



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 12.IX.1968 (P 129 019)

Pierwszeństwo: 13.IX.1967 Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

Opublikowano: 28.II.1974

Kl. 12o,25

~~MKP C07o 40/45~~

C07C, 49/45

Twórca wynalazku: Jack Herbert Blumenthal

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

## Sposób wytwarzania nowych substancji zapachowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych substancji zapachowych.

Substancje zapachowe otrzymane sposobem według wynalazku, są ketonami i wytwarza się je przez acylowanie trójalkilocyklododecenów i odzyskanie acylowanego produktu. Związki wytwarzane tym sposobem stosuje się jako substancję czynną w perfumach i mieszaninach modyfikujących zapach, przy czym odznaczają się one pożądanym, leśnym zapachem.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku można otrzymać substancje o różnych zapachach zależnie od warunków reakcji i dalszej obróbki substancji wytwarzanych w reakcji.

Wynalazek ilustrują załączone rysunki:

Fig. 1 przedstawia widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) nowego, 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 zgodnie ze sposobem według wynalazku, a fig. 6 przedstawia widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR) nowej izomeryzowanej substancji.

Jako cykliczne węglowodory poddawane przeróbce sposobem według wynalazku stosuje się trójalkilo- podstawione cyklododeceny, korzystnie cyklododeceny o 1—3 nienasyconych wiązaniach pomiędzy atomami węgla, z niższymi grupami alkilowymi, zawierające 1—3 atomów węgla, przy

2

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. Do cyklododecenów stosowanych w sposobie według wynalazku należą 1,5,9 — trójmetylocyklododekatrien-1,5,9, 1,5,9-trójmetylocyklododekatrien — 1,5,10 i inne trójmetylocyklododekatrieny.

Stosować można mono-, di- i trienowe cyklododeceny, przy czym gdy materiał wyjściowy jest trieniem otrzymanym przez trimeryzację polienowych węglowodorów, to substancje z jednym i dwoma wiązaniami nienasyconymi można otrzymać przez uwodornienie trienów. Acylowany cyklododecen wytworzony sposobem według wynalazku można również uwodornić, jeśli pożądanym jest niższy stopień nienasycenia. Cyklododecen jako materiał wyjściowy stanowi przeważnie mieszaninę rozmaitych izomerów cis-trans. Stwierdzono, że niektóre z nich są odpowiednie do stosowania w sposobie według wynalazku.

Stwierdzono, że lepsze wyniki otrzymuje się, gdy stosuje się cyklododecen o co najmniej 90% czystości. Jeżeli stosuje się stosunkowo surowy materiał można go oczyścić do pożądanego stopnia znanymi metodami, takimi jak destylacja, ekstrakcja itp. Położenie podstawników alkilowych i położenie podwójnych wiązań w pierścieniu cy-

klododecenu może być różne i zależy od materiału wyjściowego i sposobu przygotowania cyklo-dodecenu.

Jako środek acylujący, używany w sposobie według wynalazku może być stosowana każda substancja zdolna do przyłączenia pożądanej grupy acylowej do pierścienia. Pożądanymi środkami acylującymi są bezwodniki kwasów karboksylowych, takie jak bezwodnik propionowy i masłowy. Korzystnym środkiem acylującym stosowanym w sposobie według wynalazku jest bezwodnik octowy. Mogą być użyte środki acylujące, takie jak halogenki acylowe, jak na przykład chlorek acetylu lub inne podobne substancje. Acylowanie można przeprowadzać w obecności rozpuszczalnika lub w innym środowisku będącym cieczą obojętną w stosunku do reagentów, katalizatora i każdego innego materiału modyfikującego, obecnego w masie reakcyjnej. Tak więc jako środowisko stosowane w sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się węglowodory i nasycone chlorowane węglowodory. Pożądanym środowiskiem w sposobie według wynalazku jest 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 w mieszaninie reakcyjnej nadmiaru trójalkilocyklo-dodecenu.

Korzystnie reakcję przeprowadza się w obecności katalizatora kwaśnego. Stwierdzono, że specjalnie pożądane jako katalizatory są środki acylujące Friedel Crafts'a. Tak więc korzystnymi katalizatorami są: trójfluorek borowy, chlorek cynowy, chlorek żelazowy i chlorek cynkowy. Stosować można takie substancje tworzące w warunkach reakcji takie katalizatory. Na przykład można stosować kompleks trójfluorku boru z eterem lub kompleks trójfluorku boru z kwasem octowym.

Jeżeli stosuje się silny środek acylujący Friedel-Crafts'a pożądana jest niższa temperatura reakcji dla ułatwienia kontroli szybkości reakcji. Jeżeli stosuje się słabsze związki Friedel-Crafts'a, aby osiągnąć odpowiednio dużą szybkość reakcji pożądana jest wyższa temperatura. I tak reakcję przeprowadza się w temperaturze od około poniżej  $-5^{\circ}\text{C}$  do około  $100^{\circ}\text{C}$ , korzystnie w zakresie od około  $-5^{\circ}\text{C}$  do około  $70^{\circ}\text{C}$ . Tak więc, stosując trójfluorek boru, można stosować łaźnię lodową o temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ , a stosując chlorek cynowy lub żelazowy korzystna jest temperatura  $10^{\circ}\text{C}$ – $50^{\circ}\text{C}$ . Chlorek cynkowy daje dobre wyniki w temperaturze około  $70^{\circ}\text{C}$ .

