



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

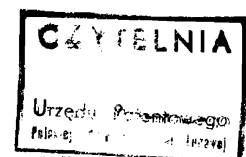
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C07C 33/02

Zgłoszono: 81 04 23 (P. 230832)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 01



Opis patentowy opublikowano: 1985 12 30

Twórcy wynalazku: Józef Góra, Anna Monkiewicz, Władysław Brud,
Mirosław Pilecki, Zygmunt Marczewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania nowego 2,5,9-trimetylo-2-etylodekadien-4,8-olu-1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowego związku 2,5,9-trimetylo-2-etylodekadien-4,8-olu-1, zwanego w dalszej części opisu dihydroizofarnezolem, stanowiącego nowy środek zapachowy, obdarzony nadzwyczaj trwałym, przyjemnym kwiatowym zapachem.

Sposób otrzymywania dihydroizofarnezolu według wynalazku polega na tym, że 2-metylobutanal poddaje się C-alkilowaniu za pomocą linalolu w obecności kwasowych katalizatorów, korzystnie kwasu dodecylobenzenosulfonowego, p-toluenosulfonowego lub naftylosulfonowego, w środowisku rozpuszczalników organicznych, korzystnie cykloheksanu lub toluenu, tworzących azeotrop z wodą o temperaturze wrzenia poniżej 100°C, a także w obecności antyutleniaacza, jak p-tert-butylofenolu lub tert-butylohydroksyanizolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, w aparaturze zawierającej nasadkę do azeotropowego usuwania wody w czasie 12–30 godzin do chwili zaprzestania wydzielania się wody.

W sposobie według wynalazku na 100 części wagowych linalolu stosuje się 100–200 części wagowych 2-metylobutanalu, 200–500 części wagowych rozpuszczalnika, 0,1–0,5 części wagowych katalizatora oraz 0,01–0,02 części wagowych przeciwutleniacza.

Po zakończeniu reakcji C-alkilowania usuwa się z mieszaniny reakcyjnej katalizator przez adsorpcję za pomocą zasadowego tlenku glinu lub szerokoporowatego żelu krzemionkowego, a następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik oraz nadmiar 2-metylobutanalu, po czym wyodrębnia się dihydroizofarnezal, czyli 2,5,9-trimetylo-2-etylodekadien-4,8-ol-1 z wydajnością 50–55% przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany w wyniku C-alkilowania dihydroizofarnezal jest w postaci bezbarwnej lub lekkosłomkowej cieczy o temperaturze wrzenia 98–100°C przy 173,5 N/m², $n_D^{20}=1,4695$, przy czym widmo IR zawiera charakterystyczne pasmo dla grupy aldehydowej przy 1725 cm⁻¹.

Według danych chromatografii gazowej dihydroizofarnezal stanowi mieszaninę izomerów geometrycznych E i Z w stosunku 60:40. Dihydroizofarnezal posiada także przyjemny zapach kwiatowy i charakteryzuje się dużą trwałością, zarówno w środowisku alkalicznym, jak i kwasowym i z tego względu może być stosowany w kompozycjach zapachowych oraz w kompozycjach do perfumowania innych preparatów.

Tak otrzymany dihydroizofarnezal poddaje się następnie reakcji redukcji wodorkiem borowo-sodowym w środowisku niższych alkoholi alifatycznych, korzystnie w metanolu lub w izopropanolu, względnie prowadzi się kataliczne, selektywne uwodornienie grupy aldehydowej do alkoholowej w obecności miedzi Raneya.

Proces redukcji lub uwodornienia dihydroizofarnezalu do dihydroizofarnezolu prowadzi się w znany sposób do uzyskania negatywnej próby na obecność wyjściowego aldehydu, metodą chromatografii cienkowarstwowej. Wydajność dihydroizofarnezolu otrzymanego sposobem według wynalazku wynosi 85–95% wydajności teoretycznej. Dihydroizofarnezol jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym, trwałym, przyjemnym kwiatowym zapachu z nutą ambrową i następujących stałych fizykochemicznych: temperatura wrzenia 94–96°C przy 120 N/m², $n_D^{20} = 1,4799$. Widmo IR zawiera charakterystyczne pasma przy 3300 cm⁻¹ i 1035 cm⁻¹. Podobnie jak wyjściowy aldehyd, dihydroizofarnezol stanowi mieszaninę izomerów E i Z w stosunku 60 : 40 i może być stosowany w kompozycjach perfumeryjnych oraz w kompozycjach do perfumowania różnych wyrobów, jak kosmetyków, proszków do prania, szamponów czy płynów kąpielowych, korzystnie w ilości 0,5–20% wagowych.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład nie ograniczając jego zakresu.

