

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243494 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436291**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.13 BUP 24/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.04 WUP 36/2023**

(51) MKP:

**C07C 251/32** (2006.01)

**C07C 251/48** (2006.01)

**C07C 43/02** (2006.01)

**C07C 249/04** (2006.01)

**A61K 8/40** (2006.01)

**C11B 9/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DANIEL SRUB, Dobrzykowice, PL**

**LUCYNA BALCERZAK, Mędłów, PL**

**ALICJA SUROWIAK, Ceków Kolonia, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Anna Meissner, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Eterowe związki zapachowe i sposób wytwarzania**

**PL 243494 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są eterowe związki zapachowe do zastosowania zwłaszcza w przemyśle perfumeryjnym, kosmetycznym, spożywczym, chemii gospodarczej, czy też farmaceutycznym.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania eterowych związków zapachowych.

Synteza nowych związków zapachowych ma ogromny wkład w rozwój wielu gałęzi przemysłu. W odpowiedzi na potrzeby rynku poszukuje się stale nowych związków zapachowych, o nowych zapachach, możliwie dużej trwałości, które mogą zostać wykorzystane w nowych kompozycjach zapachowych. Właściwości zapachowe zależne są m.in. od lotności związku. W grupie produktów znajdujących zastosowanie w kompozycjach zapachowych wymienia się między innymi proste eterowe pochodne oksymów, opisane w patentach US 6924263 B2; US 7015189 B2 czy zgłoszeniu Eur. Pat. 0672746 A1. Proponowane procesy ich syntezy są stosunkowo czasochłonne, długi jest czas reakcji.

Celem wynalazku było uzyskanie nowych związków zapachowych w sposób możliwie prosty i ekonomiczny, a także cena nowych i już znanych eterowych pochodnych oksymów pod względem profilu zapachowych i progu wyczuwalności zapachu.

Istotą wynalazku są eterowe pochodne. Eterowe związki zapachowe, które stanowią eter O-n-propyloxy oksymu cytralu o wzorze Ia, gdzie  $R_1$  to grupa geranylowa, 2-fenyletylowa, 2-[1,3,3-trimetylocykloheks-1-en]etylowa, (4S)-izopropenylocykloheks-1-enowa, 1-arylo-1-metylometinowa, 4-[2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-enowa] lub ugrupowanie dihydrojasmonu lub (+)-dihydrokarwonu,  $R_2$  oznacza atom wodoru, grupę metylową, 4-[2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-enowa]; lub ugrupowanie (+)-dihydrokarwonu, ugrupowanie dihydrojasmonu, a  $R_3$  oznacza grupa n-propyloxy, etyloxy, metyloxy lub propargilowa.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania eterowych związków zapachowych o wzorze Ia polegający na tym, że oksym lotnego związku karbonylowego poddaje się reakcji O-alkilowania odpowiednio jodkiem metylowym, jodkiem etylowym, jodkiem n-propyloxy, bromkiem o-allylowym i bromkiem o-propargilowym w obecności wodoru sodu przy czym w pierwszej kolejności oksym miesza się w temperaturze pokojowej z rozpuszczalnikiem, którym jest dimetylosulfotlenek, po czym do roztworu wprowadza się stopniowo wodorek sodu, a po całkowitym wydzieleniu wodoru wkrapla się halogenek alkilowy i prowadzi się reakcję przynajmniej przez dwie godziny, następnie mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą, aż do ustąpienia wzburzenia, a dalej prowadzi się ekstrakcję uzyskanego roztworu rozpuszczalnikiem niemieszającym się z wodą, następnie usuwa się wodę przez dodanie środka wiążącego wodę, który z kolei odfiltrowuje się, po czym pozostałe rozpuszczalniki odparowuje się uzyskując surowy produkt, a ten z kolei poddaje się oczyszczeniu do uzyskania czystych eterowych związków zapachowych o wzorach I–XIII.

Korzystnie oksym miesza się z wodorkiem sodu nie krócej niż dwie godziny.

Korzystnie rozpuszczalnikiem niemieszającym się z wodą jest heksan.