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

Czas reakcji zmienia się zależnie od temperatury, stężeń reagentów i katalizatora oraz poszcze-

gólnych reagentów i katalizatora użytych do reakcji. Czas reakcji waha się w granicach od około pół godziny do około 10 godzin.

Reakcję można prowadzić pod ciśnieniem niższym lub wyższym od atmosferycznego. Ciśnienie zmienia się zależnie od dodanego środowiska, jeżeli występuje ono w mieszaninie reakcyjnej, od środka acylującego i od temperatury, przy czym korzystnie jest aby reakcja przebiegała pod ciśnieniem atmosferycznym.

Po zakończeniu reakcji acylowany produkt wyodrębnia się z masy reakcyjnej. Korzystnym sposobem oczyszczania jest usunięcie katalizatora z układu przez działanie odpowiednią substancją zasadową, taką jak stosunkowo mocna zasada, na przykład wodorotlenek sodowy, albo stosunkowo słabą zasadą, na przykład solą mocnej zasady i słabego kwasu, taką jak węglan sodowy, octan sodowy i tym podobne.

Po usunięciu katalizatora, jak opisano powyżej, masę reakcyjną ekstrahuje się w celu zateżenia pożądanymi produktami i/albo ekstrakt destyluje. Częściowo oczyszczony materiał korzystnie oczyszcza się za pomocą frakcjonowanej destylacji. Jeżeli to pożądane, można przeprowadzić inne lub dalsze oczyszczanie na drodze chromatograficznej.

Jak już stwierdzono masa reakcyjna zawiera pewną ilość dodatkowych składników i korzystne jest aby oczyścić ją, zanim zostanie użyte do olejków zapachowych, perfum i kompozycji modyfikujących zapach. Do wielu celów pożądane jest posiadanie substancji o wyższym stopniu czystości, które są pojedynczymi substancjami lub mieszaniną ściśle określonych substancji. Do tego celu właściwymi substancjami są alkilomonocykliczne ketony o wzorze 1, w którym  $R_1$  oznacza niższą grupę alkilową zawierającą 1 — 6 atomów węgla, korzystnie grupę metylową lub etylową,  $R_2$  oznacza grupę metylową lub metylenową, a  $R_3$  i  $R_4$  oznaczają grupy metylowe nie leżące obok siebie. Keton ten zawiera 0 — 3 nie leżących obok siebie, podwójnych wiązań między atomami węgla. Jeżeli występują dwa podwójne wiązania to nie leżą przy tym samym atomie węgla, a więc wiązania te nie są allenowymi. W pewnych korzystniejszych przypadkach alkilo-monocykliczne ketony posiadają wzór strukturalny 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, o 1—6 atomach węgla, korzystnie grupę metylową lub etylową, przy czym we wzorze tym nie ma więcej niż jedno podwójne wiązanie między atomami węgla, a więc jedna z przerywanych linii oznacza podwójne wiązanie między atomami węgla, a inne dwie oznaczają pojedyncze wiązania. Stosownie do tego, we wzorze 3 m oznacza 0 lub 1, n oznacza 1 lub 2, p oznacza 2 lub 3,  $a/m+n+p=5$ . Zrozumiałym jest, że wzory strukturalne oznaczają izomery cis i trans tych nowych ketonów, jak również stereoisomery.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się także substancje o wzorze strukturalnym 4 o zapa-

chu kamforowo-leśno-żywicznym. Zgodnie z wynikami spektroskopii masowej ciecz ta ma ciężar cząsteczkowy 246 (pik pierwotnego jonu), pik podstawowy m/e wynosi 43 dla grupy  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ , 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 Model 621 pokazano na fig. 1; widmo jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) otrzymane 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  $\text{cm}^{-1}$ , pasma  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  przy długościach fal 1660 i 830  $\text{cm}^{-1}$  i pasmo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$  przy długości fali 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Widmo jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) wskazuje:

| Wyznaczona grupa                          | Chemiczne przesunięcie (ppm) | Liczba protonów |
|-------------------------------------------|------------------------------|-----------------|
| $\text{C}=\text{H}$                       | 5,00 (multiplet)             | 3 ( 3,1)        |
| $>\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$   | 3,00—2,50 (multiplet)        | 3 ( 2,8)        |
| $>\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ | 2,17,2,00 (płaskie singlety) | 9 ( 9,3)        |
| $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$           | 1,97 (singlet)               |                 |
| $>\text{C}-\text{CH}_3$                   | 1,67—1,41                    | 11 (10,9)       |
| $>\text{CH}_2$                            |                              |                 |

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

Trójmetryloacylową pochodną można uwodornić w celu zniesienia jednego, dwu lub trzech podwójnych wiązań.

Dwuhydroacylowe (jedno uwodornione) pochodne posiadają wzory 6, 7 i 8.

Ciecz ta ma zapach żywicy leśnej, podobny do zapachu nieuwodornionych pochodnych acylowych, opisanych powyżej i widmo absorpcyjne w podczerwieni (IR), które pokazuje fig. 3. Widmo wykazuje pasmo  $>\text{C}=\text{O}$  przy długości fali 1710  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$  przy długości fali 1755  $\text{cm}^{-1}$  i pasma  $\text{C}=\text{CH}-$  przy długości fali 1670  $\text{cm}^{-1}$  i 830  $\text{cm}^{-1}$ .

