



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246341
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 47/19

(22) Přihlášeno 01 07 85
(21) (PV 4898-85)

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

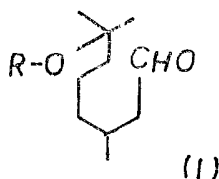
Autor vynálezu

VRBA ZDENĚK ing. CSc., POKORNÝ MILIČ dr. ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby alkoxydihydroderivátů citronellalu

1

Vynález se týká způsobu výroby alkoxydihydroderivátů citronellalu obecného vzorce I



kde

R značí methyl nebo ethylskupinu.

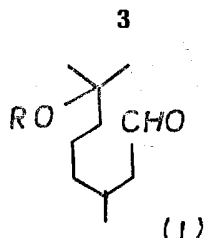
Uvedené sloučeniny mají použití v kosmetickém průmyslu a při výrobě některých juvenoidních hormonů. Jejich příprava je popsána v DOS 2 262 740. Podle uvedeného patentu spočívá výroba v reakci citronellalu s dimethyl- popřípadě diethylaminy za vzniku příslušných enaminů, dále adicí alkoholu na dvojnou vazbu enaminu v přítomnosti kyseliny sírové a konečně v rozkladu enaminu přidáním alkalizačního činidla, například NaOH do kyselé reakční směsi. Izolace žádaných alkoxydihydrocitronellalů se provádí destilací.

2

Nevýhody tohoto postupu jsou následující: dimethyl- a diethylaminy jsou látky s vysokou tenzí par a svým zápachem obtěžují pracovní prostředí, neutralizace kyselé reakční směsi přidáním alkalizačního činidla vede ke vzniku poměrně značného množství nežádoucích acetalů a takto získaný surový produkt obsahuje velké množství nečistot, které potom ztěžují destilaci. Navíc, při tomto způsobu neutralizace lze jen obtížně udržet nízkou teplotu reakční směsi a vylučující se síran sodný značně zhoršuje míchatelnost.

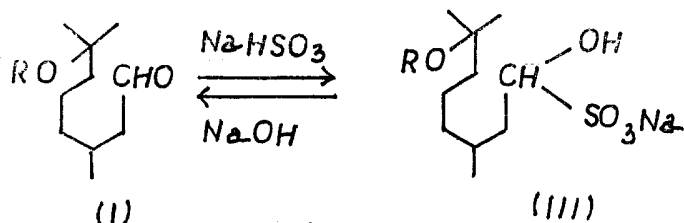
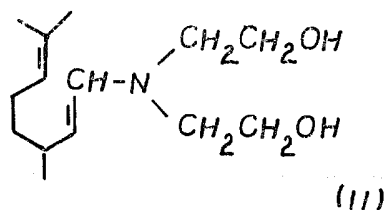
Nyní bylo zjištěno, že lepších výsledků co do účinku se dosáhne, jestliže se k přípravě enaminu použije diethanolamin, jehož teuze je zcela minimální. Omezení vzniku nežádoucích acetalů se dosáhne postupem, kdy se kyselá reakční směs postupně přidává do směsi organického rozpouštědla, s výhodou toluenu nebo hexanu, vody a ledu a takového nadbytku alkalizačního činidla, aby se stále během dávkování reakční směsi udržovalo pH na hodnotě > 8 .

Způsob výroby alkoxydihydroderivátů citronellalu obecného vzorce I



kde

R značí methyl- nebo ethylskupinu, spočívá podle vynálezu v tom, že se nechá reagovat citronellal s N,N-diethanolaminem za vzniku enamínu vzorce II



kde

R má dříve uvedený význam. Vedlejší látky nealdehydického charakteru se extrahují do organického rozpouštědla s výhodou toluenu nebo hexanu a vedlejších látek zbavený alkoxydihydrocitronellal se rozloží v přítomnosti organického rozpouštědla působením silné alkálie, s výhodou hydroxidu sodného. Uvedeným postupem se získá produkt, který podle plynové chromatografie obsahuje 90 až 95 % alkoxydihydrocitronellalu.

V následujícím příkladu je postup podle vynálezu ilustrován, díly značí díly hmotnostní, procenta procenta hmotnostní.