Korzystnie środkiem wiążącym wodę jest bezwodny siarczan magnezu.

Korzystnie surowy produkt oczyszcza się przez próżniową destylację frakcyjną.

Zaproponowany proces wytwarzania pochodnych alkilowych oksymów jest procesem, realizowanym przy ograniczonym zużyciu odczynników chemicznych, jest stosunkowo krótki, a przez to względnie tani.

Reakcja przebiega według schematu opisanego wzorem XXX. Rozwiązanie ilustruje poniższy przykład.

### Przykład

W kolbie jednoszyjnej, okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszcza się 5 g oksymu lotnego związku karbonylowego, 60 ml dimetylosulfotlenku (DMSO). Kolbę sytuuje się na mieszadle magnetycznym. Po całkowitym rozpuszczeniu oksymu dodaje się małymi porcjami 1,5 molowy nadmiar wodoru sodu (NaH). Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej (t.p.). Po całkowitym wydzieleniu się wodoru (po około 2 godzinach) do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 1,5 molowy nadmiar halogenku alkilowego ( $R_3I$  lub  $R_3Br$ ). Przebieg reakcji kontroluje się przy użyciu chromatografii gazowej. Po upływie 2 godzin stwierdza się całkowite przereagowanie substratu. Mieszaninę rozcieńcza się około 120 ml wody destylowanej (do ustąpienia wzburzenia) i umieszcza w rozdzielaczu. Całość czterokrotnie ekstrahuje się 20 ml heksanu. Połączone warstwy organiczne suszy się bezwodnym siarczanem magnezu. Po osuszeniu, odfiltrowuje się środek suszący, a rozpuszczalniki odparowuje na wyparce rotacyjnej.

Otrzymuje się surowy produkt. Ten zaś oczyszcza się za pomocą frakcyjnej destylacji próżniowej, w wyniku której otrzymuje się czyste etery oksymów lotnych związków karbonylowych, cechujących się przyjemnym zapachem.

Dla związków V i XI dodany halogenek alkilowy to jodek metylu.

Dla związków III, VI–IX, XII dodany halogenek alkilowy to jodek etylu.

Dla związków I, II, IV, X dodany halogenek alkilowy to jodek n-propylu.

Dla związku XIII dodany halogenek to bromek propargilu.

Zbadano właściwości zapachowe nowych pochodnych o wzorach I–XIII. oraz potencjał zapachowy znanych związków: eteru O-metylowego oksymu m-tolualdehydu o wzorze XIV, eteru O-metylowego oksymu p-tolualdehydu o wzorze XV, eteru O-metylowego oksymu o-tolualdehydu o wzorze XVI, eter O-metylowy oksymu benzaldehydu o wzorze XVII, eter O-n-propylowy oksymu benzaldehydu o wzorze XVIII, eter O-allilowy oksymu trans-cynamaldehydu o wzorze XIX, eteru O-metylowego oksymu (+)-dihydrokarwonu o wzorze XX, eteru O-metylowego oksymu dihydrocynamaldehydu o wzorze XXI, O-metylowego oksymu (-)-myrtenalu o wzorze XXII, eteru eter O-metylowy oksymu aldehydu perylowego o wzorze XXIII, eter O-metylowy oksymu ( $\pm$ )-2-fenylpropionaldehydu o wzorze XXIV, eteru O-metylowego oksymu propiofenonu o wzorze XXV, eter O-etylowy oksymu propiofenonu o wzorze XXVI, eteru O-metylowego oksymu m-aldehydu anyżowego o wzorze XXVII, eteru O-metylowego oksymu p-aldehydu anyżowego o wzorze XXVIII, eteru O-metylowego oksymu o-aldehydu anyżowego o wzorze XXIX. Profil zapachowy eterów oksymów o wzorach I–XIII oraz próg wyczuwalności zapachu zgromadzone są w tabeli poniżej.