Podobne dwuwodoropochodne acylowe można otrzymać przez początkowe monouwodornienie węglowodoru-trójmetrylocykłododekatrienu- i następne acylowanie uwodornionego związku, zgodnie ze sposobem acylowania, opisanym powyżej. 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  $>\text{C}=\text{O}$  przy długości fali 1712  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$  przy długości fa-

li 1755  $\text{cm}^{-1}$ , pasma  $>\text{O}=\text{CH}$  przy długościach fal 1670 i 832  $\text{cm}^{-1}$ , i pasma  $=\text{CH}_2$  przy długościach fal 3080, 1645 i 895  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $>\text{C}=\text{O}$  przy długości fali 1710  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$  przy długości fali 1755  $\text{cm}^{-1}$  i pasma  $>\text{C}=\text{CH}$  przy długościach fal 1670 i 830  $\text{cm}^{-1}$ . Podobne czterowodoropochodne acylowe można otrzymać przez początkowe dwuwodornienie węglowodoru i następne acylowanie zgodnie ze sposobem acylowania, opisanym powyżej. 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 Perkin-Elmer Model 21 pokazano na fig. 8. To widmo wykazuje pasmo  $>\text{C}=\text{O}$  przy długości fali 1712  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$  przy długości fali 1755  $\text{cm}^{-1}$ , pasma  $>\text{C}=\text{CH}-$  przy długościach fal 1670  $\text{cm}^{-1}$  i 832  $\text{cm}^{-1}$  i pasma  $=\text{CH}_2$  przy długościach fal 3080, 1645 i 895  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $>\text{C}=\text{O}$  przy długości fali 1710  $\text{cm}^{-1}$  i pasmo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$  przy długości fali 1755  $\text{cm}^{-1}$ .

Uwodornienie w celu otrzymania dwuwodorowych, czterowodorowych i sześciowodorowych pochodnych acylowych przeprowadza się przez dodanie pożądanej liczby moli wodoru pod ciśnieniem, w obecności katalizatora uwodorniania. Można tu stosować ciśnienie w zakresie od atmosferycznego do około 35,15  $\text{kg/cm}^2$ , dobre wyniki otrzymuje się pod ciśnieniem około 17,6  $\text{kg/cm}^2$ . Odpowiednią temperaturą jest temperatura 50°C—100°C lub wyższa. Dobre wyniki dają takie katalizatory, jak nikiel Raney'a pallad na węglu i tym podobne.

Jeżeli do acylowania cykłododecenu używa się bezwodnika propionowego i oczyszcza się masę reakcyjną, jak opisano powyżej, 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  $>\text{C}=\text{O}$  przy długości fali 1710  $\text{cm}^{-1}$ , dla  $>\text{C}=\text{CH}-$  przy długości fali 1670  $\text{cm}^{-1}$  i 828  $\text{cm}^{-1}$ , dla  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  przy długości fali 1112  $\text{cm}^{-1}$  i dla  $=\text{CH}_2$  przy długościach fal, 3080, 1645 i 890  $\text{cm}^{-1}$ . Związki te można poddawać uwodornianiu, jak opisano powyżej, albo izomerizacji, jak dalej podano.

Sprężony keton można wytwarzać z pochodnej acylowej przez traktowanie tej ostatniej środkiem powodującym izomeryzację takim, jak alkoholowy roztwór alifatycznego alkoholu 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 izomeryzowaną mieszaninę substancji, posiadającą temperaturę wrzenia 117°–123°C pod ciśnieniem 0,6 mm Hg i której jeden składnik posiada wzór 18.

Ciecz ta 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  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo  $O=C'-CH_3$  przy długości fali 1350  $\text{cm}^{-1}$ , pasmo  $>C=CH-$  przy długości fali 830  $\text{cm}^{-1}$  i pasmo sprężonych grup  $>C=O$  przy długości fali 1690  $\text{cm}^{-1}$ . Substancję tę można uwodarniać jednym, dwoma lub trzema molami wodoru, zgodnie z wyżej omówionymi sposobami w celu otrzymania pochodnych dwuwodorowych, czterowodorowych lub sześciowodorowych. Przez acylowanie trójmetylocykloodekatrienu uzyskanego przez trimeryzację mieszaniny izopranu i piperylenu otrzymuje się produkt wrzący w temperaturze 84°–93°C pod ciśnieniem 1,4 mm Hg który zawiera składnik o wzorze 19 i składnik o wzorze 20.— Ciecz ta odznacza się zapachem kamforowym.

Oczyszczone produkty wyżej opisane są środkami zapachowymi i można je włączać do różnych kompozycji, które mają być wzmocnione leśnym zapachem acylowej pochodnej trójalkilocyklodecenu. Stwierdzono, że związki otrzymane sposobem według wynalazku, wyjątkowo zwiększają trwałość kompozycji zapachowych, które w wielu przypadkach wystarcza na okres tygodni. Związki otrzymane sposobem według wynalazku można dodawać do kompozycji perfumeryjnych w ich czystej formie, lub jako mieszaniny produktów dla nadania pożądanego charakteru zapachowego w końcowym produkcie perfumeryjnym. Perfumy i kompozycje zapachowe są odpowiednie dla różnych perfum i mogą być także stosowane w celu potęgowania, modyfikowania lub wzmacniania naturalnych produktów zapachowych.

