

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 65932

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

Kl. 12o,8

Zgłoszono: 30.XII.1968 (P 130 933)

MKP C07c 47/48

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Cpublikowano: 15. XI. 1972

UKD

**Współtwórcy wynalazku:** Włodzimierz Daniewski, Teresa Strojny

**Właściciel patentu:** Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

## Sposób wytwarzania aldehydu fenylooctowego lub jego pochodnych, zwłaszcza aldehydu p-metoksyfenylooctowego

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania aldehydu fenylooctowego lub jego pochodnych, a zwłaszcza aldehydu p-metoksyfenylooctowego, z estrów etylowych odpowiednich kwasów fenyloglicydowych, otrzymanych metodą Darzensa z odpowiednich aldehydów i chlorooctanu etylu w obecności etylenu sodowego.

Aldehydy fenylooctowy, p-metylofenylooctowy i p-metoksyfenylooctowy są cennymi związkami zapachowymi stosowanymi w przemyśle perfumeryjnym i mydlarskim.

Sposób wytwarzania aldehydów z estrów glicydowych opisany w literaturze polega na zmydłaniu estru wodnym lub alkoholowym roztworem wodorotlenku sodu lub potasu i następnym wykwaszeniu otrzymanej soli w środowisku wodnym kwasem solnym, siarkowym lub kwasami organicznymi. Utworzony kwas glicydowy poddaje się destylacji z parą wodną lub destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem do 10 mm Hg, podczas której zachodzi dekarboksylacja kwasu na odpowiedni aldehyd. Prowadząc ostatnie dwa etapy w środowisku wodnym otrzymuje się jednak tylko 30% wydajności aldehydu fenylo i p-metylofenylooctowego i tylko około 10% aldehydu p-metoksyfenylooctowego. Jak wykazały badania powodem tego jest fakt, że sól potasowa lub sodowa kwasu p-metoksyfenyloglicydowego wbrew przewidywaniu bardzo słabo rozpuszcza się w zimnej wodzie. Podgrzanie wody do temperatury 60—80°C nie zwiększa rozpuszczalności soli

2

ale powoduje jej stopienie i wydzielenie w postaci warstwy olejowej, zawierającej także wszystkie zanieczyszczenia, które powstały jako produkty uboczne podczas syntezy estru glicydowego.

5 Zatem większość produktu zmydlenia w tych warunkach była odrzucana wraz z zanieczyszczeniami stąd wydajność po procesie dekarboksylacji kwasu p-metoksyfenyloglicydowego wynosiła zaledwie 10%. W podobny sposób zachowują się sole kwasów  
10 p-metylofenyloglicydowego i fenyloglicydowego lecz rozpuszczalność ich w wodzie jest jednak większa i dlatego wydajność gotowego produktu wynosi około 30%.

Celem wynalazku było zwiększenie wydajności otrzymywania aldehydu fenylooctowego lub jego pochodnych do 40—45%.

15 Cel ten osiągnięto przez prowadzenie procesu zmydłania estru uprzednio rozcieńczonego ksylenem a następnie wykwaszenie soli i dekarboksylację powstałego kwasu w środowisku prawie bezwodnym przy zastosowaniu ksyleny jako rozcieńczalnika.

20 Według wynalazku surowe estry etylowe odpowiednich kwasów fenyloglicydowych rozcieńcza się dwu, dwu i półkrotną ilością bezwodnego ksyleny i zmydla alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu w temperaturze nie przekraczającej 20°C. Wytrąconą sól potasową odsącza się, zawiesza w ksylenie i następnie wykwasza się kwasem solnym rozcieńczonym wodą w stosunku 1 : 1, do war-

tości pH = 5. Woda w procesie pochodzi więc tylko z rozcieńczenia kwasu solnego co stanowi około 8% wagowych, przy czym warstwę wodną oddziela się, przed następnym etapem procesu. Pozbawioną wody warstwę ksilenową, zawierającą utworzony kwas, ogrzewa się z dodatkiem przeciwutleniacza, na przykład butylohydroksyanizolu, przez 10 godzin pod chłodnicą zwrotną w celu dekarboksylacji, następnie odpędza ksylen i destyluje odpowiedni aldehyd.

Przykład I. Surowy ester etylowy kwasu p-metoksyfenylooctowego, otrzymany metodą Darzensa ze 128 g chlorooctanu etylu, 130 g aldehydu anyżowego, rozcieńczono dwukrotną objętością ksylenu i zmydlano w temperaturze 20°C za pomocą alkoholowego roztworu 65 g KOH. Wytrąconą sól potasową kwasu p-metoksyfenyloglicydowego odsączono, przemywano ksylenem, zawieszono w 500 ml ksylenu i zakwaszono 100 ml wodnego roztworu HCl (1:1). Po oddzieleniu warstwy wodnej utworzony kwas p-metoksyfenyloglicydowy dekarboksylowano, ogrzewając go w ksylenie z dodatkiem 0,5 g przeciwutleniacza BHA, pod chłodnicą zwrotną 10 godzin. Po odpędzeniu ksylenu destylowano aldehyd p-metoksyfenylooctowy w temperaturze 120—122°C przy ciśnieniu 6 mm Hg, otrzymując około 60 g co stanowi 40% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Surowy ester etylowy kwasu fenylglicydowego otrzymany metodą Darzensa ze 113 g aldehydu benzoowego i 123 g chlorooctanu etylu zmydlano, zakwaszono i dekarboksylowano sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymując w temperaturze 78—80°C przy ciśnieniu 10 mm

Hg około 48 g aldehydu fenyllooctowego, co stanowi 40% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Surowy ester etylowy kwasu p-metylofenyloglicydowego otrzymany metodą Darzensa ze 120 g aldehydu p-metylobenzoowego i 123 g chlorooctanu etylu, zmydlano, wykwaszono i dekarboksylowano sposobem jak w przykładzie I otrzymując w temperaturze 76—80°C przy ciśnieniu 4—6 mm Hg około 61 g aldehydu p-metylofenylooctowego, co stanowi około 45% wydajności teoretycznej.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aldehydu fenyllooctowego lub jego pochodnych, zwłaszcza aldehydu p-metoksyfenylooctowego z estru etylowego odpowiedniego kwasu fenylglicydowego, przez zmydlanie estru alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego, zakwaszenie soli potasowej i dekarboksylację utworzonego kwasu fenylglicydowego, **znamienny tym**, że zmydlaniu alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego poddaje się ester uprzednio rozcieńczony ksylenem, przy czym zmydlenie prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 20°C, a powstałą sól potasową wykwasza się za pomocą kwasu solnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 doprowadzając do wartości pH równej 5, usuwa się wodę, a warstwę ksilenową z powstałym kwasem poddaje dekarboksylacji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 8—10 godzin pod chłodnicą zwrotną, po czym po odpędzeniu ksylenu oddestylowuje się produkt.