



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198325

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 43/186

(22) Přihlášeno 28 11 78

(21) (PV 7813-78)

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 30 03 82

{75}

Autor vynálezu

ČERVENÝ LIBOR ing. CSc., MARHOUL ANTONÍN a
RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrCs., PRAHA

{54} Způsob přípravy alkylcinnamyletherů a alkyl-(fenylallyl)-etherů

Vynález se týká způsobu přípravy alkylcinnamyletherů a alkyl-(fenylallyl)-etherů, kde alkyl obsahuje 1 až 9 uhlíkových atomů. Uvedené látky nacházejí pro svoji příjemnou vůni skořicového, cyklamenového, někdy až kořeného a voskového charakteru, uplatnění ve voňavkářském průmyslu.

Dosud byly tyto látky připravovány etherifikací skořicového alkoholu nebo reakcí cinnamylchloridu s alkoholáty nebo alkoholy v alkalickém prostředí. Vycházelo se přitom z poměrně těžko dostupných výchozích látek, přičemž výtěžky uvedených reakcí byly nízké.

Tyto nevýhody jsou odstraněny postupem přípravy podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se 4-fenyl-1,3-dioxan podrobí působení kyseliny chlorovodíkové za přítomnosti chloridu amonného, načež se vzniklý cinnamylchlorid oddělí ve formě organické vrstvy, která se po přidání alkoholu a bazického katalyzátoru zpracuje na příslušný alkylcinnamylether nebo směs alkylcinnamyletheru a alkyl-(fenylallyl)-etheru. Jestliže je jako bazický katalyzátor použit alkalický hydroxid, je konečným produktem alkylcinnamylether, při použití alkalického

uhlčitanu vzniká směs alkylcinnamyletheru a alkyl-(fenylallyl)-etheru.

Základní účinek postupu podle vynálezu spočívá v podstatném zvýšení výtěžnosti látek.

Postup je blíže objasněn v následujících příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

Do 2 l dvojhrdlé baňky, opatřené míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem bylo předloženo 160 ml vody, 107 g (2 mol) chloridu amonného, 300 ml (2 mol) 4-fenyl-1,3-dioxanu a 320 ml (3,84 mol) 37procentní kyseliny chlorovodíkové. Směs byla za míchání udržována po dobu 1 h. při teplotě 100 °C pomocí olejové lázně s regulovanou teplotou. Poté bylo vypnuto míchání a vrstvy byly za horka odsazeny. Spodní vodná vrstva, obsahující formaldehyd, kyselinu chlorovodíkovou, chlorid amonný a směs hydrochloridů iminů a aminů, vzniklých reakcí formaldehydu s chloridem amonným a kyselinou chlorovodíkovou, byla oddělena a k organické vrstvě bylo přidáno 160 ml vody, 107 g chloridu amonného a 320 ml 37procentní kyseliny chlorovodíkové. Směs byla

zahřívána 2 h. na 100 °C. Poté byla spodní vodná vrstva oddělena a k organické vrstvě bylo přidáno 128 g (4 mol) methanolu a za míchání během 30 min 80 g (2 mol) pevného chloridu sodného. Směs se samovolně zahřála a po dosažení 50 °C byla reakční baňka chlazená vodou tak, aby neustával mírný reflux. Při něm byla reakční směs udržována po dobu 1 hodiny. Po ochlazení na teplotu místnosti bylo ke směsi přidáno 300 ml vody a směs byla zneutralizována 45 ml (0,54 mol) koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Spodní vodná vrstva byla oddělena a horní organická byla podrobena vakuové destilaci. Bylo získáno 171 g 1-fenyl-3-methoxy-1-propenu (cinnamyletheru) s t. v. 104 až 105 °C při 1,87 kPa, což představuje 58procentní výtěžek na 4-fenyl-1,3-dioxan.

Příklad 2

Analogickým způsobem jako v příkladu 1 byly připraveny další alkylcinnamylethery, kde alkylem byly: etyl, propyl, isopropyl, allyl, butyl, isobutyl, sek-butyl, n-amyl, isoamyl, 2-ethyl-1-hexyl a 3-fenyl-1-propyl. Výtěžky se pohybovaly v rozmezí 45 až 90 % na 4-fenyl-1,3-dioxan.

Příklad 3

Postup byl proveden jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že po oddělení druhé vodné vrstvy bylo k organické vrstvě přidáno 593 g (18,5 mol) methanolu a 159 g (1,5 mol) bezvodého uhličitanu sodného. Směs byla za míchání udržována zahříváním po dobu 3,5 h. při teplotě refluxu. Po ochlazení byla odfiltrována sedimentina uhličitanu a chloridu sodného, načež byl na vakuové odparce oddestilován methanol. Vakuovou destilací bylo získáno 166 g směsi, obsahující 35 % 1-fenyl-3-methoxy-1-propenu (cinnamyletheru t. v. 104 až 105 °C při 1,87 kPa) a 65 % 3-fenyl-3-methoxy-1-propanu (methyl-fenylallyl-etheru — t. v. 75 až 75,5 °C při 1,87 kPa), což představuje 56procentní výtěžek směsi etherů na 4-fenyl-1,3-dioxan. Směs lze používat jako takovou nebo ji destilačně dělit na obě složky.

Příklad 4

Analogickým způsobem jako v příkladu 3 byly připraveny směsi alkylcinnamyl a alkyl-(fenylallyl)-etherů, kde alkyly byly stejné jako v příkladu 2. Výtěžky směsi etherů se pohybovaly v rozmezí 45 až 90 % na 4-fenyl-1,3-dioxanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy alkylcinnamyletherů a alky-(fenylallyl)-etherů, kde alkyl obsahuje 1 až 9 uhlíkových atomů, vyznačující se tím, že se 4-fenyl-1,3-dioxan podrobí působení kyseliny chlorovodíkové za přítomnosti chloridu amonného, načež se vzniklý cinnamylchlorid oddělí ve formě organické vrstvy, která se po přidání alkoholu a bazického katalyzátoru zpracuje na příslušný alkylcin-

namylether nebo na směs alkylcinnamyl-etheru a alkyl-(fenylallyl)-etheru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako bazický katalyzátor použije alkalický hydroxid.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako bazický katalyzátor použije alkalický uhličitán.