Przykład. W aparaturze złożonej z kolby okrągłodennej o pojemności 2 dm³, chłodnicy zwrotnej i nasadki do azeotropowego usuwania wody umieszczono 154 g linalolu, 172 g 2-metylobutanalu, 400 g cykloheksanu, 0,2 g kwasu dodecylobenzanosulfonowego oraz 0,02 g p-t-butylofenolu. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia mieszaniny w czasie 30 godzin do chwili wydzielania się ilości wody bliskiej ilości teoretycznej. Przebieg reakcji kontrolowano metodą chromatografii cienkowarstwowej. Po zakończeniu procesu do wystudzonej mieszaniny dodano 40 g żelu krzemionkowego i pozostawiono na 6 godzin w temperaturze pokojowej. Po odsączeniu żelu z przesączu oddestylowano cykloheksan i nadmiar 2-metylobutanalu, a pozostałość poddano destylacji frakcyjnej. Otrzymano 113 g (51% wydajności teoretycznej) czystego chromatograficznie dihydroizofarnezalu o temperaturze wrzenia 98–100°C, przy 173,5 N/m² i $n_D^{20} = 1,4695$, wykazującego charakterystyczne pasmo absorpcji dla grupy aldehydowej przy 1725 cm⁻¹, stanowiącego mieszaninę izomerów E i Z w stosunku 60 : 40.

94 g dihydroizofarnezalu wkropiono następnie do zawiesiny 6,4 g borowodorku sodowego w 500 cm³ izopropanolu z taką szybkością, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 25°C. Następnie całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 20 godzin, po czym dodano porcjami 120 cm³ 10% wodnego roztworu kwasu octowego. Po oddestylowaniu izopropanolu dodano do pozostałości 500 cm³ eteru etylowego. Całość przeemywano kolejno solanką, roztworem węgla sodowego i ponownie solanką do odczynu obojętnego i suszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Po odparowaniu eteru pozostałość poddano destylacji frakcyjnej.

Otrzymano 76 g dihydroizofarnezolu (85% wydajności teoretycznej) o temperaturze wrzenia 94–96°C przy 120 N/m² i $n_D^{20} = 1,4799$, stanowiącego zgodnie z analizą chromatografii gazowej mieszaninę izomerów E i Z w stosunku 60 : 40. W widmie IR stwierdzono obecność charakterystycznych pasm przy 3300 cm⁻¹ i 1035 cm⁻¹ oraz brak sygnału od grupy aldehydowej.

Poniżej podano skład kompozycji zapachowych z zastosowaniem dihydroizofarnezalu i dihydroizofarnezolu w procentach wagowych.

1. Dihydroizofarnezal	0,5–10%
2. Dihydroizofarnezol	0,5–20%
3. Olejek bergamotowy	3 –10%
4. Olejek paczulowy	1 – 5%
5. Santalidol	0,5– 3%
6. Olejek kolendrowy	0,5– 2%
7. Octan wetiwerilu	5 –10%
8. Olejek cytrynowy	1 – 5%
9. Olejek słodkiej pomarańczy	5 –10%
10. Olejek neroli bigarade	2 – 5%
11. Aldehyd heksylcynamonowy	5 –10%
12. Octan linalylu	5 –10%

13. Geraniol	1 - 8%
14. Alkohol fenyletylowy	5 - 10%
15. Octan cedrylu	0,5- 3%
16. Metylojonon gamma	0,5- 3%
17. Resinoid labdanumu	2 - 4%
18. Heliotropina	1 - 5%
19. Piżmo ambretowe	2 - 4%
20. Absolut cybetu	0,1- 0,5%

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania nowego 2,5,9-trimetylo-2-etylodekadien-4,8-olu-1. **znamienny tym**, że 2-metylobutanal poddaje się C-alkilowaniu za pomocą linalolu w obecności kwasowych katalizatorów, korzystnie kwasu dodecylobenzenosulfonowego, p-toluenosulfonowego lub naftylosulfonowego, w środowisku rozpuszczalników organicznych, korzystnie cykloheksanu lub toluenu, tworzących azeotrop z wodą o temperaturze wrzenia poniżej 100°C, a także w obecności antyutleniaacza, jak p-tert-butylofenolu lub tert-butylohydroksyanizolu, przy czym na 100 części wagowych linalolu stosuje się 100–200 części wagowych 2-metylobutanalu, 200–500 części wagowych rozpuszczalnika, 0,1–0,5 części wagowych katalizatora oraz 0,01–0,02 części wagowych przeciwutleniacza, a tak otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w czasie 12–30 godzin, a następnie po zakończeniu reakcji C-alkilowania usuwa się z mieszaniny reakcyjnej katalizator oraz oddestylowuje rozpuszczalnik i nadmiar 2-metylobutanalu, po czym wyodrębnia się dihydroizofarnesal, który z kolei redukuje się do dihydroizofarnesolu za pomocą wodorku borowo-sodowego w niższych alkoholach alifatycznych, korzystnie metanolu lub izopropanolu lub uwodornia się katalitycznie w obecności miedzi Raneya.