



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 991

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 07 82
(21) PV 4971-82

(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 přípravy skořicového aldehydu

1

Předmětem vynálezu je způsob přípravy skořicového aldehydu.

Skořicová aldehyd (3-fenyl-2-propenal) je používán především v parfumářském průmyslu a pro tento účel se vyrábí kondenzací benzaldehydu s acetaldehydem (Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Sv. 5, str. 520). Skořicový aldehyd lze též připravit katalytickou karbonylací sterynu oxidem uhelnatým za zvýšeného tlaku (US pat. č. 3 028 419) nebo kondenzací styrenu s formylmethylanilinem (GB pat. č. 504 125). Skořicový aldehyd vzniká též s nízkým výtěžkem (45 %) působením etoxidu sodného na 1,1,3 trichlor-3-fenylpropan (J. Chem. Soc. 1963, 3921).

Nyní byl nalezen účinný a jednoduchý způsob přípravy skořicového aldehydu spočívající v současné katalytické dehydrochloraci a hydrolyze 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, která poskytuje skořicový aldehyd až v 90 % výtěžku; 1,1,3-Trichlor-3-fenylpropan je snadno dostupný ve vysokém výtěžku (95 %) radikálovou adicí chloroformu na styren podle AO č.

226 974

Předmětem vynálezu je způsob přípravy skořicového aldehydu z 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu spočívající v tom, že k roztoku obsahujícímu 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan a 95 až 100% kyselinu octovou v molárním poměru 1 : 0,5 až 3 se přidává ztaženo na 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan, buď najednou 0,6 až 6% hmot. nebo svýhodou nejprve 0,05 až 2 % hmot. a potom postupně během 3 až 10 hodin 0,55 až 4 % hmot. chloridu zinečnatého, přičemž se

reakční směs za míchání zahřívá na 110 až 140 °C, s výhodou v proudu interního plynu, jako je dusík, a ke směsi se současně během 3 až 10 hodin přidává 1,0 až 1,1 molu vody, vztaženo na 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, načež se reakční směs zahřívá při 110 až 140 °C až do skončení vývoje chlorovodíku.

Jako katalyzátoru je též možné použít i jiných sloučenin zinku, např. oxidu zinečnatého, nebo sloučenin jiných kovů, např. chloridu železitého; tyto katalyzátory jsou však méně účinné a neposkytují žádné výhody ve srovnání s chloridem zinečnatým. Katalyzátor lze přidat do reakční směsi najednou na počátku reakce, která má velmi rychlý průběh za cenu určitého snížení selektivity a výtěžku produktu; přidáním podílu katalyzátoru na počátku reakce a postupným přidáváním ostatního katalyzátoru ve formě vodného roztoku dojde sice ke zpomalení reakční rychlosti, dosáhne se však vyšší selektivity a výtěžků skořicového aldehydu. Pro průběh reakce je významné postupné přidávání vody, regulované podle vývoje chlorovodíku, který je vedlejším produktem. K jeho rychlému a úplnému odstranění z reakční směsi je výhodné provádět reakci v proudu interního plynu.

Dále uvedené příklady znázorňují provedení způsobu přípravy skořicového aldehydu podle vynálezu, aniž by vymezovaly nebo omezovaly rozsah jeho platnosti.

Příklad 1

Do skleněné baňky opatřené teploměrem, zpětným chladičem, míchadlem, přívodem a odvodem dusíku a dávkovacím zařízením se vsadí 22,55 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu a roztok 0,11 g chloridu zinečnatého v 9,0 g 94 % kyseliny octové. Reakční směs se za intenzivního míchání vyhřeje na 110 až 120 °C a jakmile se začne uvolňovat chlorovodík, začne se pomalu přidávat roztok 0,44 g chloridu zinečnatého v 1,8 ml vody po dobu 10 hodin, přičemž se teplota udržuje na 120 až 130 °C. Po skončení přidávání vodného roztoku ZnCl_2 se reakční směs zahřívá ještě 2 hodiny, kdy ustane vývin chlorovodíku. Výtěžek skořicového aldehydu určený plynovou chromatografickou analýzou činí 91,5 %. Reakční směs se zředí vodou, extrahuje chloroformem a destilací za sníženého tlaku se izoluje 11,17 g (84,5 %) skořicového aldehydu.

Příklad 2

Do skleněné baňky opatřené teploměrem, zpětným ventilem, míchadlem, přívodem a odvodem dusíku a dávkovacím zařízením se vsadí 4,47 g 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, přidá se roztok 0,0273 g chloridu zinečnatého v 0,6 g octové kyseliny (100%), reakční směs se za míchání zahřívá na 120 až 130 °C a během 3 hodin se postupně přidává 0,36 g vody. Reakční směs se pak zahřívá 1 hodinu při uvedené teplotě a způsobem popsaným v příkladu 1 se izoluje 2,05 g (77,5%) skořicového aldehydu.

Předmět vynálezu

Způsob přípravy skořicového aldehydu z 1,1,3-trichlor-3-fenylpropanu, vyznačený tím, že k roztoku obsahujícímu 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan a 95 až 100% kyseliny octové v molárním poměru 1 : 0,5 až 3 se přidá, vztaženo na 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan, buď najednou 0,6 až 6 % hmot., nebo s výhodou nejprve 0,05 až 2 % hmot. a potom postupně během 3 až 10 hodin 0,55 až 4 % hmot. chloridu zinečnatého, přičemž se reakční směs za míchání zahřívá na 110 až 140 °C, s výhodou v proudě inertního plynu, jako je dusík, a ke směsi se současně během 3 až 10 hodin přidává 1,0 až 1,1 molu vody vztaženo na 1,1,3-trichlor-3-fenylpropan, načež se reakční směs zahřívá při 110 až 140 °C až do skončení vývoje chlorovodíku.