

Zastosowanie acetalu dietylowego heptan-4-onu i kompozycja zapachowa.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie acetalu dietylowego heptan-4-onu i kompozycja zapachowa.

Acetale stanowią bardzo interesującą grupę związków zapachowych, zarówno dla przemysłu perfumeryjno-kosmetycznego, jak i spożywczego.

Acetale aldehydów i alkoholi o krótkich łańcuchach węglowych charakteryzują się estrowymi zapachami i są cennymi składnikami aromatów spożywczych, np. acetal dietylowy aldehydu octowego jest ważnym składnikiem zapachowo-smakowym starych win i koniaków. Acetale aldehydów wykazują dużą trwałość w środowisku o wysokich wartościach pH. Znajdują one zastosowanie w aromatach spożywczych i kompozycjach perfumeryjnych, np. acetale dimetylowe: nonanal, dekanal, undekanal i 2-metylundekanal.

W porównaniu z macierzystymi aldehydami zapachy acetalu są mniej tłuszczowe, zdradzają przyjemne nuty świeże, zielone, cytrusowe, np. zapach acetalu dimetylowego 2-metylundekanal (aldehydu C₁₂ MNA) jest zielony i znacznie bardziej cytrusowy niż zapach aldehydu. Zapach acetalu dimetylowego dekanal jest zielono-owocowo-cytrusowy, nuta tłuszczowa jest bardzo słaba. Acetal dimetylowy undekanal obdarzony jest świeżym, lekkim, zapachem kwiatowo-cytrusowo-ziółowym, zaś zapach jego acetalu propylenowego zachowuje ciężką nutę tłuszczową undekanal. Zapach acetalu dimetylowego nonanal jest typowo cytrusowy, a acetal propylenowy jest prawie bezwonny. Zapach acetalu propylenowego i dimetylowego dodekanal jest typowo zielony.

W Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE)Nr 1334/2008 z 16 grudnia 2012 r., w wykazie substancji aromatyzujących, dopuszczonych do stosowania w żywności, wymieniane są: 1,1-dietoksyheksan, 1,1-dietoksyheptan, 1,1-dietoksyoktan, 1,1-dimetoksyheptan, 1,1-dimetoksyoktan i 1,1-dimetoksydekan.

Nie odnotowuje się występowania acetalu w naturze, wyjątek stanowią 1,1-dietoksyheksan i 1,1-dietoksyoktan, których obecność stwierdzono w oleju z *Archangelica Officinalis* Hoffm. Acetale mogą natomiast tworzyć się w aromatach spożywczych jako produkty reakcji zapachowych związków karbonylowych z glikolem propylenowym, stosowanym jako rozpuszczalnik i nośnik aromatów. Mogą też być identyfikowane w napojach alkoholowych, jako produkty reakcji alkoholu z karbonylowymi substancjami zapachowymi.

Mało znane jako związki zapachowe są acetale otrzymywane z ketonów i alkoholi.

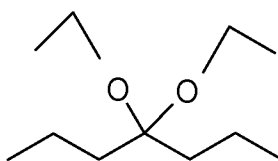
Cykliczne acetale ketonów (1,3-dioksolany), otrzymywane w reakcji z glikolami, stanowią wąską grupę komercyjnych surowców zapachowych, rekomendowanych do stosowania w aromatach spożywczych i kompozycjach perfumeryjnych. Należą do nich, m. in. acetal propylenowy 6-metylo-hept-5-en-2-onu o zapachu tłuszczowo-zielonym, acetal propylenowy nonan-2-onu o zapachu owocowym, acetal propylenowy 3-hydroksybutan-2-onu o zapachu maślanym, acetal etylenowy acetylooctanu etylu o zapachu zielonego jabłka, nazywany też „ketalem jabłkowym”.

Z opisu patentowego PL213517 znany jest 2-tert-butylo-2-(3,3-dimetylobutylo)-4-metylo-1,3-dioksolan, charakteryzujący się intensywnym, przyjemnym zapachem grzybowym.

Acetale są związkami nietrwałymi i łatwo ulegają rozkładowi do substratów, szczególnie w środowisku kwaśnym. Natomiast zachowują trwałość w środowisku obojętnym i zasadowym, a w reakcjach utleniania i redukcji są trwalsze od aldehydów. Stąd mogą być szczególnie korzystnie wykorzystywane do perfumowania produktów o odczynie zasadowym np. tradycyjnych mydeł w kostkach. W tym kontekście ważne jest, aby acetal miał zapach odpowiedni dla takich produktów, które mają odczyn zasadowy.

Twórcy obecnego wynalazku zsyntetyzowali, określili zapach i zastosowali w kompozycji zapachowej 4,4-dietoksyheptan (acetal dietylowy heptan-4-onu). Związek ten, niezależnie od sposobu otrzymywania, nie był dotychczas opisany zapachowo i nie był wykorzystywany do tworzenia kompozycji perfumeryjnych i aromatów spożywczych.

Istotą wynalazku jest zastosowanie 4,4-dietoksyheptanu, o wzorze 1, do wytwarzania kompozycji zapachowych.



Wzór 1

Acetal według wynalazku charakteryzuje się przyjemnym, zielono-ziółowym zapachem z nutą lubczyku i stężeniem progowym 100 ppm. Może znaleźć zastosowanie jako składnik środkowej nuty kompozycji zapachowej.

Wynalazek obejmuje również kompozycję zapachową zawierającą 4,4-dietoksyheptan jako substancję nadającą zapach, w ilości od 1 do 5% wag, w stosunku do masy kompozycji.

Kompozycja może zawierać rozpuszczalnik, środki przedłużające trwałość i inne składniki, które może dobierać specjalista, biorąc pod uwagę rodzaj produktu i pożądany efekt zapachowy.

Dietylowy acetal heptan-4-onu otrzymuje się w reakcji heptan-4-onu z etanolem w obecności kwasu p-toluenosulfonowego i ortomrówczanu trietylu jako środka wiążącego wydzielającą się w reakcji wodę.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładzie wykonania.

Przykład.

W kolbie Erlenmeyera o pojemności 100 cm³ umieszcza się 11,4g (100 mmoli) heptan-4-onu, 15,0g (325 mmoli) bezwodnego etanolu, 31,8g (215 mmoli) ortomrówczanu trietylu i 0,03g (0,16 mmola) kwasu p-toluenosulfonowego, całość miesza się mieszadłem magnetycznym w temperaturze otoczenia 23⁰C, w ciągu 120 godzin. Następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się 1 cm³ nasyconego roztworu węgla sodowego i oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce obrotowej w temperaturze 25-30⁰C nadmiar etanolu i ortomrówczanu trietylu. Pozostałość w ilości 18,8g destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (pompa wodna) z zastosowaniem kolumny Vigreux (10 cm), wydzielając frakcję acetalu w zakresie temperatur 48 – 50⁰C/24 hPa o masie 10,0g (wydajność 53%) i czystości 96%.

Otrzymany acetal charakteryzuje się przyjemnym, zielono-ziółowym zapachem z nutą lubczyku i stężeniem progowym 100 ppm. Parametry fizykochemiczne acetalu są następujące: temp. wrzenia 48-50⁰C/24 hPa, n_D^{20} 1,4273.