Nr	Związek	Profil zapachowy	Próg wyczuwalności zapachu [ppm]
1	Eter O-metylowy oksymu m-aldehydu anyżowego	Anyżowy, kwiatowy, kumarynowy	25
2	Eter O-metylowy oksymu o-aldehydu anyżowego	Duszące przyprawy, pieprz, ziele angielskie, anyż, nuty kwiatowe/wiśniowe	58
3	Eter O-metylowy oksymu p-aldehydu anyżowego	Anyż, fenkuł, siano, fioletowe kwiaty	15
4	Eter O-metylowy oksymu benzaldehydu	Owocowo-kwiatowy (czerwone owoce – maliny, poziomki, wiśnia)	75
5	Eter O-n-propylowy oksymu benzaldehydu	Zielony, owocowy, różany, kwiatowy, ziołowy	125
8	Eter O-n-propylowy oksymu cytralu	b. ładny, bogaty, kwiatowy (kwiat nagietka, Calendula officinalis) z delikatną nutą owocowo-cytrynową	0.1
10	Eter O-allilowy oksymu trans-cynamaldehydu	Na początku lekko karmelowy, przechodzący w niuanse cynamonowo-marchewkowe	200
11	Eter O-metylowy oksymu (+)-dihydrokarwonu	Świeży, kminek, koper włoski, wodnisty, zielny, kiszony/ziemisty, grzybowo-zielny	50

12	Eter O-n-propylowy oksymu (+)-dihydrokarwonu	Słodki, kwiatowy, piwonia/warzywny	33
13	Eter O-metylowy oksymu dihydrocynamaldehydu	Ostry podobny do cynamonu	35
14	Eter O-etylowy oksymu dihydrocynamaldehydu	Ostry, słodki	35
15	Eter O-n-propylowy oksymu dihydrocynamaldehydu	Ostry, kardamon	60
16	Eter O-metylowy oksymu dihydrojasmonu	Śwież, kwiatowy, jaśminowy, herbaciany, plastikowy, zamienia się w zielno-anyżowy, koper/jaśmin, po kilku minutach delikatnie grzybowy	53
17	Eter O-etylowy oksymu dihydrojasmonu	Wodnisty, jaśminowo-herbaciany/kwiatowy, jaśminowo-kokosowy	58
18	Eter O-etylowy oksymu $\beta$ -jononu	Kwiatowo-owocowy z lekkim aspektem $\beta$ -jononu	15
19	Eter O-metylowy oksymu (-)-myrtenalu	Ziołowy, leśny	50
20	Eter O-metylowy oksymu (-)-aldehydu perylowego	Morski/kwiatowy ze słodyczą haliotropu	12
21	Eter O-etylowy oksymu (-)-aldehydu perylowego	Białe kwiaty, lilia, aldehyde, tłusty/kwiatowy o słodkiej nucie	50
22	Eter O-metylowy oksymu ( $\pm$ )-2-fenylpropionalu	Na początku owocowy (winogrona, czarna porzeczka), szybko przechodzący w omszałe niuansy	70
23	Eter O-etylowy oksymu ( $\pm$ )-2-fenylpropionalu	Omszały z owocowymi aspektami	35
24	Eter O-n-propylowy oksymu ( $\pm$ )-2-fenylpropionalu	Omszały z owocowymi aspektami	60
25	Eter O-metylowy oksymu Propiofenonu	Kwaśny, owocowo-zielony	110
26	Eter O-etylowy oksymu propiofenonu	Owocowy (czerwony agrest) z cytrusowymi (limonkowymi) niuansami	110

27	Eter O-metylowy oksymu m-tolualdehydowego	Owocowy, grapefruitowy, kamforowy z nutą drzewa wiśniowego	80
28	Eter O-metylowy oksymu o-tolualdehydowego	Krezolowy, kwiatowy, odurzający, narcyz, ilang, tuberoza	80
29	Eter O-metylowy oksymu p-tolualdehydowego	Anyż, lukrecja, ziołowy	50
30	Eter O-metylowy oksymu (-)-werbenonu	Rustykalny (przydomowy ogród, roślinny-zielny, warzywny), zielny, zielony, werbena, drzewny, irysowo-fioletowy/ kwiatowy	33
31	Eter O-etylowy oksymu (-)-werbenonu	Przydomowy ogródek, werbena/ zieleń, galbanum	13
32	Eter O-propargilowy oksymu (-)-werbenonu	Delikatny, kwiatowy, piwonia, herbaciany/kwiatowy	53

