

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55230

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.XII.1965 (P 112 143)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.V.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 69/46

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Żardecki, Paulina Krzyżanowska, Janusz Goncikowski

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

Sposób wytwarzania estrów alkoholu β -fenyloetylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów alkoholu β -fenyloetylowego, stosowanych jako komponenty i utrwalacze do kompozycji zapachowych oraz do aromatów spożywczych.

Znane sposoby wytwarzania estrów alkoholu β -fenyloetylowego polegają między innymi na bezpośredniej estryfikacji kwasów alifatycznych i aromatycznych alkoholem β -fenyloetylowym w obecności katalizatorów, którymi są: kwasy nieorganiczne np. kwas siarkowy, chlorowódor oraz kwasy arylosulfonowe np. kwas p-toluenosulfonowy. Powstającą podczas reakcji estryfikacji wodę usuwa się znanymi sposobami np. azeotropowo. Stosowanie kwasu siarkowego jako katalizatora estryfikacji jest niekorzystne ze względu na częściowe zesmalanie reagentów i wywoływanie ubocznych reakcji, co powoduje zanieczyszczenie produktów substancjami trudnymi do usunięcia, dyskwalifikując te produkty pod względem zapachowym. Gazowy chlorowódor stosowany jako katalizator estryfikacji jest niewygodny w użyciu i silnie koroduje aparaturę produkcyjną. Stosowanie kwasów arylosulfonowych w stanie wydzielonym w postaci produktów handlowych podraża koszty wytwarzania.

Stwierdzono, że wymienionych niedogodności można uniknąć estryfikując sposobem według wynalazku alkohol β -fenyloetylowy dwufazowo. W I fazie reakcji sulfonuje się kwasem siarkowym węglowodory aromatyczne takie jak benzen, to-

2

luen, ksylen w temperaturze wrzenia reagentów, usuwając powstającą podczas reakcji wodę, przy czym stosuje się I część wagową kwasu siarkowego stężonego na 30—45 części wagowych węglowodoru. Ilość wprowadzonego do sulfonowania kwasu siarkowego wynosi 5—10% wprowadzonej następnie ilości alkoholu β -fenyloetylowego. Po zaprzestaniu wydzielania się wody, co następuje po upływie 3—8 godzin od momentu uzyskania temperatury wrzenia masy reakcyjnej, obniża się temperaturę reagentów do około 60°C i przystępuje do II fazy reakcji, to jest właściwej estryfikacji przez wprowadzenie do mieszaniny poreakcyjnej z I fazy procesu alkoholu β -fenyloetylowego i odpowiedniego kwasu organicznego stosując kwas 10—20% nadmiarem w stosunku do stechiometrycznej ilości alkoholu β -fenyloetylowego. Stale mieszając, utrzymuje się masę reakcyjną w temperaturze wrzenia, a powstającą wodę usuwa się ze środowiska reakcji przez oddestylowanie jej z odpowiednim węglowodorem. Estryfikacja jest zakończona po upływie 2—25 godzin w zależności od rodzaju otrzymywanego estru. Dalszy tok postępowania w celu wydzielenia powstałego estru alkoholu β -fenyloetylowego odbywa się według znanych sposobów to jest przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub przez krystalizację.

Otrzymywanie estrów sposobem według wynalazku wyjaśniają przykłady.

Przykład I. Salicylan β -fenyloetylu.

250 g toluenu sulfonuje się 7,3 g kwasu siarkowego w temperaturze wrzenia i przy stałym mieszaniu i odprowadzaniu wydzielającej się w czasie reakcji wody z zawracaniem toluenu do środowiska reakcji. Po zakończeniu sulfonowania, co trwa około 3—4 godzin, mieszaninę poreakcyjną schładza się do temperatury około 60°C, wprowadza do niej 125 g alkoholu β -fenyloetylowego i 155 g kwasu salicylowego i stale mieszając w temperaturze wrzenia odprowadza wraz z toluenem tworzącą się podczas estryfikacji wodę, zawracając toluen do środowiska reakcji. Po upływie około 25 godzin zaprzestaje wydzielać się woda. Przystępuje się wówczas do wydzielenia salicylanu β -fenyloetylu o czystości zapachowej, stosując znane metody np. frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem lub krystalizację. Otrzymany produkt krystaliczny, o temperaturze krzepnięcia około 42°C, posiada zapach słodki, balsamiczny, o nacie hiacyntowej i ma zastosowanie jako utrwalacz kompozycji perfumeryjnych oraz w aromatach spożywczych. Wydajność produktów wynosi 90—92% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Octan β -fenyloetylu.

W sposób podany w przykładzie I sulfonuje się około 6 godzin 250 g benzenu wolnego od tiofenu 7 g kwasu siarkowego. Następnie do ochłodzonej mieszaniny poreakcyjnej wprowadza się 125 g alkoholu β -fenyloetylowego i 75 g kwasu octowego lodowatego. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez około 3 godziny z odprowadzaniem wody ze środowiska reakcji. Wyodrębnienie otrzymanego octanu β -fenyloetylu o czystości zapachowej następuje przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany octan β -fenyloetylu jest cieczą o temperaturze wrzenia 93—97°C przy 10 mm Hg, posiada zapach przypominający brzoskwinie i morele i ma zastosowanie w kompozycjach perfumeryjnych oraz w aromatach spożywczych. Wydajność procesu wynosi około 95% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Benzoesan β -fenyloetylu.

W sposób opisany w przykładzie I sulfonuje się 250 g ksylenu lub toluenu, 6—8 g kwasu siarko-

wego, ogrzewając substraty w temperaturze wrzenia przez 3—4 godziny z odprowadzaniem wody ze środowiska reakcji. Do mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w I fazie procesu dodaje się następnie 125 g alkoholu β -fenyloetylowego, 137 g kwasu benzoesowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 2—20 godzin z odprowadzaniem wody ze środowiska reakcji. Wyodrębnienie otrzymanego benzoesanu β -fenyloetylu o czystości zapachowej przeprowadza się w znany sposób przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest cieczą o temperaturze wrzenia 111—115°C, przy 15 mm Hg posiada zapach słodki, balsamiczny i ma zastosowanie jako komponent zapachowy i utrwalacz w kompozycjach perfumeryjnych. Wydajność wynosi 90—95% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów alkoholu β -fenyloetylowego przez działanie kwasów organicznych na alkohol β -fenyloetylowy w obecności katalizatora, który stanowią kwasy arylosulfonowe z jednoczesnym azeotropowym usuwaniem powstającej w reakcji wody, **znamienny tym**, że estryfikację alkoholu β -fenyloetylowego nadmiarem kwasu organicznego prowadzi się w środowisku mieszaniny poreakcyjnej wytworzonej przez sulfonowanie w temperaturze wrzenia 30—45 części wagowych benzenu, toluenu lub ksylenu 1 częścią wagową kwasu siarkowego o stężeniu 93—98%, przy czym ilość kwasu siarkowego wprowadzanego do mieszaniny dobiera się tak, ażeby wynosiła 5—10% wagowych kwasu siarkowego w odniesieniu do ilości alkoholu, a powstającą podczas estryfikacji wodę odprowadza się azeotropowo za pomocą obecnego w środowisku reakcyjnym nadmiaru węglowodoru aromatycznego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkohol β -fenyloetylowy estryfikuje się kwasem organicznym użytym z 10—20% nadmiarem w stosunku do stechiometrycznej ilości wziętego do reakcji alkoholu.