



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237525 ✓

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 43/174

/22/ Přihlášeno 06 10 83
/21/ /PV 7276-83/

(40) Zveřejněno 19 11 84

(45) Vydáno 15 12 86

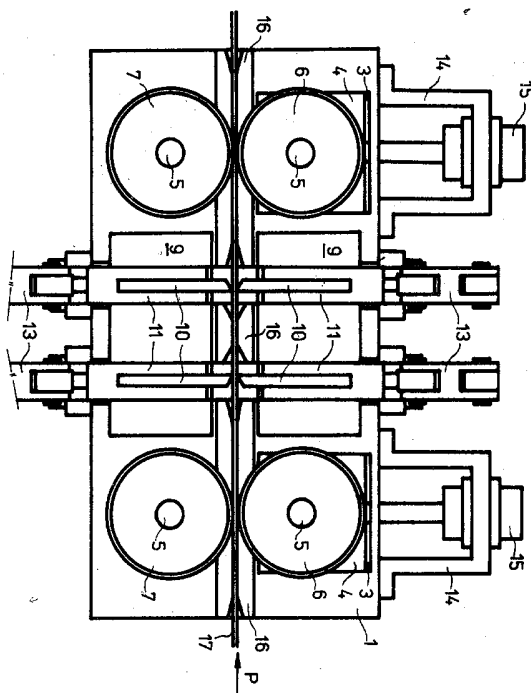
(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy chlorovaných fenylalkoxypropanů

Způsob přípravy chlorovaných fenylalkoxypropanů obecného vzorce I, kde R je C₁ až C₄ alkyl nebo isoalkyl a X je atom vodíku nebo chloru spočívající v tom, že reakční směs obsahující na 1 mol chlorovaného fenylpropanu obecného vzorce II, kde X má shora uvedený význam, 5 až 50 molů alifatického alkoholu obecného vzorce III, kde R má shora uvedený význam, se zahřívá samotná nebo s výhodou v přítomnosti 2 až 15 molárních % chloridů zinku, železa/II/, železa/III/, hliníku, cínu/II/, cínu/IV/, ceru/III/, ceru/IV/, antimonu/III/, antimonu/V/, či rubidia jako katalyzátoru na 100 až 160 °C za normálního nebo zvýšeného tlaku až do 2 MPa.

Většina výše uvedených chlorovaných fenylalkoxypropanů jsou nové látky, vyznačující se příjemnou vůní a mohou být významnými organickými meziprodukty.



Vynález se týká způsobu přípravy chlorovaných fenylalkoxypropanů. Chlorované fenylalkoxypropany mohou být cennými organickými meziprodukty. Z této skupiny látek jsou dosud známy jen 1,1-dichlor-3-methoxy-3-fenylpropan a 1,1,1-trichlor-3-methoxy-3-fenylpropan, které vznikají ve výtěžcích 33, resp. 20 % radikálovou adicí chloroformu, resp. tetrachlormetanu na styren v prostředí methanolu za katalýzy chloridem železitým a chloridem měďnatým /J. Chem. Soc., 1963, 1887, 3921/.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy chlorovaných fenylalkoxypropanů obecného vzorce I,



kde R je C_1 až C_4 alkyl nebo isoalkyl a X je atom vodíku nebo chloru, spočívající v tom, že reakční směs obsahující na 1 mol chlorovaného fenylpropanu obecného vzorce II,



kde X má shora uvedený význam, 5 až 50 molů alifatického alkoholu obecného vzorce III,



kde R má shora uvedený význam, se zahřívá samotná nebo s výhodou v přítomnosti 2 až 15 molárních % chloridů zinku, železa/II/, železa/III/, hliníku, cínu/II/, cínu/IV/, ceru/III/, ceru/IV/, antimonu/III/, antimonu/V/, či rubidia jako katalyzátorů na 100 až 160 °C za normálního nebo zvýšeného tlaku až do 20 MPa.

Výchází chlorované fenylpropany obecného vzorce II, jako je 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan a 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan, jsou snadno dostupné katalytickou radikálovou adicí chloroformu /čs. autorské osvědčení č. 226 974/, resp. tetrachlormetanu /čs. autorské osvědčení č. 209 347/ na styren.

Reakce chlorovaných fenylpropanů s alkoholy podle vynálezu probíhá i v nepřítomnosti katalyzátorů, v přítomnosti chloridů některých kovů jako katalyzátorů lze ji však významně urychlit.

Výhodou způsobu přípravy chlorovaných alkoxyfenylpropanů podle vynálezu je jeho jednoduchost, jednoznačný chemický průběh, snadná izolace a 70 až 92% výtěžky produktů. Například reakcí 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu /1 mol/ s n-propanolem /20 mol/ katalyzovanou chloridem zinečnatým /0,05 mol/ se po 5 hodinách při 140 °C získá 1,1,1-trichlor-3-n-propoxy-3-fenylpropan v 90% výtěžku. Podle jiného příkladu lze zahříváním 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu /1 mol/ s ethanollem /15 mol/ v přítomnosti chloridu zinečnatého /0,05 mol/ po dobu 7 hodin při 140 °C připravit 1,1-dichlor-3-ethoxy-3-fenylpropan a jeho výtěžek odpovídá 84 %. Kromě výše zmíněného 1,1-dichlor-3-methoxy-3-fenylpropanu a 1,1,1-trichlor-3-methoxy-3-fenylpropanu získaných jiným způsobem jsou chlorované alkoxyfenylpropany obecného vzorce I připravené podle vynálezu novými látkami. Uvedené příklady blíže popisují způsob přípravy chlorovaných alkoxyfenylpropanu obecného vzorce I podle vynálezu, aniž by omezovaly nebo vymezovaly jeho platnosti.