## Związek o wzorze I

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz)  $\delta$  8.05 and 8.02 (2x d, 0.6H, J = 10.8 Hz), 7.30–7.26 (m, 0.4H), 6.46 (d, 0.2H, J = 10.8 Hz), 5.94 (pseudo t, 0.8H, J = 9.9 Hz), 5.15–5.09 (m, 1H), 4.09–4.00 (m, 2H), 2.29–2.12 (m, 4H), 1.88 and 1.83 (2x s, 3H), 1.74–1.67 (m, 2H), 1.70 and 1.62 (2x s, 6H), 0.98–0.96 (m, 3H)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz)  $\delta$  147.5, 147.2, 144.6, 144.3, 147.2, 147.1, 132.6, 132.2, 132.1, 123.4, 123.3, 123.2, 123.1, 119.0, 118.1, 114.4, 113.6, 75.68, 75.49, 75.45, 40.24, 40.04, 32.75, 32.64, 26.84, 26.77, 26.25, 26.15, 25.67, 25.64, 24.37, 24.22, 22.43, 22.42, 22.34, 22.32, 17.71, 17.68, 17.17, 17.06, 10.36, 10.33, 10.31

## Związek o wzorze II

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  4.73 (t, 2H, J = 1.1 Hz), 3.96 (t, 2H, J = 6.7 Hz), 3.34 (ddd, 1H, J = 13.4, 3.8, 2.1 Hz), 2.24–2.11 (m, 1H), 2.11–1.98 (m, 1H), 1.96–1.90 (m, 1H), 1.86–1.80 (m, 1H), 1.72 (s, 1H), 1.69–1.64 (m, 1H), 1.64–1.61 (m, 2H), 1.61–1.53 (m, 1H), 1.41 (tdd, 1H, J = 12.8, 11.5, 3.4 Hz), 1.23 (tdd, 1H, J = 12.8, 11.8, 3.4 Hz), 1.16–0.99 (m, 3H), 0.91 (t, 3H, J = 7.4 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  161.46, 148.92, 109.24, 74.90, 44.97, 37.34, 35.50, 30.95, 29.99, 22.46, 20.84, 16.51, 10.55

## Związek o wzorze III

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.27–7.32 (m, 2H), 7.18–7.22 (m, 3H), 6.67 (t, 1H, J = 5.3 Hz), 4.10 (q, 2H, J = 7 Hz) 2.78–2.82 (m, 2H), 2.62–2.68 (m, 2H), 1.24 (t, 3H, J = 7 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  150.5, 140.9, 128.6, 128.4, 126.3, 69.4, 32.3, 27.2, 14.7

## Związek o wzorze IV

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.27–7.32 (m, 2H), 7.18–7.21 (m, 3H), 6.67 (t, 1H, J = 5.3 Hz), 4.01 (t, 2H, J = 6.7 Hz) 2.78–2.82 (m, 2H), 2.59–2.68 (m, 2H), 1.65 (sx, 2H, J = 7.2 Hz) 0.92 (t, 3H, J = 7.4 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  150.5, 141.0, 128.6, 128.4, 126.3, 75.6, 32.3, 27.2, 22.5, 10.5

## Związek o wzorze V

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  3.85 (s, 3H), 2.58–2.51 (m, 2H), 2.40–2.31 (m, 2H), 2.19 (t, 2H, J = 7.6 Hz), 1.83 (s, 3H), 1.50–1.38 (m, 2H), 1.38–1.18 (m, 4H), 0.87 (t, 3H, J = 7.1 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  167.77, 150.76, 134.65, 61.58, 34.34, 31.87, 27.94, 24.93, 24.25, 22.62, 15.41, 14.14

