



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.08.73 (P. 164 542)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1976

MKP C07c 69/12

Int. Cl.².
C07C 69/12



Twórcy wynalazku: Janusz Kulesza, Józef Góra, Jerzy Podlejski,
Mironław Pilecki, Władysław Brud

Uprawniony z patentu: Fabryka Syntetyków Zapachowych „Pollena-
-Aroma”, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania octanu terpinylu

1

Octan terpinylu stosowany jest w wielu kompozycjach perfumeryjnych oraz do perfumowania wyrobów kosmetycznych, a zwłaszcza mydeł toaletowych i detergentów.

W literaturze naukowej i patentowej opisanych jest kilka sposobów otrzymywania octanu terpinylu polegających na estryfikacji alfa terpineolu bezwodnikiem kwasu octowego lub przyłączeniu kwasu octowego do niektórych węglowodorów terpenowych takich jak dwupenten oraz alfa i beta pinen. W tym ostatnim przypadku reakcja przebiega z jednoczesną izomeryzacją układu pinenowego i prowadzi do powstania mieszaniny estrów mono- i dwucyklicznych alkoholi terpenowych.

Według znanych sposobów acetylację alfa terpineolu przeprowadza się bezwodnikiem kwasu octowego w obecności kwasów mineralnych takich jak kwas siarkowy lub fosforowy względnie chlorkiem acetylu lub ketenem w obecności zasad organicznych. Dwie ostatnie metody acetylacji nie znalazły szerszego zastosowania w przemyśle ze względu na trudności technologiczne operowania dużymi ilościami chlorku acetylu lub ketenu. Keten ponadto jest związkiem niestabilnym, kosztownym i silnie toksycznym. Bezpośrednia acetylacja alfa terpineolu bezwodnikiem kwasu octowego w obecności kwasów mineralnych nie pozwala uzyskać wysokich wydajności octanu terpinylu z powodu konkurencyjnie przebiegającej reakcji odszczepienia wody z alfa terpineolu prowadzącej do two-

2

10 rzenia znacznych ilości niepożądanych węglowodorów terpenowych. Przy czym mimo prowadzenia reakcji w temperaturze poniżej 40°C ilość tych węglowodorów wynosi 10–20%. Podobne wyniki uzyskuje się prowadząc estryfikację według polskiego opisu patentowego nr 49079 w którym stosuje się katalizator powstały przez zmieszanie 10 części kwasu octowego z 1 częścią kwasu ortofosforowego.

15 20 Znana jest również metoda estryfikacji alfa terpineolu bezwodnikiem kwasu octowego w obecności octanu sodowego w temperaturze 20–60°C. Stwierdziliśmy jednak, że w tych warunkach reakcja acetylacji alfa terpineolu nie zachodzi do końca i w rezultacie uzyskuje się trudną do rozdzielenia mieszaninę octanu terpinylu i nieprzereagowanego alfa terpineolu.

25 30 Sposób otrzymywania octanu terpinylu według wynalazku eliminuje bądź ogranicza wady i niedogodności dotychczas opisanych metod i pozwala otrzymać produkt wysokiej jakości perfumeryjnej z wydajnością zbliżoną do teoretycznej. Sposób ten polega na estryfikacji alfa terpineolu bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze 20–32°C w obecności katalizatora składającego się z bezwodnika kwasu acetylonadchlorowego i acetylofosforowego w stosunku wagowym 1:10 rozpuszczonego w mieszaninie bezwodnika i kwasu octowego. Katalizator ten wprowadza się porcjami do mieszaniny reakcyjnej w ilości 5–10% wagowych w

stosunku do wagi substratów. Katalizator przygotowuje się przez zmieszanie w temperaturze pokojowej 1 części wagowej kwasu nadchlorowego, 10 części wagowych kwasu fosforowego i 90 części wagowych bezwodnika kwasu octowego. W warunkach tych po 20—24 godzinach mieszania otrzymuje się roztwór bezwodnika acetylonadchlorowego i acetylofosforowego w bezwodniku i kwasie octowym. Roztwór ten stanowi bardzo aktywny katalizator reakcji estyfikacji terpineolu bezwodnikiem kwasu octowego. Znamiennej cechą tak spreparowanego katalizatora jest to, że w odróżnieniu od kwasów mineralnych bezpośrednio wprowadzonych do środowiska reakcji estyfikacji alfa terpineolu nie wywołuje on w temperaturze poniżej 32°C niepożądaną, konkurencyjną reakcję dehydratacji terpineolu, dzięki czemu uzyskuje się wysoką wydajność estru.

Ustalono, że proces acetylacji alfa terpineolu należy prowadzić w temperaturze 20—32°C najkorzystniej 25—32°C dozując porcjami katalizator w ilości 5—10% najkorzystniej 5—7% wagowych w stosunku do wagi substratów do mieszaniny alfa terpineolu i bezwodnika kwasu octowego użytych w stosunku molowym 1:1,1 do 1:1,3. Po wprowadzeniu katalizatora reakcję acetylacji prowadzi się jeszcze 10—15 godzin w temperaturze 28—32°C. Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się perfumeryjnie czysty octan terpinolu o zawartości estru minimum 98% przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność czystego produktu wynosi 90—95% wydajności teoretycznej.

Przykład: Do reaktora wprowadza się 152 kg alfa terpineolu, 120 kg bezwodnika kwasu octowego podgrzewa mieszaninę reakcyjną do 24—25°C i wkrapla się podczas mieszania 7 kg katalizatora stanowiącego mieszaninę kwasu acetylonadchloro-

wego i acetylofosforowego w bezwodniku i kwasie octowym w ciągu 60 minut z taką szybkością, aby utrzymać temperaturę reakcji w granicach 28—32°C. Następną porcję katalizatora w ilości 8 kg wkrapla się po upływie 100—120 minut od momentu rozpoczęcia reakcji w ciągu kolejnych 60 minut, utrzymując temperaturę reakcji w granicach 28—32°C. Po wkropleniu całości katalizatora prowadzi się proces acetylacji nadal w temperaturze 28—32°C najlepiej 30° w ciągu 12 godzin. Następnie rozkłada się nadmiar nieprzereagowanego bezwodnika kwasu octowego przez dodanie 100 kg wody, przemywa wodą a następnie wodnym roztworem wodorowęglanu sodowego do odczynu obojętnego i surowy produkt oczyszcza się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 182 kg octanu terpinolu o temperaturze wrzenia 123—126°C przy 15 mm Hg i zawartości estru minimum 98%, $n_{D20} = 1,4660—1,4664$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania octanu terpinolu w reakcji estyfikacji alfa terpinolu bezwodnikiem kwasu octowego, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 20—32°C w obecności katalizatora spreparowanego przez zmieszanie w temperaturze pokojowej w ciągu 20—24 godzin 1 części wagowej kwasu nadchlorowego, 10 części wagowych kwasu fosforowego i 90 części wagowych bezwodnika kwasu octowego.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że katalizator używa się w ilości 5—10% wagowych korzystnie 5—7% wagowych w stosunku do wagi substratów terpineolu i bezwodnika kwasu octowego zmieszanych w stosunku molowym 1:1,1 do 1:1,3.