P ř í k l a d 1

Do skleněné silnostěnné ampule se vloží 5,16 g /0,02 mol/ 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu, 12,8 g /0,4 mol/ methanolu a 0,136 g /0,001 mol/ chloridu zinečnatého, ampule se zavrtává a její obsah se za vibračního míchání zahřívá při 140 °C po dobu 5 hodin. Po ochlazení se z reakční směsi oddestiluje přebytečný methanol, zahuštěný zbytek se zředí vodou, organická fáze se oddělí a vodná fáze se extrahuje dvakrát 15 ml chloroformu. Organická fáze a extrakty se spojí, chloroform se oddestiluje za normálního tlaku, zbytek se destiluje za sníženého tlaku a získá se 4,0 g /88 %/ 1,1,1-trichlor-3-methoxy-3-fenylpropanu s bodem varu 119 až 122 °C/1,87 kPa.

P ř í k l a d 2

Do skleněné silnostěnné ampule se vloží 4,47 g /0,02 mol/ 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, 12,8 g /0,4 mol/ methanolu a 0,272 g /0,002 mol/ chloridu zinečnatého, ampule se zataví a její obsah se za vibračního míchání zahřívá 5 hodin při 140 °C. Reakční směs se zpracuje podle příkladu 1 a získá se 3,85 g /79 %/ 1,1-dichlor-3-methoxy-3-fenylpropanu s bodem varu 119 až 120 °C/2,0 kPa.

P ř í k l a d y 3 a ž 6

Do skleněné silnostěnné ampule se vnese 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan, alifatický alkohol obecného vzorce III a chlorid zinečnatý v molárním poměru uvedeném v tabulce A, ampule se zataví a její obsah se zahřívá za vibračního míchání na 140 °C po dobu uvedenou v tabulce A. Reakční směs se zpracuje podle příkladu 1 a získá se 1,1,1-trichlor-3-alkoxy-3-fenylpropan obecného vzorce I, kde X je atom chloru, ve výtěžku uvedeném v tabulce A.

Tabulka A

Příklad	Alkohol ROH	Molární poměr ^{+/}	Doba reakce h	Výtěžek %
3	ethanol	1:17,5:0,05	5	90
4	n-propanol	1:20:0,05	5	90
5	2-propanol	1:20:0,05	10	85
6	n-butanol	1:10:0,05	10	88

^{+/} Molární poměr 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan : alkohol : katalyzátor

P ř í k l a d y 7 a ž 17

Do skleněné silnostěnné ampule se vnese 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan, alifatický alkohol obecného vzorce III a katalyzátor v molárním poměru uvedeném v tabulce B, ampule se zataví a její obsah se za vibračního míchání zahřívá na teplotu a po dobu uvedenou v tabulce B. Reakční směs se zpracuje podle příkladu 1 a získá se 1,1-dichlor-3-alkoxy-3-fenylpropan obecného vzorce I, kde X je atom vodíku, ve výtěžku uvedeném v tabulce B.

Tabulka B

Příklad	Alkohol	Katalyzátor	Molární poměr ^{+/}	Teplota °C	Doba reakce h	Výtěžek %
7	ethanol	ZnCl ₂	1 : 15 : 0,05	140	7	84
8	n-propanol	ZnCl ₂	1 : 17 : 0,02	140	9	82
9	2-propanol	ZnCl ₂	1 : 20 : 0,05	140	15	79
10	n-butanol	ZnCl ₂	1 : 15 : 0,05	140	15	75
11	methanol	FeCl ₃	1 : 20 : 0,05	140	11	92
12	methanol	AlCl ₃	1 : 5 : 0,02	140	5	70
13	methanol	SnCl ₂	1 : 10 : 0,05	120	7	82
14	methanol	CeCl ₃	1 : 20 : 0,05	140	5	70
15	methanol	SbCl ₃	1 : 20 : 0,05	140	5	75
16	methanol	RBCl	1 : 20 : 0,05	140	5	73
17	methanol	bez katalyzátoru	1 : 20 : 0	140	10	90

^{+/} Molární poměr 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan : alkohol : katalyzátor

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy chlorovaných fenylalkoxypropanů obecného vzorce I,



kde R je C_1 až C_4 alkyl nebo isoalkyl a X je atom vodíku nebo chloru, vyznačený tím, že reakční směs obsahující na 1 mol chlorovaného fenylpropanu obecného vzorce II,



kde X má shora uvedený význam, 5 až 50 molů alifatického alkoholu obecného vzorce III,



kde R má shora uvedený význam, se zahřívá samotná nebo s výhodou v přítomnosti 2 až 15 molárních % chloridů zinku, železa/II/, železa/III/, hliníku, cínu/II/, cínu/IV/, ceru/III/, ceru/IV/, antimonu/III/, antimonu/V/, či rubidia jako katalyzátorů na 100 až 160 °C za normálního nebo zvýšeného tlaku až do 2 MPa.