## Związek o wzorze VI

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  4.08 (q, 2H, J = 7.0 Hz), 2.60–2.52 (m, 2H), 2.39–2.31 (m, 2H), 2.23–2.15 (m, 2H), 1.82 (s, 3H), 1.50–1.37 (m, 2H), 1.37–1.18 (m, 7H), 0.87 (t, 3H, J = 7.1 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  167.50, 150.23, 134.86, 69.02, 34.32, 31.85, 27.95, 25.04, 24.26, 22.61, 15.38, 14.93, 14.12

Związek o wzorze VII

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.52–6.39 (m, 1H), 6.07 (dd, 1H, J = 16.5, 3.8 Hz), 4.11 (m, 1H), 3.90 (s, 1H), 2.04–1.99 (m, 2H), 1.99 (d, J = 4.0 Hz, 3H), 1.74–1.66 (m, 3H), 1.66–1.54 (m, 3H), 1.49–1.41 (m, 2H), 1.32–1.21 (m, 3H), 1.02 and 1.01 (2x s, 6H)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  136.94, 135.49, 132.41, 132.02, 130.62, 130.24, 129.93, 122.43, 69.50, 68.58, 61.73, 39.63, 34.20, 33.19, 33.05, 28.95, 28.92, 22.19, 21.69, 19.23, 16.92, 14.73, 10.14, 10.02.

Związek o wzorze VIII

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.65 (s, 1H), 6.00–5.92 (m, 1H), 4.76–4.68 (m, 2H), 4.09 (q, 2H, J = 7.0 Hz), 2.52–2.00 (m, 5H), 1.92–1.81 (m, 1H), 1.73 (s, 3H), 1.54–1.39 (m, 1H), 1.25 (t, 3H, J = 7.0 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  151.49, 149.36, 134.55, 132.90, 109.07, 69.35, 41.01, 31.40, 26.95, 24.01, 20.83, 14.61

Związek o wzorze IX

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.45 (d, 1H, J = 6.8 Hz), 7.30–7.34 (m, 2H), 7.21–7.27 (m, 3H), 4.07–4.15 (m, 2H), 3.66 (qnt, 1H, J = 7 Hz), 1.40 and 1.44 (2 x d, 3H, J = 7 Hz), 1.25 and 1.26 (2 x t, 3H, J = 7 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  154.3, 153.3, 142.7, 142.5, 128.8, 128.7, 127.4, 127.3, 126.9, 126.7, 69.5, 69.2, 40.4, 35.7, 19.2, 18.5, 14.7, 14.6

Związek o wzorze X

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.45 (d, 1H, J = 6.8 Hz), 7.20–7.42 (m, 5H), 3.99 and 4.03 (2 x t, 2H, J = 7 Hz), 3.66 (qnt, 1H, J = 7 Hz), 1.66 (sx, 2H, J = 7.2 Hz), 1.40 and 1.44 (2 x d, 3H, J = 7.1 Hz), 0.92 and 0.94 (2 x t, 3H, J = 7.4 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  154.2, 153.2, 142.7, 142.5, 128.8, 128.7, 127.4, 127.3, 126.9, 126.7, 125.5, 75.6, 75.3, 44.4, 40.4, 35.7, 27.8, 22.5, 22.4, 19.2, 19.0, 18.6, 14.0, 10.4

Związek o wzorze XI

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.33–6.32 and 5.75–5.74 (2x m, 1H), 3.81 (d, 3H, J = 4.4 Hz), 3.48 (td, 0.3H, J = 5.8, 1.7 Hz), 2.69–2.51 (m, 1.7H), 2.25–2.15 (m, 1H), 1.86 (dd, 3H, J = 12.6, 1.6 Hz), 1.74–1.63 (m, 1H), 1.59–1.39 (m, 3H), 0.88 (d, 3H, J = 9.9 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  161.73, 159.39, 159.00, 154.39, 115.69, 109.98, 61.43, 61.35, 49.39, 49.13, 48.39, 48.02, 47.24, 42.19, 37.66, 36.39, 26.19, 26.10, 23.62, 23.21, 22.29, 21.87

