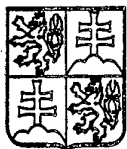


ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

(21) Číslo přihlášky: **6839-90**
(22) Přihlášeno: 28. 12. 90
(40) Zveřejněno: 12. 08. 92
(47) Uděleno: 25. 11. 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 01. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 07 C 47/575

(73) Majitel patentu:
VTX Výzkum, technologie, extrakce, s. p.,
Rakovník, CS;

(72) Původce vynálezu:
Hodný Ivo ing., Rakovník, CS;
Krob Václav, Rakovník, CS;
Šmidrkal Jan ing. CSc., Rakovník, CS;
Boušková Olga ing., Rakovník, CS;

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby
3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydů

(57) Anotace:
Způsob výroby 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydů, jehož podstatou je reakce 2-alkoxyfenolu s kyselinou glyoxylovou v přítomnosti alkalického hydroxidu, načež se vzniklá reakční směs oxiduje kyslíkem v přítomnosti komplexu mědi.

Vynález řeší novým způsobem výrobu 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydů z 2-alkoxyfenolu a kyseliny glyoxylové.

3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydy se obvykle vyrábějí reakcí 2-alkoxyfenolů s formaldehydem, přičemž vznikne 3-alkoxy-2-hydroxybenzylalkohol, který se oxiduje kyselinou 3-nitrosobenzensulfonovou, která se připravuje v reakční směsi in situ z kyseliny nitrobenzensulfonové a granulovaného nebo práškového hliníku. Při tomto způsobu výroby však vzniká velké množství odpadních vod, které obsahují kyselinu metanilovou a proto se místo tohoto způsobu v poslední době užívá reakce 2-alkoxyfenolu s kyselinou glyoxylovou, při níž vzniká kyselina 3-alkoxy-4-hydroxymandlová, která se poté následně oxiduje na kyselinu 3-alkoxy-4-hydroxybenzoylkarboxylovou a ta následnou dekarboxylací poskytuje žádaný 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehyd.

Druhý zmíněný postup měl však dosud řadu nevýhod. Předpokládalo se, že kondenzaci je nutno vést při nízké teplotě (asi 18 °C) a že je tedy nutno reakční směs chladit. Zařízení tedy vyžadovalo výkonné chladicí agregáty. Dále se po reakci směs okyselila a extrahoval se nezreagovaný 2-alkoxyfenol, načež se k reakční směsi přidal hydroxid sodný a následovala oxidace. Substituovaná kyselina mandlová se původně oxidovala oxidem měďnatým. Po oxidaci bylo nutné pracně odstraňovat filtrací vzniklý oxid měďný (British Intelligence Objective Sub-committee, Final Report 1726). Tento postup byl dále zdokonalován a jeho efektivnější varianty a modifikace popisuje řada patentů. Belgický patent č. 877 911 a americký patent 2 640 083 používá sloučeniny mědi v kyselém prostředí, japonský patent 412 262 popisuje oxidaci chloridem kobaltnatým v alkoholu, případně je popisováno použití kovové mědi nebo oxidu měďnatého v přítomnosti kyslíku (japonský patent 7 924 842, 7 966 693), lze použít i slitiny mědi. Je možno použít i elektrochemického způsobu oxidace (SSSR pat. 55 799, japon. pat. 7 729 739). Na výše popsané využití oxidu měďnatého navazuje i katalytický způsob využívající aktivované mědi a oxidu mědi (CS AO 265 937). Nevýhodou těchto způsobů je, že se povrch katalyzátoru, ať již suspendovaného nebo zakotveného inaktivuje úsadou pryskyřic a minerálních látek způsobujících tvrdost vody. Jeho katalytická účinnost se postupně snižuje a výtěžky oxidace kolísají.

Výše uvedené problémy řeší způsob výroby 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydů s alkylovou skupinou o počtu uhlíkových atomů 1 až 4, jehož podstatou je, že se nechá reagovat 1 mol 2-alkoxyfenolu s 0,6 až 1,4 moly kyseliny glyoxylové a 0,6 až 2,6 moly hydroxidu sodného nebo/a draselného při teplotě 20 až 60 °C po dobu 0,2 až 24 hodin, načež se vzniklá reakční směs oxiduje kyslíkem s 0,002 až 0,2 moly mědi ve formě komplexu při teplotě 40 až 100 °C.

Výhodou způsobu výroby podle vynálezu je, že poskytuje vysoký výtěžek žádaného 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydu a k jeho realizaci stačí poměrně jednoduché technologické zařízení. Zásadní výhodou je, že při způsobu výroby podle vynálezu obsahují odpadní vody pouze síran sodný a nepatrné stopy mědi a organických látek. Také lze podstatně snížit celkové množství odpadních produktů v porovnání se starým způsobem výroby.