Cykliczne produkty acylowane sposobem według wynalazku posiadają wszystkie zalety, jako środki zapachowe i perfumy. Jak opisano wyżej, produkty 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 perfumeryjna” 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, związki otrzymane sposobem według wynalazku, można używać w połączeniu z nośnikami, ciekłymi spoiwami, rozpuszczalnikami, dyspergatorami, emulgatorami, środkami 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 otrzymane sposobem według wynalazku, 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 otrzymanych sposobem według wynalazku, która byłaby skuteczna w kompozycji perfumeryjnej, zależy od wielu czynników — zawartości innych składników, ich ilości i efektu, który pragnie się osiągnąć. Stwierdzono, że kompozycji perfumeryjnych zawierających tylko 3,0% wagowych mieszanin lub związków otrzymanych według wynalazku, 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, żądanego efektu w wykończonym produkcie i odżądanego zapachu.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku można używać same, w mieszaninach modyfikujących zapach, lub w kompozycjach perfumeryjnych jako składniki zapachowe w detergentach i mydłach, środkach odwaniających, 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 odwaniające, płyny kosmetyczne do rąk, preparaty ochronne do opalania się; w proszkach takich, jak talki, pudry do opylania, pudry do twarzy i tym podobne.

Podane poniżej przykłady ilustrują sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej o objętości 5 l, wyposażonej w mieszałkę, termometr, chłodnicę zwrotną, wkraplacz 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 trójmetylocyklododekatrien. Masę 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°–210°C pod ciśnieniem 2 mm Hg i ma trwały, leśny zapach ambry.

Przykład II. Do kolby reakcyjnej o objętości 500 ml, wyposażonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz wprowadza się 100 g chlorku metylenu ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 100 g 1,5,9-trójmetylocyklododekatrienu — 1,5,9, 10 g chlorku cynowego, 60 g bezwodnika octowego. Najpierw w kolbie umieszcza się chlorek metylenu i trójmetylocyklododekatrien. Następnie dodaje się chlorek cynowy w temperaturze 25°–30°C. Natychmiast po dodaniu chlorku cynowego, dodaje się bezwodnik octowy w temperaturze 20°–30°C. Reakcję prowadzi się w ciągu dwóch godzin w temperaturze 22°–28°C.

Pod koniec dwugodzinnego okresu czasu do masy dodaje się 100 ml benzenu, i następnie przemywa jedną objętością roztworu chlorku sodowego, otrzymując dwie fazy. Fazę organiczną oddziela się i przemywa jedną objętością 5% roztworu kwaśnego węglanu 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, leśnych zapach ambry.

Przykład III. Do kolby reakcyjnej o objętości 3 l wprowadza się 800 g 1,5,9-trójmetylocyklododekatrienu-1,5,9 i masę chłodzi się, dobrze mieszając, do temperatury 0°C. Wcześniej przygotowany roztwór 563 g eterowego kompleksu fluoru borowego i 457 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 przemywa się kolejno równymi objętościami wody, 5% roztworem 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  $\text{C}_{17}$ , 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 trójmetylocyklododekatrienu i 180 g bezwodnika octowego. Roztwór 10 g kompleksu fluoru 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 przemywa 300 ml 5% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie 300 ml roztworu soli. Rozpuszczalnik odparowuje się, otrzymuje się 946 g surowego produktu. Frakcjonowana destylacja daje 486 g zregenerowanego, wyjściowego trójmetylocyklododekatrienu i 243 acylowanego produktu (ketonu) wrzącego w temperaturze 118°–126°C pod ciśnieniem 1 mm Hg. Wydajność wynosi 59% wagowych (w stosunku do trójmetylocyklododekatrienu użytego do reakcji). Keton odznacza się leśnym zapachem ambry.

Przykład V. Do kolby reakcyjnej o pojemności 2 l wyposażonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną, wkraplacz i rurkę osuszającą wprowadza się 900 g trójmetylocyklododekatrienu, 250 g bezwodnika octowego i 45 g chlorku cynowego. 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 przemywa się 100 ml 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i następnie wodą, rozpuszczalnik odparowuje się, utrzymując 829 g surowego produktu. Frakcjonowana destylacja daje 542 g zregenerowanego trójmetylocyklododekatrienu i 223 g acylowanego produktu ketonowego, odznaczającego się leśnym zapachem ambry.

Przykład VI. Do mieszaniny 900 g trójmetylocyklododekatrienu 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 w 18°–20°C. Po zakończeniu dodawania chlorku cynowego mieszaninę miesza się przez następne dwie godziny, utrzymując temperaturę w 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°C pod ciśnieniem 1,7 mm Hg i odznaczającego się leśnym zapachem ambry. Chromatografia w układzie gaz — ciecz (GIC) wskazuje na mieszaninę izomerów, widmo absorpcyjne w podczerwieni I (IR) wskazuje na obecność niesprężonej grupy karbonylowej, spektroskopia masowa wskazuje na ciężar cząsteczkowy 260. Keton tak otrzymany przedstawiają wzory 16 i 17.

Przykład VII. Do mieszaniny 900 g dwuwodoro-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/cm<sup>2</sup>/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 czterowodoro-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/cm<sup>2</sup>/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, 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 o pojemności 1 l, wyposażonym w miesza-dło, umieszcza się 40 g ketonowego produktu otrzymanego według przykładu III, 125 g izopropanolu i 5 g niklu Raney'a. Mieszaninę uwododornia się pod ciśnieniem 35,15 kg/cm<sup>2</sup> i w temperaturze 100°C do momentu pochłonięcia jednego mola wodoru. Katalizator odsacza się i odparowuje rozpuszczalnik.