Związek o wzorze XII

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.39–6.33 and 5.79–5.73 (2x m, 1H), 4.13–3.98 (m, 2H), 3.51 (td, 0.3H, J = 5.9, 1.7 Hz), 2.70–2.57 (m, 1.36H), 2.57–2.50 (m, 0.3H), 2.25–2.15 (m, 1H), 1.86 (dd, 3H, J = 14.1, 1.7 Hz), 1.69 and 1.58 (2x d, 1H, J = 8.4 and J = 8.9 Hz), 1.40 (d, 3H, J = 8.1 Hz), 1.35–1.16 (m, 3H), 0.88 (d, 3H, J = 10.7 Hz)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  161.49, 159.20, 158.56, 153.94, 115.93, 110.23, 69.07, 68.96, 49.39, 49.13, 48.47, 47.89, 47.12, 42.27, 37.58, 36.31, 26.19, 26.13, 23.60, 23.19, 22.28, 21.89, 14.65, 14.61

Związek o wzorze XIII

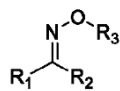
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  6.38–6.36 and 5.80–5.79 (2x m, 1H), 4.62 (t, 2H, J = 2.6 Hz), 3.53 (td, 0.4H, J = 5.9, 1.8 Hz), 2.75–2.52 (m, 1.6H), 2.46–2.40 (m, 1H), 2.27–2.17 (m, 1H), 1.87 (dd, 3H, J = 12.7, 1.7 Hz), 1.72 and 1.61 (2x d, 1H, J = 8.7 and J = 8.9 Hz), 1.41 (d, 3H, J = 7.2 Hz), 0.89 (d, 3H, J = 8.3 Hz).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  163.07, 160.81, 159.69, 155.30, 115.50, 110.15, 80.24, 80.17, 74.17, 74.08, 61.06, 60.95, 49.39, 49.12, 48.39, 48.30, 47.68, 42.44, 37.80, 36.57, 26.19, 26.13, 23.65, 23.25, 22.27, 21.86.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Eterowe związki zapachowe, które stanowią eter O-n-propylowy oksymu cytralu o wzorze Ia, gdzie R<sub>1</sub> to grupa geranylowa, 2-feniloetylowa, 2-[1,3,3-trimetylocykloheks-1-eno]etylowa, (4S)-izopropenylocykloheks-1-enowa, 1-arylo-1-metylometinowa, 4-[2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-enowa] lub ugrupowanie dihydrojasmonu lub (+)-dihydrokarwonu, R<sub>2</sub> oznacza atom wodoru, grupę metylową, 4-[2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-enowa]; lub ugrupowanie (+)-dihydrokarwonu, ugrupowanie dihydrojasmonu, a R<sub>3</sub> oznacza grupa n-propylowa, etylowa, metylowa lub propargilowa.
2. Sposób wytwarzania eterowych związków zapachowych o wzorze Ia **znamienny tym**, że oksym lotnego związku karbonylowego poddaje się reakcji O-alkilowania odpowiednio jodkiem metylowym, jodkiem etylowym, jodkiem n-propylowym, bromkiem o-allilowym i bromkiem o-propargilowym w obecności wodoru sodu przy czym w pierwszej kolejności oksym miesza się w temperaturze pokojowej z rozpuszczalnikiem, którym jest dimetylosulfotlenek, po czym do roztworu wprowadza się stopniowo wodorek sodu, a po całkowitym wydzieleniu wodoru wkrapla się halogenek alkilowy i prowadzi się reakcję przynajmniej przez dwie godziny, następnie mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą, aż do ustąpienia wzburzenia, a dalej prowadzi się ekstrakcję uzyskanego roztworu rozpuszczalnikiem niemieszającym się z wodą, następnie usuwa się wodę przez dodanie środka wiążącego wodę, który z kolei odfiltruje się, po czym pozostałe rozpuszczalniki odparowuje się uzyskując surowy produkt, a ten z kolei poddaje się oczyszczeniu do uzyskania czystych eterowych związków zapachowych o wzorach I–XIII.
3. Sposób według zastr. 2 **znamienny tym**, że oksym miesza się z wodorkiem sodu nie krócej niż dwie godziny.
4. Sposób według zastr. 2 **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem niemieszającym się z wodą jest heksan.
5. Sposób według zastr. 2 **znamienny tym**, że środkiem wiążącym wodę jest bezwodny siarczan magnezu.
6. Sposób według zastr. 2 **znamienny tym**, że surowy produkt oczyszcza się przez próżniową destylację frakcyjną.

