



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 15.VI.1963 (P 101 887)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 20.VI.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 69/14

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Edmund Krzyżanowski, Andrzej  
Walicki, Wiesław Lisowski, Ryszard Groszek

Właściciel patentu: Warszawska Fabryka Syntetyków Zapachowych,  
Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania octanu linalilu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu linalilu, cennego surowca w przemyśle środków zapachowych.

Znana jest metoda wytwarzania octanu linalilu przez estryfikację linalolu bezwodnikiem kwasu octowego w obecności octanu sodowego, w temperaturze wrzenia. Sposobem tym otrzymuje się produkt zawierający około 58% estru. Według innej metody acetylację prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika na przykład toluenu. Otrzymuje się produkt o zawartości 65% estru, pozostałość stanowią węglowodory terpenowe.

Znana jest również metoda acetylacji linalolu bezwodnikiem kwasu octowego w temperaturze 38—40° oraz jej modyfikacja w temperaturze nie przekraczającej 30°, w obecności katalizatora stanowiącego mieszaninę 9 części kwasu octowego i 1 części kwasu fosforowego. Katalizator nadaje się do użycia w reakcji dopiero po 24 godzinach od chwili przygotowania. Ta metoda pozwala wprawdzie na otrzymanie produktu o zawartości około 90% estru, wykazuje jednak szereg niedogodności. Najważniejszą z nich to konieczność stosowania do syntezy wyodrębnionego linalolu oraz wprowadzenie do masy reakcyjnej katalizatora zawierającego kwas octowy, który w zasadzie nie bierze udziału w reakcji, a wpływa ujemnie na własności zapachowe produktu. Wprowadzony z katalizatorem i wytwarzający się w czasie acetylacji kwas octowy działając na linalol powoduje jego dehydratację i cyklizację

2

prowadzącą do powstawania octanów geranylu, nerylu i terpinylu oraz cyklicznych węglowodorów. Związki te nie dają się łatwo usunąć z surowego produktu i powodują obniżenie czystości zapachowej octanu linalilu.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie octanu linalilu o dobrych właściwościach zapachowych, przez acetylację bezpośrednią oleju Bois de Rose lub olejku Ho, których głównym składnikiem jest linalol. Olejki stosowane do reakcji odwadnia się metodą oddestylowania wody pod zmniejszonym ciśnieniem. W wymienionych olejkach znajduje się około 85% linalolu i około 15% innych składników. Składniki te stanowią swego rodzaju rozpuszczalnik zabezpieczający linalol przed zbyt silnym ujemnym działaniem wytwarzającego się w czasie reakcji kwasu octowego, który w takim układzie występuje w mniejszym stężeniu w stosunku do linalolu. Sposób ten pozwala uniknąć operacji wyodrębniania linalolu, który jest bardziej wrażliwy na temperatury niż jego estry.

Według opracowanej metody do odwodnionego olejku Bois de Rose lub olejku Ho w ilości 175 kg w temperaturze 14° wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 62,28 kg katalizatora stanowiącego mieszaninę 2—3 części wagowych 85 procentowego kwasu fosforowego z 60 częściami wagowymi 98—99 procentowego bezwodnika kwasu octowego. Następnie dozuje się 98—99 procentowy bezwodnik kwasu octowego w ilości 77 kg podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 18°. Czas wkraplania wynosi około

12 godzin. Po zakończeniu wkraplania miesza się jeszcze masę reakcyjną w ciągu 12 godzin, utrzymując temperaturę nie wyższą od 22°. Mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się wodnym roztworem węgla sodowego a produkt rektyfikuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie produktu zawierającego 90% octanu linalilu, wymaganej jakości, wykazującego dobre właściwości zapachowe.

Istotnym czynnikiem umożliwiającym otrzymanie takiego produktu jest temperatura, w której przeprowadza się acetylację. Przekroczenie tej temperatury powoduje zwiększenie podatności linalolu do izomeryzacji, cyklizacji i odszczepiania wody, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia ilości produktów ubocznych jak na przykład estrów geranylu, terpinylu, nerylu oraz cyklicznych węglowodorów i wpływa w zasadniczy sposób na właściwości zapachowe produktu.

Przykład: Do zestawu destylacyjnego wyposażonego w układ grzejno-chłodzący i układ próżniowy, ładuje się 200 kg olejku Bois de Rose lub olejku Ho i prowadzi destylację przy ciśnieniu 100 mmHg aż do momentu otrzymania klarownego destylatu, nie zawierającego wody. Następnie do reaktora kwasoodpornego lub emaliowanego ładuje się 175 kg odwodnionego olejku Bois de Rose lub olejku Ho, uruchamia mieszadło i układ grzejno-chłodzący. Zawartość reaktora doprowadza się do temperatury 12—14° i wkrapla katalizator, który przygotowuje się przez zmieszanie 2,28 kg 85-procentowego kwasu fosforowego z 60 kg 98—99-procentowego bezwodnika kwasu octowego. Po zakończeniu wkraplania bezwodnika kwasu octowego w ilości 77 kg masę reakcyjną utrzymuje się przez 12 godzin w określonej temperaturze w zależności od czasu trwania reakcji.

Zależność tą przedstawia załączona niżej tablica:

Czas reakcji godzinny	Temperatura reakcji °C	Rodzaj operacji
1	14	mieszanie i wkraplanie katalizatora
2	14	— " —
3	14	— " —
4	15	— " —
5	15	— " —
6	15	— " —

Czas reakcji godzinny	Temperatura reakcji °C	Rodzaj operacji
7	16	Mieszanie i wkraplanie bezwodnika kwasu octowego
8	16	— " —
9	16	— " —
10	17	— " —
11	17	— " —
12	17	— " —
13	18	Mieszanie
14	18	— " —
15	18	— " —
16	19	— " —
17	19	— " —
18	19	— " —
19	20	— " —
20	20	— " —
21	20	— " —
22	22	— " —
23	22	— " —
24	22	— " —

Po zakończeniu mieszania masę poreakcyjną zobojętnia się wodnym roztworem sody i rektyfikuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania octanu linalilu przez acetylację linalolu bezwodnikiem kwasu octowego w obecności katalizatora w temperaturze nie przekraczającej 30° **znamienny tym**, że acetylacji poddaje się odwodniony olejek Bois de Rose lub olejek Ho w obecności mieszaniny 85 procentowego kwasu fosforowego i 98—99 procentowego bezwodnika octowego w stosunku 2—3 do 60 części wagowych jako katalizatora, przy czym reakcję zapoczątkowuje się w temperaturze 14° i stopniowo podnosi się do 22° a następnie mieszaninę poreakcyjną zobojętnia i octan linalilu wyodrębnia w znany sposób na drodze rektyfikacji.