

1
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

50868

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.III.1964 (P 104 041)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 5. IV. 1966

Kl. 23 a, 6

MKP C 11 b 9/02

URZĄD PATENTOWY

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Janusz Kulesza, mgr inż. Mieczysław Wilczek, mgr inż. Barbara Knobloch

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

Sposób wytwarzania środka zapachowego do celów perfumeryjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka zapachowego 3-acetoksymetylokarenu-4, związku o zapachu leśno-bergamotowym, w reakcji Prinsa, która polega na kondensacji karenu-3 zawartego w olejku terpentynowym z aldehydem mrówkowym w postaci paraformaldehydu lub trójoksymetylenu, w obecności kwasów nieorganicznych jako katalizatora oraz łowdatego kwasu octowego. Karen-3 występuje w ilości 30 — 40% w polskich olejkach terpentynowych obok 50 — 60% α -pinenu oraz niewielkich ilości β -pinenu (1 — 2%) i innych związków (2 — 3%).

Proces wyodrębniania czystego karenu-3 z takiej mieszaniny różnych związków, jaką stanowi olejek terpentynowy, jest procesem technologicznie trudnym, kosztownym i wymagającym skomplikowanej aparatury.

Stwierdzono, że omawianą kondensację można przeprowadzić bezpośrednio przy użyciu olejku terpentynowego, lub frakcji wzbogaconej w karen-3, bez potrzeby wyodrębniania tego związku, jeżeli dobierze się takie warunki reakcji, że praktycznie przemianie ulegnie wyłącznie karen-3, natomiast inne składniki olejku terpentynowego szczególnie α -pinen pozostaną bez zmiany. Wyodrębnienie otrzymanego 3-acetoksymetylokarenu-4 nie następuje trudności, ponieważ temperatura wrzenia tego estru jest o 80°C wyższa od temperatury wrzenia węglowodorów występujących w olejku terpentynowym. Reakcję przeprowadza się ogrzewając w ciągu 20 —

2

40 godzin w temperaturze 100 — 200°C, 1 część wagową krajowego olejku terpentynowego z 0,1 — 0,2 częściami wagowymi paraformaldehydu lub trójoksymetylenu w obecności 0,5 części wagowych lodowatego kwasu octowego, oraz dodatku 0,01 — 0,05 części wagowych kwasów mineralnych (siarkowego, fosforowego, solnego) lub arylosulfonowych n. p. benzenosulfonowego.

Po zakończeniu reakcji masę po przemyciu wodą i osuszeniu poddaje się frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając frakcję o temperaturze wrzenia 120 — 140°/12mm lub 90 — 110/2mm. Stwierdzono, że użycie kwasu mineralnego w ilości większej od wyżej podanej prowadzi do niepożądanego przemiany α -pinenu. W wyniku tej reakcji uzyskuje się mieszaninę związków trudnych do oddzielenia od 3-acetoksymetylokarenu-4, wpływających ujemnie na jego zapach. Obniżenie stężenia kwasu mineralnego poniżej podanej granicy zmniejsza wydajność reakcji na skutek nie całkowitego przereagowania karenu-3.

Z 1 kg użytego do reakcji olejku terpentynowego uzyskuje się 150 — 200 g produktu zapachowego. Przedgony stanowią nieprzereagowane węglowodory, głównie α -pinen oraz ubocznie produkty reakcji. Pogony posiadają słaby zapach i mogą być wykorzystane jako utrwalacz kompozycji perfumeryjnych.

Przykład I. Mieszaninę złożoną z 1 kg terpentyny lub jej frakcji wzbogaconej w karen-3, 100 g paraformaldehydu lub trójoksymetylenu, 500 g

lodowatego kwasu octowego oraz 15 g 70% kwasu fosforowego ogrzewa się w temperaturze 100°C w ciągu 30 godzin. Następnie produkt reakcji prze-
mywa się wodą i po osuszeniu poddaje frakcjono-
wanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Frakcję główną w ilości 150 — 200 g, która jest właściwym środkiem zapachowym, odbiera się w temperaturze 90 — 110°C przy ciśnieniu 2 mm słupa rtęci.

Pogon stanowią nieprzereagowane węglowodory, głównie α -pinen oraz uboczne produkty reakcji. Pogon jest to ciecz o słabym zapachu wrząca powyżej 125°C przy ciśnieniu 2 mm słupa rtęci, którą wykorzystuje się jako utrwalacz kompozycji perfumeryjnych.

Przykład II. Mieszaninę złożoną z 1 kg terpentyny lub jej frakcji wzbogaconej w karen-3, 100 g paraformaldehydu lub trójoksymetylenu, 500 g lodowatego kwasu octowego oraz 15 g 70%-ego kwasu fosforowego ogrzewa się w temperaturze

200°C w ciągu 18 godzin. Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środka zapachowego do celów perfumeryjnych zawierającego 3-acetoksymetylokaren-4 **znamienny tym**, że karen-3 zawarty w ilości 30 — 40% w olejku terpentynowym, zasadniczo wolnym od β -pinenu poddaje się reakcji Prinsa działając na 1 część wagową olejku terpentynowego w temperaturze 100 — 200°C 0,1 — 0,2 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego, najkorzystniej w postaci paraformaldehydu lub trójoksymetylenu, 0,5 częściami wagowymi lodowatego kwasu octowego oraz w obecności 0,01 — 0,05 części wagowych kwasów nieorganicznych stanowiących katalizator, a otrzymany produkt rozfrakcjonowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i odbiera frakcję zawierającą 3-acetoksymetylokaren-4 w temperaturze 90—110°C/2mmHg.