Příklad

18,6 d diethanolaminu se smísí s 10 d bezvodého uhlíčitanu draselného. Při teplotě 45 až 50 °C se přidá 25 d citronellalu, pak se směs míchá 2 hodiny. Vzniklý enamin se zbaví vlhkého uhlíčitanu draselného filtrací. Zbýlý pevný podíl se rozmíchá s 20 d toluenu a znovu provede filtrace. Spojené filtráty se při teplotě pod 5 °C přidají do směsi 90 d methanolu a 55 d 100% kyseliny sírové. Směs se nechá míchat 15 hodin. Potom se reakční směs přidá do směsi ledu (100 d), 50 d toluenu a 25 d 50% hydroxidu sodného.

ten se nechá reagovat se směsí 96 až 100% kyseliny sírové a alkoholu R—OH, kde R má výše uvedený význam a vzniklý enamin alkoxydihydrocitronellalu se rozloží na alkoxydihydrocitronellal obecného vzorce I postupným přidáváním kyselé reakční směsi za chlazení na teplotu v rozmezí 0 až 30 stupňů Celsia do směsi organického rozpouštědla, s výhodou hexanu nebo toluenu, vody a alkalizačního činidla v množství zajišťujícím pH reakční směsi >8, přičemž chlazení možno s výhodou provést přímým vhazováním ledu do alkalické reakční směsi.

Odstranění značného množství vedlejších látek se dosáhne tak, že se alkoxydihydrocitronellal, obsažený v surovém reakčním produktu působením hydrogensířičitanu sodného převede na adiční sloučeninu obecného vzorce III

Potom se pH směsi upraví na hodnotu 9 přidáním 50% kyseliny sírové. Po rozdělení vrstev se spodní, vodná vrstva odpustí, k horní se přidá 60 d vody a 10 d 50% kyseliny sírové. Po rozmíchání se směs nechá ustát a spodní vrstva se odpustí. K horní vrstvě se přidá 60 d vody a 64 d 30% roztoku hydrogensířičitanu sodného. Směs se nechá míchat 30 minut, pak se nechá ustát a spodní vrstva se převede do jiné reakční nádoby. Přidá se k ní 100 d toluenu a 19 kg 50% hydroxidu sodného, pH musí být vyšší než 11. Směs se 30 minut míchá, pak se nechá ustát a spodní vrstva se odpustí.

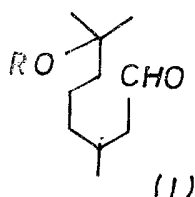
Horní vrstva se extrahuje 2 × 50 d 10% chloridem sodným a nakonec se toluenový roztok produktu vysuší 5 d bezvodého síranu sodného a toluen se odpaří. Získá se 20 d surového produktu, který podle stanovení pomocí plynové chromatografie obsahuje 90 % methoxydihydrocitronellalu.

Hlavní nečistotou je hydroxydihydrocitronellal (8 %). Po rektifikaci se získá 13,5 d methoxydihydrocitronellalu o čistotě vyšší, než je 96 %. Výtěžek izolovaného produktu je 42,8 % teorie, počítáno na citronellal.

Z toluenového roztoku se po oddělení hydrogensířičitanového aduktu III odpaří toluen. Získá se 4 d směsi obsahující 15 % methoxydihydrocitronellalu a 20 dalších látek.

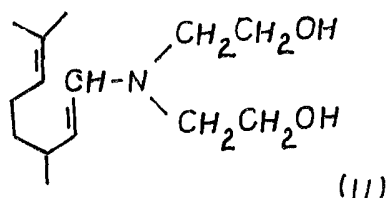
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkoxydihydroderivátů citronellalu obecného vzorce I



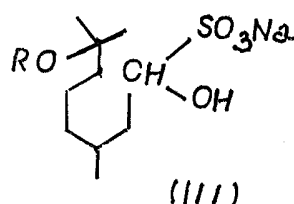
kde

R značí methyl- nebo ethylskupinu, vyznačený tím, že se nechá reagovat citronellal s N,N-diethanolaminem za vzniku enaminu vzorce II



ten se nechá zreagovat se směsí 96 až 100% kyseliny sírové a alkoholu R—OH, kde R má výše uvedený význam a vzniklý enamin alkoxydihydrocitronellalu se rozloží na alkoxydihydrocitronellal obecného vzorce I

postupným přidáním kyselé reakční směsi za chlazení na teplotu v rozmezí 0 až 30 °C do směsi organického rozpouštědla, s výhodou hexanu nebo toluenu, vody a alkalizačního činidla v množství zajišťujícím pH reakční směsi >8, přičemž chlazení možno provádět přímým vhazováním ledu do alkalické reakční směsi a na vzniklý surový alkoxydihydrocitronellal v roztoku organického rozpouštědla se působí popřípadě vodným roztokem hydrogensířičitanu sodného za vzniku ve vodě rozpustného hydrogensířičitanového aduktu obecného vzorce III



kde

R má dříve uvedený význam, organické rozpouštědlo s nečistotami nealdehydického charakteru se oddělí, přidá se čisté organické rozpouštědlo a adukt III se rozloží působením alkalizačního činidla, s výhodou hydroxidu sodného, při pH vodné vrstvy >10, na alkoxydihydrocitronellal, který se extrahuje do organického rozpouštědla.