



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217518

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 57/44,
C 07 C 69/618

(22) Přihlášeno 13 03 81
(21) (PV 1839-81)

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

HÁJEK MILAN ing. CSc., MÁLEK JAROSLAV dr. ing. CSc., PRAHA,
ŠILHAVÝ PŘEMYSL ing., ŘÍČANY u PRAHY

(54) Způsob přípravy kyseliny skořicové nebo jejích esterů

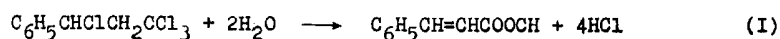
Předmětem vynálezu je způsob přípravy kyseliny skořicové nebo jejích esterů, při němž se 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropan smísí s kyselinou octovou v molárním poměru 1:0,1 až 10, směs se zahřeje s výhodou v atmosféře inertního plynu na teplotu 110 až 145 °C a za míchání se přidá buď najednou nebo postupně anorganická či organická sůl, oxid či hydroxyoxid zinku nebo cínu jakožto katalyzátor v množství 0,001 až 0,3 molu na 1 mol 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu, načež se do vzniklé směsi přidává postupně voda a reakční směs se udržuje na uvedené teplotě až se uvolní více než 90 % chlorovodíku a vznikne 90 až 95 % kyseliny skořicové. Ta se izoluje obvyklým způsobem nebo se zbaví těžkých látek za sníženého tlaku, smísí s příslušným alkoholem a podrobí esterifikaci za vzniku příslušného esteru.

Kyselina skořicová a její estery se používají zejména ve vonavkářství, potravinářství a lékařství.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy kyseliny skořicové nebo jejích esterů.

Kyselina skořicová a její estery, které se používají ve voňavkářství, potravinářství a lékařství, se vyrábí v průmyslové praxi výhradně Perkinovou reakcí benzaldehydu s acethydridem, případně reakcí benzalchloridu s octanem sodným (Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, sv. 5, s. 517, J. Wiley, New York 1964). Reakce vyžadují vysokých teplot ($> 180^{\circ}\text{C}$) a nákladných zařízení.

Jiný způsob přípravy kyseliny skořicové a jejích esterů vychází ze snadno dostupného styrenu a tetrachlormetanu, které radikálovou adicí podle známého postupu poskytují příslušný adukt, 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropan. Hydrolyza tohoto aduktu podle rovnice I poskytne pak kyselinu skořicovou:



Hydrolyza aduktů styrenu s halometany byla předmětem četných studií. Dosud popsané způsoby hydrolyzy používaly však buď stechiometrické množství nebo častěji nadbytek hydrolytických činidel, jako je koncentrovaná kyselina chloristá, kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina octová apod. (Quart. Rev. 10, 330 /1956/). Reakce se kromě toho vyznačovaly malou selektivitou a nízkou reakční rychlostí. Např. hydrolyza aduktu styrenu s tetrachlormetanem, tj. 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu, koncentrovanou kyselinou chloristou poskytla kyselinu skořicovou jen ve 35% výtěžku (J. Chem. Soc. 1887 /1963/). V jiném případě, kdy bylo šestihodinovou reakcí dosaženo až 90% výtěžku kyseliny skořicové, bylo nutné použít stechiometrického množství chloridu železitého v prostředí koncentrované kyseliny octové (Tetrahedron 20, 1649 /1964/).

Současný stav techniky nezná dosud katalytický způsob hydrolyzy 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu na kyselinu skořicovou.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že hydrolyzu 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu lze uskutečnit v přítomnosti katalyzátoru s vysokou selektivitou a reakční rychlostí a s vysokým výtěžkem skořicové kyseliny.

Podstatou tohoto vynálezu je tedy způsob přípravy kyseliny skořicové nebo jejích esterů s použitím hydrolyzy 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu spočívající v tom, že se 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropan smísí s kyselinou octovou v molárním poměru 1:0,1 až 1:10, s výhodou 1:0,3 až 1:2, směs se zahřeje, s výhodou v atmosféře inertního plynu, například dusíku, na teplotu 110 až 145 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou na 130 až 140 $^{\circ}\text{C}$, přičemž se za míchání přidá buď najednou nebo postupně anorganická či organická sůl, oxid či hydroxyoxid zinku nebo cínu, jakožto katalyzátor v množství 0,001 až 0,3 molu, s výhodou 0,002 až 0,02 molu na 1 mol 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu, načež se do vzniklé směsi přidává postupně 1,5 až 2,5 molu, s výhodou 2 moly vody, na 1 mol 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu a reakční směs se udržuje na uvedené teplotě za současného vývoje chlorovodíku a vzniklá kyselina skořicová se izoluje nebo se po odstranění těkavých látek z reakční směsi provádí esterifikace kyseliny skořicové za vzniku příslušného esteru.

Vhodným katalyzátorem je např. chlorid zinečnatý, kysličník zinečnatý, nebo octan zinečnatý, nebo chlorid cínatý či chlorid ciničitý. Zejména sloučeniny zinku vynikají vysokou katalytickou účinností. Jestliže se 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropan hydrolyzuje v přítomnosti např. 1,5 % mol. chloridu zinečnatého jako katalyzátoru, lze způsobem podle vynálezu dosáhnout při 135 až 136 $^{\circ}\text{C}$ a po 2,5 hodinách reakce prakticky úplné přeměny tetrachlorderivátu a výtěžek surové kyseliny skořicové odpovídá 93,5 %. Katalytická účinnost v tomto typu reakce není však obecnou vlastností kovových sloučenin. Chlorid železitý poskytl za srovnatelných podmínek pouze 48 % kyseliny skořicové a reakce je doprovázena tvorbou vedlejších produktů vzniklých polykondenzací.