Pokud výchozí 2-aksoxyfenol obsahuje dialkoxybenzen, vznikající při výrobě 2-alkoxyfenolu, je možno tento před oxidací extrahovat organickým rozpouštědlem např. diethyletherem nebo toluenem. Jako komplexující agens lze použít ethylendiamin, diethylentriamin, kyselinu nitrilotrioctovou, kyselinu ethylendiaminotetraoctovou, kyselinu diethylentriaminpentaoctovou, nebo některých dalších látek. Část alkalického hydroxidu je možno nahradit alkalickým uhličitánem či hydroxidem žíravých zemin. Po ukončení reakce se 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehyd izoluje obvyklým způsobem, tj. extrakcí do organického rozpouštědla, načež se čistí destilací a krystalizací.

3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydy o počtu uhlíkových atomů 1 až 2 (vanilin a bourbonal) se užívají jako vonné látky, vyšší deriváty se používají jako výchozí látky při syntéze léčiv.

Způsob výroby podle vynálezu je blíže objasněn na následujících příkladech provedení, které však nikterak neomezují rozsah vynálezu.

Příklady provedení

Příklad 1

Do míchaného, ohřívaného reaktoru se předloží 2500 l vody, ke které se přidá 1 kmol hydroxidu sodného a 1,1 kmol 2-ethoxyfenolu. Po rozpuštění 2-ethoxyfenolu na fenolát se při 40 °C, po dobu 3 hodin lineárně dává 1 kmol kyseliny glyoxylové ve formě 50% roztoku odděleně s 1 kmol hydroxidu sodného ve formě 40% roztoku. Směs se po dodávkování surovin udržuje na teplotě 40 °C a míchá ještě 3 hodiny. Poté se ještě teplá přečerpá do oxidačního reaktoru, vybaveného ohřevem, cirkulačním čerpadlem s Venturiho trubicí nebo jiným typem směšovacího systému pro kapalinu-plyn. Ke směsi se přidá 0,1 kmol hydroxidu sodného a 800 ml roztoku katalyzátoru připraveného následujícím způsobem: Ve 400 ml destilované vody se rozpustí 0,32 mol hydroxidu sodného a 0,08 mol kyseliny ethylendiaminotetraoctové a po jejím rozpuštění 0,08 mol síranu měďnatého. Po rozpuštění síranu měďnatého se roztok katalyzátoru doplní destilovanou vodou na 800 ml.

Po přidání roztoku katalyzátoru se směs za ohřevu na 80 °C přečerpává cirkulačním čerpadlem přes Venturiho trubicí nebo jiný směšovací systém po dobu 6 hodin. Průběh reakce se sleduje zjišťováním stupně přeměny kyseliny 3-ethoxy-4-hydroxymandlové na kyselinu 3-ethoxy-4-hydroxybenzoylkarboxylovou metodami kapilární izotachoforézy.

Po ukončení reakce se kyselina 3-ethoxy-4-hydroxybenzoylkarboxylová rozloží v přítomnosti toluenu zředěnou kyselinou sírovou v průtočném míchaném dekarboxylačním reaktoru nebo ve statickém směšovači na 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd a oxid uhličitý. Uvolněný 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd se poté doextrahuje toluenem v protiproudém extraktoru. Toluenový roztok, obsahující 130 kg 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehydu (80 % teoretického množství na vloženou kyselinu glyoxylovou) se dále zpracuje obecně známým postupem.

Příklad 2

Jako v příkladě 1 se nechá reagovat v alkalickém prostředí 1,2 kmol 2-methoxyfenolu s 1 kmol kyseliny glyoxylové v průtočném reaktoru s 30 min zadrží při 55 až 60 °C. Oxidace se provádí jako v příkladě 1, místo komplexu Cu s kyselinou ethylendiaminotetraoctovou se použije komplexu Cu s kyselinou diethylentriaminpentaocetvou ($4 \cdot 10^{-2}$ molu Cu na 2500 litrů vsádky). Získaný 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyd neobsahuje prakticky žádné izomery.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob výroby 3-alkoxy-4-hydroxybenzaldehydů z 2-alkoxyfenolu, vyznačující se tím, že se nechá reagovat 1 mol 2-alkoxyfenolu s 0,6 až 1,4 moly kyseliny glyoxylové a 0,6 až 2,6 moly hydroxidu sodného nebo/a draselného při teplotě 20 až 60 °C po dobu 0,2 až 24 hodin, načež se vzniklá reakční směs oxiduje kyslíkem s 0,002 až 0,2 moly mědi ve formě komplexu při teplotě 40 až 100 °C.

Konec dokumentu