Pozostały olej, który oznaczono za pomocą oksymowania, zawiera 75% ketonu C<sub>17</sub>; 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  $\mu$ ) 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, uwodornia się 40 g produktu ketonowego z przykładu IV do momentu wchłonięcia dwu 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, uwodornia 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 o pojemności 500 ml, wyposażonego w miesza-dło, 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 ciężarze 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 o pojemności 500 ml, wprowadza się 100 g 1,5,9-trójmetylocykłododekatrienu-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 po-

mocą destylacji równowagowej do otrzymania 100 g produktu. Produkt ten ma te same własności 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 chromylu 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 o 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 o pojemności 1 l. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 4½ godziny w temperaturze 25°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 sodowego. Przemyty 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. Niżej podano przepis na przygotowanie kompozycji zapachowej.

| Składnik                                   | Ilość (gramy) |
|--------------------------------------------|---------------|
| Olejek cynamonowy absolutny                | 60            |
| Metylojon                                  | 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 wiwery 3%                 | 50            |
|                                            | 1.000         |

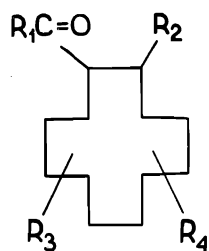
Powyższy zestaw zbadano i stwierdzono, że posiada te same pożądane właściwości bogactwa zapachu i trwałości, co bardzo kosztowny olejek wetiwerowy, a ponadto posiada nowy leśny zapach podobny do zapachu żywicy. Acylowany produkt z przykładu I może więc zastąpić tradycyjne materiały takie, jak drzewo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

Doskonałe wyniki otrzymuje się także stosując w powyższej kompozycji acylowe pochodne otrzymane według przykładów II—XIV zamiast acylowej pochodnej z przykładu I, lub w mieszaninie z nią. Mieszaniny tych produktów można także stosować w celu podniesienia zalet kompozycji zapachowej z przykładu XIII i innych kompozycji zapachowych lub kompozycji modyfikujących zapach.

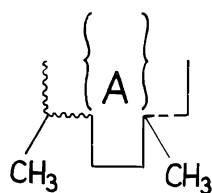
Stwierdzono ponadto, że nowe ketony otrzymane sposobem według wynalazku, można poddawać dalszym znanym reakcjom otrzymując pochodne. Dzięki temu ketony te można stosować jako produkty pośrednie do otrzymywania innych użytecznych materiałów. I tak nowe ketony można poddawać na przykład reakcji z hydroksyloaminą otrzymując pochodne oksymowe.

#### Zastrzeżenia patentowe

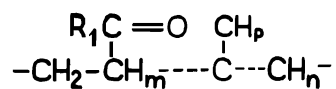
1. Sposób wytwarzania nowych substancji zapachowych o ogólnym wzorze 1, w którym  $R_1$  oznacza niższą grupę alkilową o 1 — 6 atomach węgla korzystnie grupę metylową lub etylową,  $R_2$  oznacza grupę metylową lub metylenową, a  $R_3$  i  $R_4$  oznaczają nie sąsiadujące ze sobą grupy metylowe przy czym keton ten zawiera od 0 — 3 nie sprzężonych potrójnych wiązań węgiel-węgiel, **znamienny tym**, że acyluje się trójmetylocyklododekatrien, a następnie odzyskuje substancję acylowaną.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako środek acylujący stosuje się niższy alifatyczny bezwodnik kwasowy lub halogenek kwasowy.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako środek acylujący stosuje się bezwodnik octowy.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako środek acylujący stosuje się bezwodnik propionowy.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności trójfluorku borowego, chlorku cynowego, chlorku żelazowego lub chlorku cynkowego.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od około —5°C do około 70°C.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że substancję acylowaną poddaje się działaniu środka powodującego izomeryzację w celu utworzenia łącznego ketonu.



