystniej stearynowego, olejowego, abietynowego i innych.

Mieszanina związków powstała w wyniku utleniania α -pinenu lub terpentyny posiada specyficzny, mniej lub bardziej przyjemny zapach, którego cha-

2

rakter uzależniony jest od sposobu prowadzenia procesu utleniania.

Zasadniczą i najważniejszą właściwością wymaganą od środków stosowanych w perfumerii jest przyjemny, charakterystyczny zapach. Stwierdzono, że można uzyskać przez utlenianie α -pinenu lub terpentyny mieszaninę związków posiadających bardzo przyjemny leśny zapach, jeśli proces utleniania powietrzem lub tlenem prowadzi się w obecności katalizatora przygotowanego z roztworu kalafonii w α -pinenie względnie terpentynie i alkoholu alifatycznego, najkorzystniej alkoholu etylowego, zalkalizowanego do pH = 8 i wodnego roztworu azotanu kobaltowego oraz soli żelaza, niklu, miedzi i wolframu.

W celu przeprowadzenia sposobu według wynalazku kalafonię w ilości 10—15 części wagowych rozpuszcza się w mieszaninie składającej się z 100—200 części wagowych α -pinenu lub terpentyny i 5—15 części wagowych alkoholu alifatycznego, najkorzystniej alkoholu etylowego.

Po rozpuszczeniu się kalafonii roztwór ten alkalinizuje się ługiem sodowym względnie potasowym do pH = około 8 i dodaje 20—40 części wagowych 18—20% wodnego roztworu azotanu kobaltowego, zawierającego sole, najkorzystniej azotany, chlorki lub siarczany żelaza, niklu, miedzi i wolframu w ilości 5% wagowych każdej z tej soli w stosunku do ilości soli kobaltu. Po wymieszaniu oddziela się od warstwy wodnej warstwę α -pinenową

względnie terpentynową, która stanowi katalizator utleniania w sposobie według wynalazku. Katalizator ten w ilości 100—300 części wagowych dodaje się do 1500 części wagowych α -pinenu lub terpentyny, którą przedmucha się tlenem lub powietrzem. Następnie masę reakcyjną zobojętnia się węglanem sodowym i poddaje sedimentacji w kolumnie sedimentacyjnej.

Wytworzony sposobem według wynalazku środek zapachowy może być stosowany bezpośrednio jako kompozycja perfumeryjna o zapachu leśnym, względnie może być składnikiem innych kompozycji zapachowych. Rozdestylowanie produktu na frakcje prowadzi do uzyskania komponentów o różnych odcieniach zapachu np. jedna z frakcji wykazuje zapach zbliżony do olejku paczulowego.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest to, że w wyniku utleniania α -pinenu lub terpentyny powstają również wysokocząsteczkowe polimery, które spełniają rolę utrwalcza środków zapachowych. Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład. 10,5 kg kalafonii rozpuszcza się w mieszaninie 150 kg terpentyny i 7 kg etanolu. Do tego roztworu wkrapla się przy mieszanii 40%-owy ług sodowy aż do uzyskania wartości $\text{pH} = 8$. Następnie ciągle mieszając dodaje się 35 kg — 18,5%-owego wodnego roztworu azotanu kobaltowego zawierającego po 2% (w stosunku do wagi azotanu kobaltowego) soli żelaza, niklu, miedzi i wolframu.

Po zakończeniu dodawania roztworu azotanu kobaltowego miesza się jeszcze przez pół godziny i po odstaniu oddziela się warstwę terpentynową, którą stanowi katalizator.

1350 kg terpentyny podgrzewa się do temperatury 50—70°C, dodaje 53 kg katalizatora i przedmucha silnym strumieniem powietrza przez 48 godzin. Po 16 i 32 godzinach dodaje się ponownie po 53 kg katalizatora.

Następnie masę poreakcyjną zobojętnia się węglanem sodowym i poddaje sedimentacji w kolumnie sedimentacyjnej.

Produkt jest klarowną cieczą o przyjemnym, charakterystycznym leśnym zapachu. Po rozdestylowaniu otrzymuje się frakcje o różnych odcieniach zapachowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środków zapachowych przez utlenianie α -pinenu lub terpentyny tlenem lub powietrzem w obecności katalizatora znamieny tym, że utlenianie α -pinenu lub terpentyny prowadzi się w obecności katalizatora użytego w ilości 100—300 części wagowych na 1500 części wagowych α -pinenu lub terpentyny, przygotowanego przez rozpuszczenie 10—15 części wagowych kalafonii w 100—200 częściach wagowych α -pinenu lub terpentyny z dodatkiem 5—15 części wagowych alkoholu alifatycznego, najkorzystniej etanolu, zakwaszenie tego roztworu do wartości $\text{pH} = \text{około } 8$ za pomocą ługu sodowego lub potasowego i zmieszanie z 20—40 częściami wagowymi 18—20% wodnego roztworu azotanu kobaltowego zawierającego sole żelaza, niklu, miedzi i wolframu najkorzystniej w postaci azotanów, chlorków lub siarczanów, w ilości 5% wagowych każdej z nich w stosunku do ilości azotanu kobaltowego a następnie oddzielenie od warstwy wodnej warstwy α -pinenowej lub terpentyny, która stanowi katalizator.

Dokonano dwóch poprawek