Nedostatečným nebo nepatrným katalytickým účinkem se vyznačovaly sloučeniny rtuti, kadmia, mědi, antimonu, hliníku, titanu, manganu, kobaltu. Stejně tak kyselina chloristá poskytlá za delší reakční dobu jen 44 % kyseliny skořicové.

Jestliže se hydrolyza 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu provede způsobem podle vynálezu, lze z reakční směsi izolovat přímo čistou kyselinu skořicovou krystalizací z vody nebo vodného etanolu v přítomnosti malého množství aktivního uhlí. Je-li žádoucí získat kyselinu skořicovou ve formě jejích esterů, zbaví se výsledná reakční směs těkavých látek destilací za sníženého tlaku, destilační zbytek se smísí s příslušným alkoholem a podrobí obvyklým způsobem esterifikaci.

Způsob přípravy kyseliny skořicové a jejích esterů podle vynálezu je patrný z dále uvedených příkladů provedení, aniž by jimi byl vymezen nebo omezen rozsah jeho platnosti.

P ř í k l a d 1

Do skleněné baňky opatřené zpětným chladičem, teploměrem, magnetickým mícháním a dávkovací kapilárou se vsadí 20,64 g 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu (80 mmol), 2,4 g kyseliny octové (40 mmol) obsahující 0,033 g chloridu zinečnatého (0,24 mmol) a směs se zahřívá pod dusíkem k varu. Jakmile se začne uvolňovat z reakční směsi chlorovodík, přidává se postupně 2,9 g vody (160 mmol) obsahující 0,131 g chloridu zinečnatého (0,96 mmol) a reakční směs se udržuje na teplotě 135 až 136 °C.

Během 2,5 h se uvolní 99,5 % chlorovodíku a za sníženého tlaku se oddestiluje kyselina octová. Ochlazením reakční směs ztuhne a získá se světle hnědá surová kyselina skořicová ve výtěžku 93,5 %. Rekrytalizací z vodného ethanolu s aktivním uhlím se získá 9,17 g čisté bílé kyseliny skořicové (77,4 %) t. t. 131,5 až 133 °C. Pro $C_9H_8O_2$ (148,15) vypočteno: C 72,9 %, H 5,44 %; nalezeno: C 72,81 %, H 5,41 %.

P ř í k l a d 2

Směs 20,64 g 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu (80 mmol), 1,44 g kyseliny octové (24 mmol) a 0,11 g chloridu zinečnatého (0,8 mmol) se zahřívá pod dusíkem k varu za postupného přidávání vody (2,9 g; 160 mmol), přičemž se teplota reakční směsi udržuje na 137 až 139 °C. Po 2 hodinách, kdy se uvolní 99,5 % chlorovodíku, se za sníženého tlaku oddestiluje kyselina octová. Ke zbytku se přidá 17,8 g n-butanolu (0,24 mol) a 1,5 g ionexu Ostion (nebo 0,8 g kyseliny sírové) a reakční směs se podrobí azeotropické esterifikaci po dobu 3 h. Butylester kyseliny skořicové (t. v. 162 °C/1 600 Pa) se izoluje destilací s výtěžkem 80,3 % (13,13 g).

P ř í k l a d 3

Ke směsi 10,32 g 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu (40 mmol), 0,065 g kysličníku zinečnatého (0,8 mmol) a 1,20 g kyseliny octové (20 mmol) zahřáté k varu se přidává 1,44 g vody (80 mmol) při teplotě reakční směsi 136 až 138 °C. Za 3 h se uvolní 96 % chlorovodíku. Reakční směs se zpracovává způsobem podle příkladu 1 a získá se 4,3 g kyseliny skořicové (72,5 %) s t. t. 131 až 133 °C.

P ř í k l a d 4

Směs 10,32 g 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu (40 mmol) a 1,2 g kyseliny octové (80 mmol) obsahující 0,11 g chloridu ciničitého (0,4 mmol) se zahřívá k varu za postupného přidávání 1,44 g vody (80 mmol) při teplotě 138 až 139 °C. Za 5 h se uvolní 90 % chlorovodíku a známým postupem krystalizací se izoluje 2,71 g kyseliny skořicové (45,7 %) s t. t. 130 až 133 °C.

Způsob přípravy kyseliny skořicové nebo jejích esterů s použitím hydrolýzy 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu, vyznačený tím, že se 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropan smísí s kyselinou octovou v molárním poměru 1:0,1 až 10, s výhodou 1:0,3 až 2, směs se zahřeje, s výhodou v atmosféře inertního plynu, například dusíku, na teplotu 110 až 145 °C, s výhodou na 130 až 140 °C, přičemž se za míchání přidá buď najednou nebo postupně anorganická či organická sůl, oxid či hydroxyoxid zinku nebo cínu jakožto katalyzátor v množství 0,001 až 0,3 molu, s výhodou 0,002 až 0,02 molu na 1 mol 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu, načež se do vzniklé směsi přidává postupně 1,5 až 2,5 molu, s výhodou 2 moly vody, na 1 mol 1-fenyl-1,3,3,3-tetrachlorpropanu a reakční směs se udržuje na uvedené teplotě za současného vývoje chlorovodíku a vzniklá kyselina skořicová se izoluje nebo se po odstranění těkavých látek z reakční směsi provádí esterifikace kyseliny skořicové za vzniku příslušného esteru.