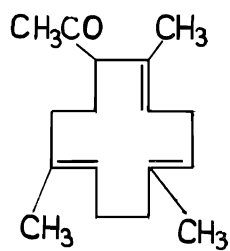
WZÓR 1



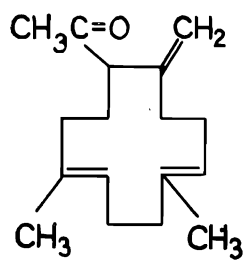
WZÓR 2



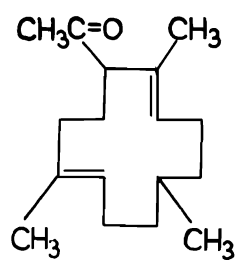
WZÓR 3



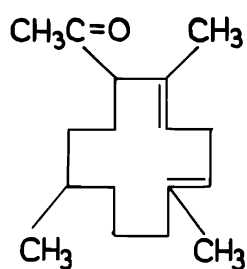
WZÓR 4



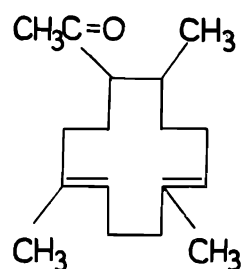
WZÓR 5



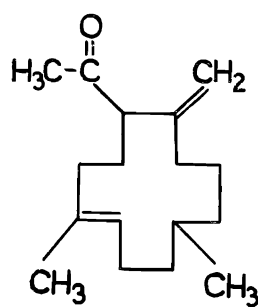
WZÓR 6



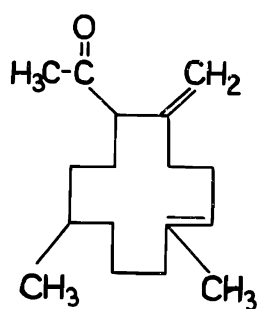
WZÓR 7



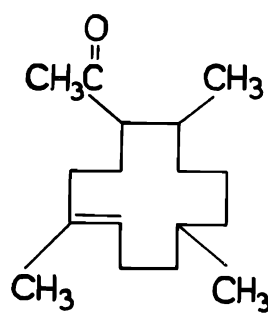
WZÓR 8



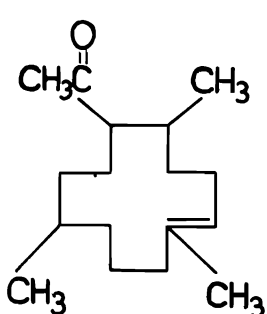
WZÓR 9



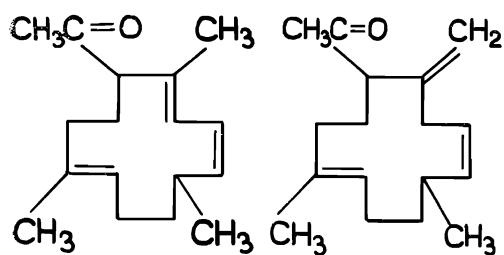
WZÓR 10



WZÓR 11

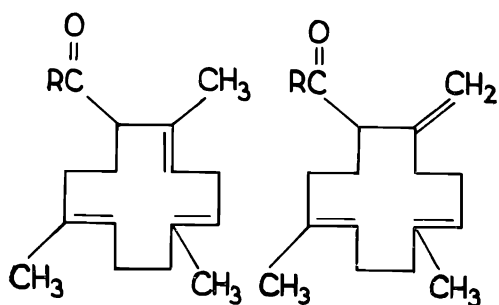


WZÓR 12



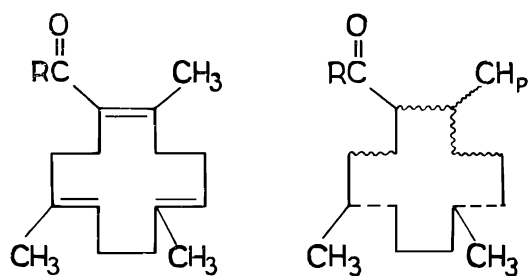
WZÓR 21

WZÓR 22



