



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 995

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 07 82
(21) PV 5057-82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/548

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 01 86

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK MILAN ing.CSc.,
MÁLEK JAROSLAV dr.ing.CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby skořicového aldehydu

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby skořicového aldehydu.

Skořicový aldehyd (3-fenyl-2-propenal) je jednou z významných surovin parfümářského průmyslu. Nejznámější metodou výroby skořicového aldehydu je aldolová kondenzace benzaldehydu s acetaldehydem (Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Sv. 5, str. 520). Skořicový aldehyd lze získat hydrolýzou cinnamalchloridu (Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Sv. 5 str. 521), který je však na druhé straně nejsnáze dostupný chlorací skořicového aldehydu a postup proto nemá technický význam. Skořicový aldehyd vzniká též s nízkým výtěžkem (45 %) působením etoxidu sodného na 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan (J. Chem. Soc. 1963, 3921). Účinnější je současná katalytická dehydrochlorace a hydrolýza 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, která poskytuje skořicový aldehyd až s 90 % výtěžkem podle Čsl. autorského osvědčení. 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan je snadno dostupný katalytickou radikálovou adicí chloroformu na styren podle Čsl. autorského osvědčení.

Nyní bylo nalezeno, že skořicový aldehyd lze snadno vyrobit z 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, při němž se směs 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, hydroxidu alkalického kovu, jako je hydroxid draselný nebo sodný, a alifatického alkoholu C_1 až C_3 , jako metanol, etanol, 1-propanol nebo 2-propanol, v molárním poměru 1 : 2 až 4 : 5 až 50 za míchání zahřívá k varu po dobu 1 až 7 hodin, vyloučený chlorid alkalického kovu

se oddělí filtrací nebo se do reakční směsi přidá voda v množství potřebném k rozpuštění chloridu v reakční směsi, vzniklá směs se upraví silnou anorganickou kyselinou, nejlépe kyselinou chlorovodíkovou, na pH 1 až 7 a směs se k dokončení reakce zahřívá po dobu 1 až 5 hodin k varu.

Výhodou způsobu výroby skořicového aldehydu podle vynálezu je kromě vysoké selektivity a téměř kvantitativních výtěžků produktu též vysoká rychlost reakce a její jednoduché provedení.

Dále uvedené příklady demonstrují způsob výroby skořicového aldehydu podle vynálezu, aniž by vymezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Do skleněné baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem se vsadí 17 g hydroxidu draselného, 75 ml metanolu a 22,35 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu a reakční směs se zahřívá 1 až 2 hodiny k varu. Vyloučený chlorid draselný se v reakční směsi rozpustí přidáním 60 ml vody, přebytečný hydroxid draselný se zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou až do pH 1, reakční směs se zahřívá další 1 až 2 hodiny k varu a z reakční směsi se oddstiluje methanol. Po ochlazení se oddělí organická vrstva a vodná vrstva se extrahuje chloroformem. Organická vrstva spojená s extraktem se promyje zředěným roztokem sody a vodou a chloroform se odpaří. Destilací zbytku za sníženého tlaku se získá 12,8 g skořicového aldehydu (teplota varu 126 °C/1,6kPa), což odpovídá výtěžku 97 %.

Příklad 2

Do skleněné baňky popsané v příkladu 1 se vsadí 10 g hydroxidu sodného, 75 ml ethanolu a 22,35 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu. Reakční směs se zahřívá 2 hodiny k varu. Vyloučený chlorid sodný se v reakční směsi rozpustí přidáním 60 ml vody, přebytečný hydroxid sodný se zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou do pH 7, reakční směs se zahřívá 1 až 3 hodiny k varu, zbaví ethanolu destilací a zpracuje postupem popsaným v příkladu 1. Tím se získá 12,2g (92 %) skořicového aldehydu.

Příklad 3

Do skleněné baňky popsané v příkladu 1 se vsadí 10 g hydroxidu sodného, 75 ml 1-propanolu a 22,35 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu. Reakční směs se za míchání zahřívá 2 hod. k varu. Přebytečný hydroxid sodný se zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou na pH 7, reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, vyloučený chlorid sodný se odfiltruje a promyje 3 x po 10 ml 1-propanolu. Veškeré matečné louhy se spojí, směs se zahřívá k varu další 3 hodiny, zbaví 1-propanolu destilací a dále zpracuje postupem popsaným v příkladě 1. Získá se 11,9 g (90 %) skořicového aldehydu.

Příklad 4

Do skleněné baňky popsané v příkladě 1 se vsadí 10 g hydroxidu sodného, 75 ml 2-propanolu a 22,35 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu a reakční směs se za stálého míchání zahřívá

2 hodiny k varu. Přebytečný hydroxid sodný se zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou na pH 7, reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, vyloučený chlorid sodný se odfiltruje a promyje 3 x po 10 ml 2-propanolu. Veškeré matečné louhy se spojí, směs se zahřívá další 3 hodiny k varu, zbaví 2-propanolu destilací a dále zpracuje postupem popsaným v příkladu 1. Získá se 11,5 g (87 %) skořicového aldehydu.

Předmět vynálezu

Způsob výroby skořicového aldehydu z 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, vyznačený tím, že se směs 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, hydroxidu alkalického kovu, jako je hydroxid draselný nebo sodný, a alifatického alkoholu C_1 až C_3 , jako metanol, etanol, 1-propanol nebo 2-propanoly, v molárním poměru 1 : 2 až 4 : 5 až 50 za míchání zahřívá k varu po dobu 1 až 7 hodin, vyloučená chlorid alkalického kovu se oddělí filtrací nebo se do reakční směsi přidá voda v množství potřebném k rozpuštění chloridu v reakční směsi, vzniklá směs se upraví silnou anorganickou kyselinou chlorovodíkovou, na pH 1 až 7 a směs se k dokončení reakce zahřívá po dobu 1 až 5 hodin k varu.