



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196 006

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 06 77
(21) PV 4324 - 77

(51) Int. Cl.³

C 07 C 69/16

(40) Zveřejněno 29 06 79
(45) Vydáno 01 3 82

(75)

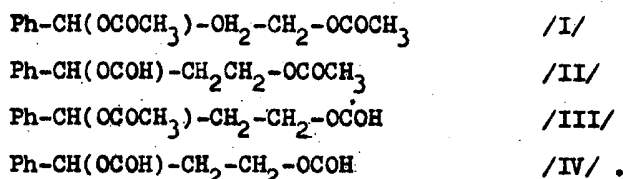
Autor vynálezu ČERVENÝ LIBOR ing. CSc., PRAHA
MARHOUL ANTONÍN, PRAHA
RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. Dr.ing.DrSc., PRAHA
DUBEN BEDŘICH ing. DUBÍ

(54)

Způsob přípravy směsi esterů 1-fenyl-1,3-propandiolu a kyseliny mravenčí a octové

1

Vynález se týká způsobu přípravy směsi esterů 1-fenyl-1,3-propandiolu a kyseliny mravenčí a octové. Uvedenou směs tvoří 1,3-diacetoxyl-1-fenylpropan /I/, 1-acetoxyl-3-fenyl-3-formyloxypropan /II/, 1-acetoxyl-1-fenyl-3-formyloxypropan /III/ a 1-fenyl-1,3-diformyloxypropan /IV/:



Uvedené látky nacházejí použití především v parfumářském průmyslu. Výchozí látkou pro jejich syntézu je 4-fenyl-1,3-dioxan, který lze snadno získat Prinsovou reakcí formaldehydu se styrenem, která je popsána v řadě prací, například v Org. Syntheses 33, 72 (1953), Beets M.G.J. v Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 70, 20 (1951), Isaguljans V.J., Rachmankulov D.L. a Safarov M.G. v Ž. prikl. chim. 43, 2703 (1970).

Acidolýzou 4-fenyl-1,3-dioxan acetanhydridem, provedenou podle čs. autorského osvědčení č. 185517 vzniká ve vysokém výtěžku 1,3-diacetoxyl-1-fenylpropan. Selektivní průběh této reakce umožňuje vhodný katalyzátor, kterým je v daném případě chlorid železitý, zinečnatý, nebo jejich směs. S použitím jiných kyselých katalyzátorů, například kyseliny sírové nebo chlorovodíkové vzniká směs 1,3-diacetoxyl-1-fenylpropanu a

188 008

1,5-diacetoxy-3-fenyl-2-oxapentane, jak popsali Červený L., Marhoul A., Železný M. a Růžicka V. v Chem. prům. 28, 519 (1976). Přítomnost 1,5-diacetoxy-3-fenyl-2-oxapentanu vždy značně omezuje použitelnost 1,3-diacetoxy-1-fenylpropanu, neboť se částečně rozkládá za vzniku formaldehydu.

K výše uvedené směsi esterů 1-fenyl-1,3-propandiolu s kyselinou mravenčí a octovou je možno dospět esterifikací 1-fenyl-1,3-propandiolu. 1-Fenyl-1,3-propandiol však nepatří mezi snadno dostupné látky, nejčastěji se získává právě alkalickou hydrolyzou, popřípadě transesterifikací 1,3-diacetoxy-1-fenylpropanu, jak je popsáno například v pracích Šoriginy N.V. v Ž. obšč. chim. 26, 1460 /1956/ a Heslingy A. v Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 474 /1959/.

Uvedená nevýhoda je odstraněna postupem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se 4-fenyl-1,3-dioxan podrobí acidolýze acetanhydridem za přítomnosti kyseliny mravenčí a chloridu železitého jako katalyzátoru.

Reakce se provádí při teplotě okolo 80 °C, za normálního tlaku, přičemž je důležité pořadí mísení jednotlivých komponent reakční směsi. Největší výtěžnost poskytne způsob, kdy je ke směsi 4-fenyl-1,3-dioxanu, kyseliny mravenčí a katalyzátoru postupně přidáván acetanhydrid. Postup je zřejmý z následujících příkladů konkrétního provedení.

Příklad 1

Do skleněného míchaného reaktoru bylo předloženo 16,4 g 4-fenyl-1,3-dioxanu, 11,5 g 99,8%ní kyseliny mravenčí a 0,4 g bezvodého chloridu železitého. Směs byla vyhřátá na 80 °C, načež byl postupně přidáván acetanhydrid takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 85 °C. Po nadávkování 20 g acetanhydridu byla směs udržována při dané teplotě ještě 30 minut. Chromatografickou analýzou bylo zjištěno, že směs esterů 1-fenyl-1,3-propandiolu s kyselinou mravenčí a octovou, 25,3 % 1-acetoxy-1-fenyl-3-formyloxypropanu, 19,7 % 1-acetoxy-3-fenyl-3-formyloxypropanu a 42,5 % 1,3-diacetoxy-1-fenylpropanu.

Příklad 2

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že bylo použito dvojnásobného množství kyseliny mravenčí. Získaná směs esterů měla následující složení: 37,1 % hmot. 1-fenyl-1,3-diformyloxypropanu, 31,0 % 1-acetoxy-1-fenyl-3-formyloxypropanu, 18,0 % 1-acetoxy-3-fenyl-3-formyloxypropanu a 13,9 % 1,3-diacetoxy-1-fenylpropanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy směsi esterů 1-fenyl-1,3-propandiolu a kyseliny mravenčí a octové, obsahující 1,3-diacetoxy-fenylpropan, 1-acetoxy-3-fenyl-3-formyloxypropan, 1-acetoxy-1-fenyl-3-formyloxypropan a 1-fenyl-1,3-diformyloxypropan, vyznačující se tím, že se 4-fenyl-1,3-dioxan podrobí acidolýze acetanhydridem za přítomnosti kyseliny mravenčí a chloridu železitého jako katalyzátoru.