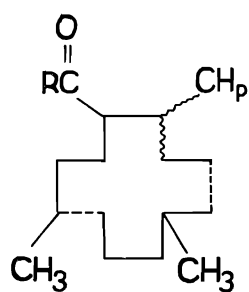
WZÓR 23

WZÓR 24



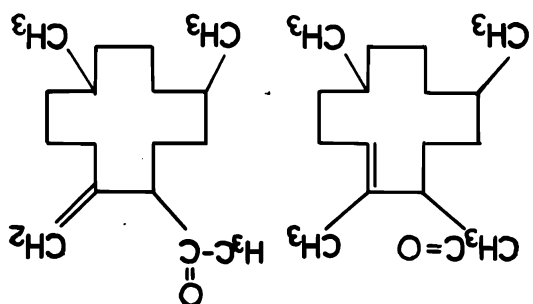
WZÓR 25

WZÓR 26

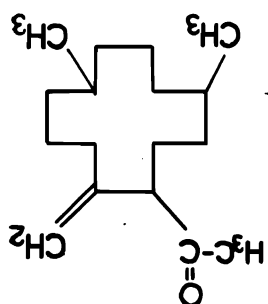


WZÓR 27

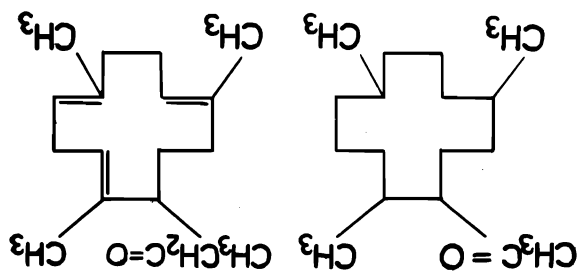
WZÖR 13



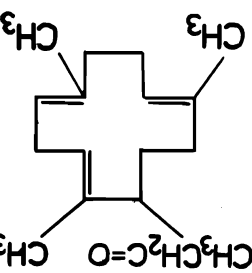
WZÖR 14



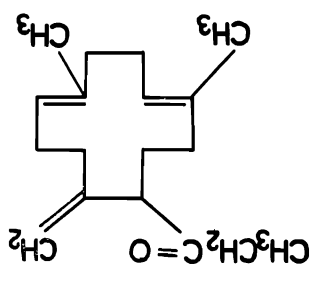
WZÖR 15



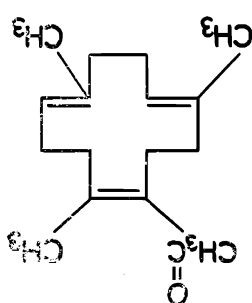
WZÖR 16



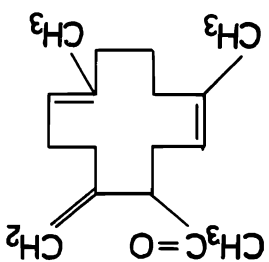
WZÖR 17



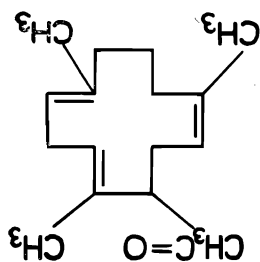
WZÖR 18

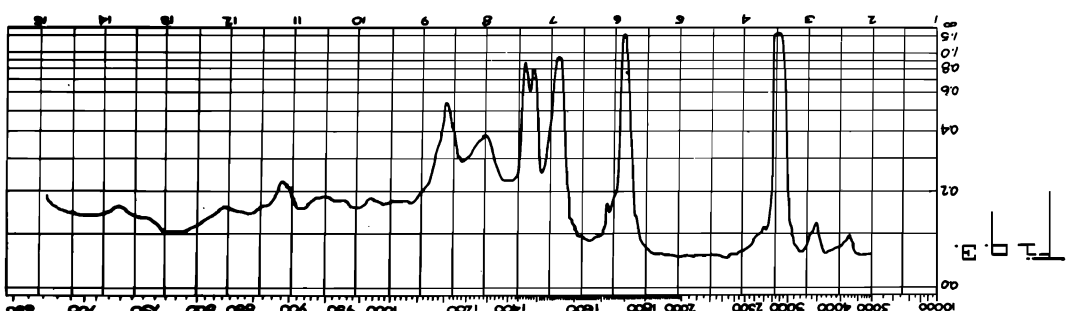
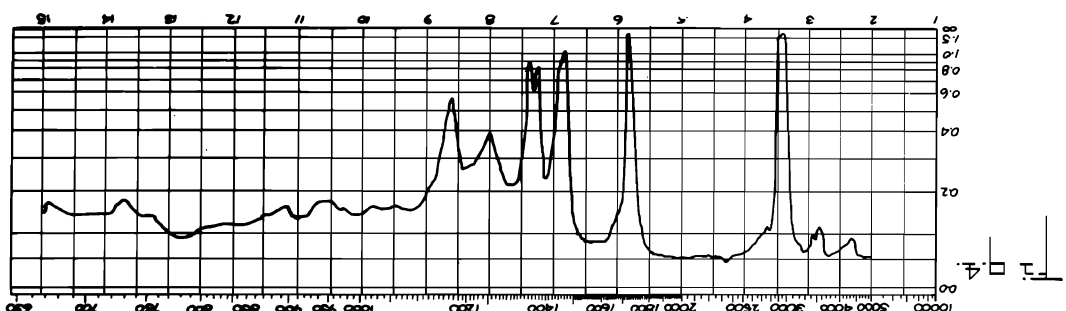
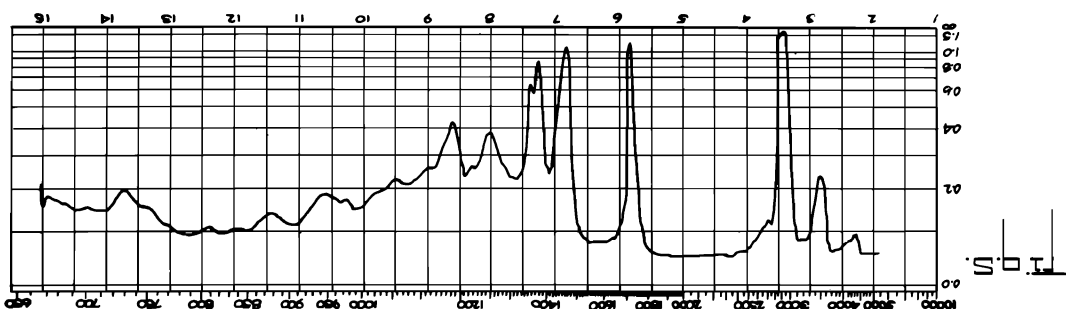
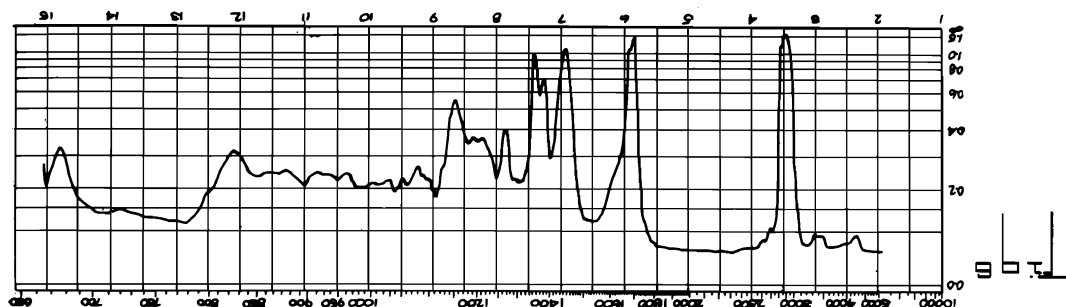