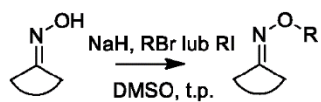
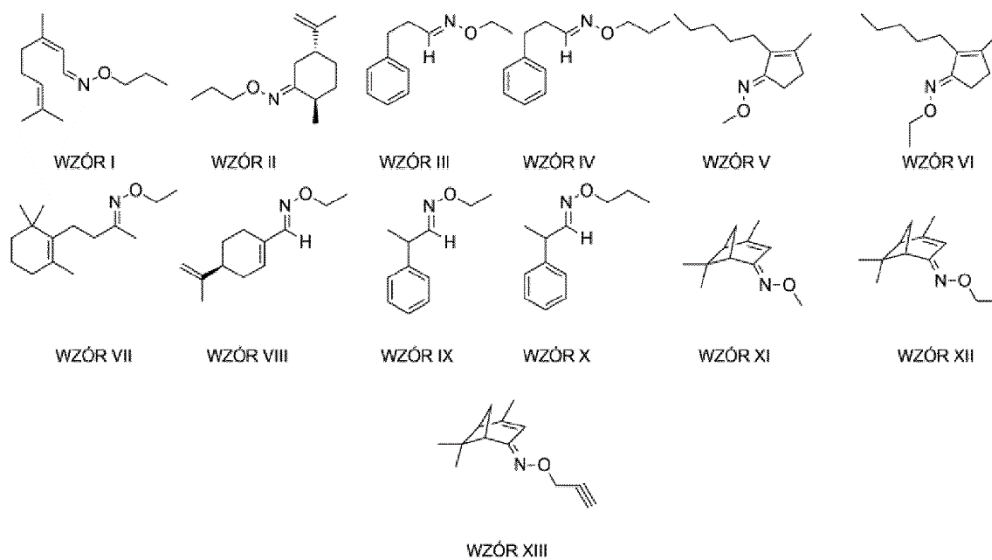
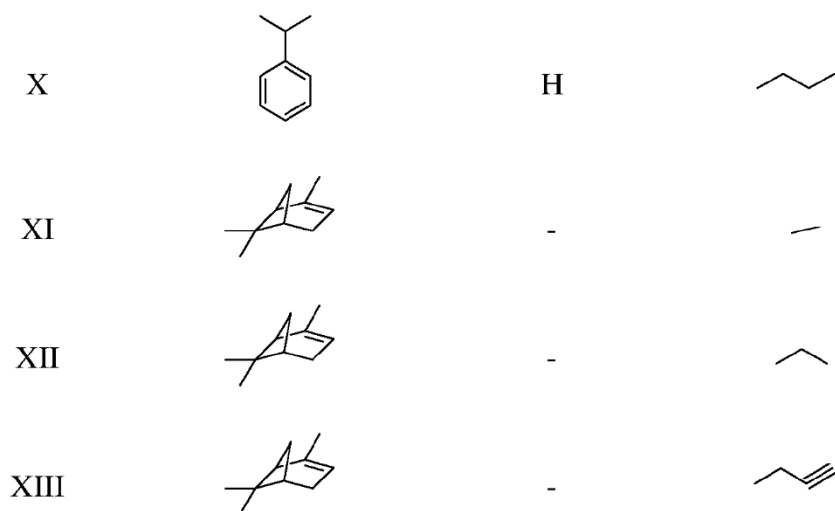
## Rysunki



WZÓR IA

Gdzie:

	R1	R2	R3
I		H	
II		-	
III		H	
IV		H	
V		-	
VI		-	
VII			
VIII		H	
IX		H	



WZÓR XIV