



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240707
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/618

(22) Přihlášeno 12 07 84
(21) [PV 5412-84]

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

(75)
Autor vynálezu HÁJEK MILAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby esterů skořicové kyseliny

1

2

Způsob výroby esterů skořicové kyseliny z 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu spočívající v tom, že se nechá reagovat 1 díl mol. 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu, 3 až 100 dílů mol. methanolu nebo ethanolu, 2 až 4 díly mol. hydroxidu alkalického kovu a až 2 díly mol. vody, přičemž vzniklá směs se zahřívá k varu při teplotě 65 až 110 °C a potom se přímo nebo po oddělení vodné, případně vodně alkoholické vrstvy smísí s až 20 díly mol. methanolu nebo ethanolu a 0,1 až 50 díly mol. kyseliny typu kyseliny sírové nebo ionexu obsahujícího SO₃H skupinu a vzniklá směs se zahřívá k varu, dokud se z reakční směsi uvolňuje chlorovodík a vzniklý ester se izoluje.

Estery kyseliny skořicové jsou významnou surovinou používanou v kosmetickém průmyslu jako složky vonných kompozic.

Vynález se týká způsobu výroby esterů skořicové kyseliny.

Estery kyseliny skořicové (3-fenylpropenové) jsou významnou surovinou používanou v kosmetickém průmyslu jako složky vonných kompozic.

Nejpoužívanějším známým způsobem výroby esterů je esterifikace skořicové kyseliny nebo jejího chloridu příslušným alkoholem. Přímá syntéza esterů kyseliny skořicové se obvykle provádí Claisenovou kondenzací benzaldehydu s alkylacetátem v přítomnosti alkoholátu sodného (Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, sv. 5, str. 517, J. Wiley, New York 1964). Nové japonské patenty vycházejí ze styrenu, alkoholu, oxidu uhelnatého a kyslíku v přítomnosti platinových nebo paládiových katalyzátorů za vzniku esterů kyseliny skořicové; nevýhodou je nižší selektivita této reakce [Jap. pat. č. 57 070 836 (1980), Jap. pat. č. 56 071 039 (1979); Chem. Abstr. 95, 186 892 (1981)]. Estery skořicové kyseliny lze také získat hydrolyzou 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu za vzniku kyseliny skořicové, která se izoluje po její esterifikaci ve formě esterů (autorské osvědčení číslo 217 518).

Způsob výroby esterů skořicové kyseliny podle vynálezu vychází ze snadno dostupného styrenu a tetrachlormethanu, které v radikálové adiční reakci poskytnu příslušný 1:1 adukt, 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropan (autorské osvědčení č. 209 347).

Podstatou vynálezu je způsob výroby esterů skořicové kyseliny z 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu spočívající v tom, že se nechá reagovat 1 díl mol. 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu, 3 až 100 dílů mol. methanolu nebo ethanolu, 2 až 4 díly mol. hydroxidu alkalického kovu a až 2 díly mol. vody, přičemž vzniklá směs se zahřívá k varu při teplotě 65 až 110 °C a potom se přímo nebo po oddělení vodné alkoholické vrstvy smísí s až 20 díly mol. methanolu nebo ethanolu a 0,1 až 50 díly mol. kyseliny typu kyseliny sírové nebo ionexu obsahujícího SO_3H skupinu a vzniklá směs se zahřívá k varu, dokud se z reakční směsi uvolňuje chlorovodík a vzniklý ester se izoluje.

Výhodou způsobu výroby esterů skořicové kyseliny podle vynálezu je jednoduchost a ekonomičnost provedení při zachování vysoké čistoty esterů. Vzhledem k exotermnímu průběhu reakce je výhodné přidávat hydroxid alkalického kovu postupně ve formě vodného nebo alkoholického roztoku.

Dále uvedené příklady blíže popisují způsob výroby esterů kyseliny skořicové, aniž by omezovaly nebo vymezovaly rozsah jeho plasticity.

Příklad 1

K roztoku 773,9 g (3 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu v 750 ml (18,5 mol) methanolu se postupně během 30 až 60 minut přidává za varu 690 g (6,9 mol) 40% vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se zahřívá ještě 1,5 hodiny k varu, ochladí a zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou na pH 7 a zbaví methanolu destilací. Po oddělení vodné vrstvy se organická vrstva smísí s 600 ml (14,8 mol) methanolu a 90 ml (1,7 mol) koncentrované kyseliny sírové a zahřívá se k varu 5 hodin. Po ochlazení se reakční směs promyje vodou a destilací za sníženého tlaku se získá 436 g methylesteru kyseliny skořicové o t. v. 128 °C/1,5 kPa s výtěžkem 89,6 %, čistoty 99,6 %.

Příklad 2

K roztoku 516 g (2 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu v 468 ml (8 mol) ethanolu se postupně během 30 minut přidává za varu roztok 176 g (4,4 mol) hydroxidu sodného v 264 g vody. Reakční směs se zahřívá k varu ještě hodinu, zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou a zbaví ethanolu destilací. Po ochlazení se přidá k reakční směsi 450 ml vody, vodná vrstva se smísí se 180 ml (3,0 mol) ethanolu a 12 ml (0,22 mol) koncentrované kyseliny sírové. Reakční směs se zahřívá 10 hodin k varu, ochladí, promyje vodou a destilací za sníženého tlaku se získá 312,2 g ethylesteru kyseliny skořicové o t. v. 136 °C/1,47 kPa s výtěžkem 88,6 % čistoty 99,7 %.

Příklad 3

K roztoku 516 g (2 mol) 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu v 468 ml (8 mol) ethanolu se postupně během 30 minut přidává za varu 440 g (4,4 mol) 40% vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs se zahřívá ještě hodinu k varu, zneutralizuje kyselinou chlorovodíkovou a zbaví ethanolu destilací. Po ochlazení se přidá k reakční směsi 450 ml vody a oddělená organická vrstva se smísí se 150 ml (2,5 mol) ethanolu a 120 g ionexu Ostion KSC 1. Reakční směs se za míchání zahřívá 15 hodin k varu, ochladí, zbaví ionexu filtrací, odestiluje se ethanol a destilací za sníženého tlaku se získá 302 g ethylesteru kyseliny skořicové o t. v. 136 °C/1,47 kPa s výtěžkem 85,7 %, čistoty 99,5 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby esterů skořicové kyseliny z 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu, vyznačený tím, že se nechá reagovat 1 díl mol. 1,1,1,3-tetrachlor-3-fenylpropanu, 3 až 100 dílů mol. methanolu nebo ethanolu, 2 až 4 díly mol. hydroxidu alkalického kovu a až 2 díly mol. vody, přičemž vzniklá směs se zahřívá k varu při teplotě 65 až 110 °C a

potom se přímo nebo po oddělení vodné, případně vodně alkoholické vrstvy smísí s až 20 díly mol. methanolu nebo ethanolu a 0,1 až 50 díly mol. kyseliny typu kyseliny sírové nebo ionexu obsahujícího SO_3H skupinu a vzniklá směs se zahřívá k varu, dokud se z reakční směsi uvolňuje chlorovodík a vzniklý ester se izoluje.