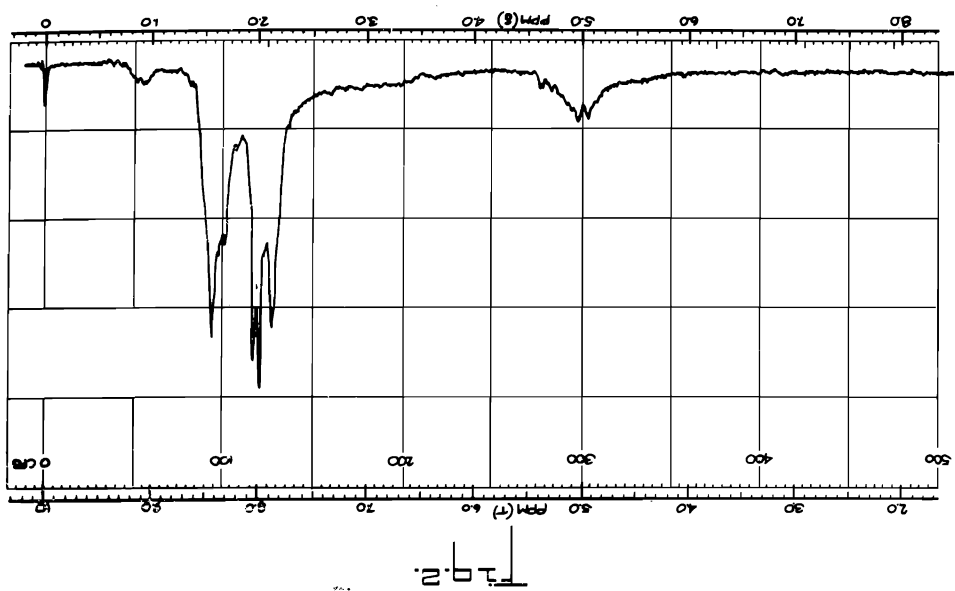
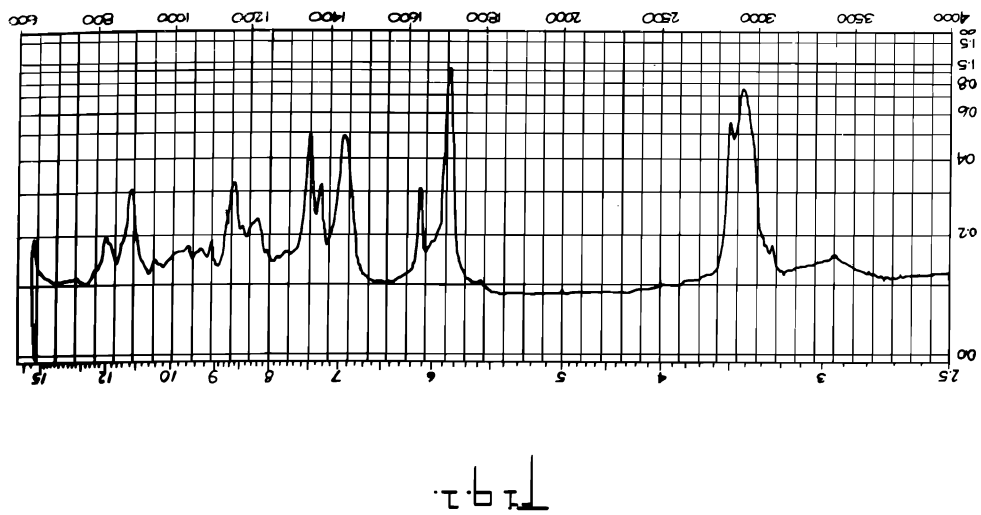
WZÖR 19

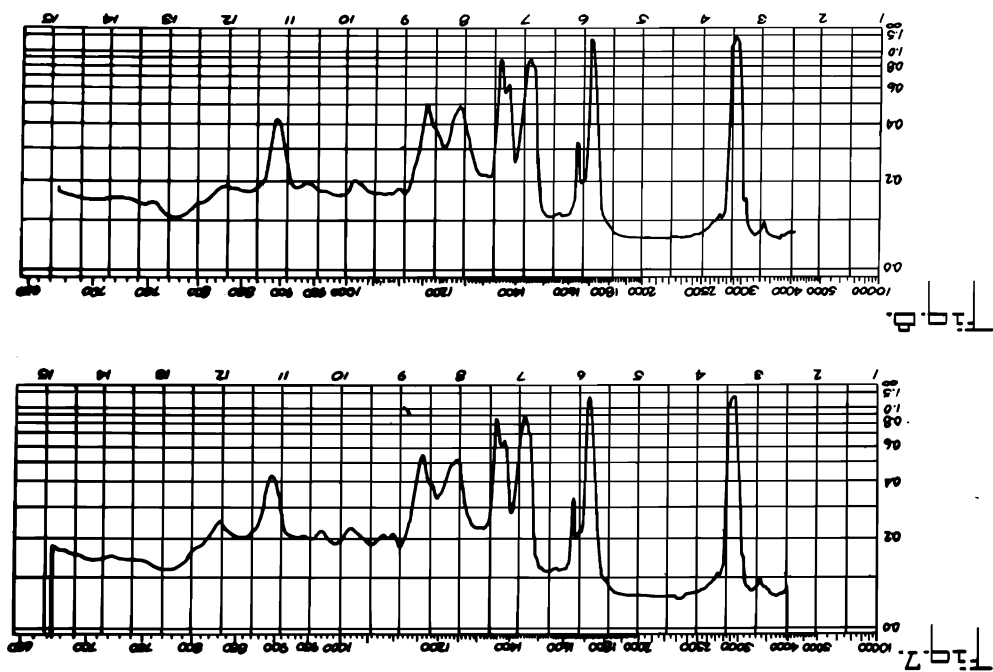


WZÖR 20









Zakłady Typograficzne, zam. 1014/73 — 105 egz.

Cena 10 zł