



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 142

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 31/135

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 07 83
(21) (PV 5428-83)

(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 01 01 87

(75)

Autor vynálezu

HANIKA JIŘÍ ing. CSc.,
SPORKA KAREL ing. CSc.,
RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy 1-cyklohexyletanolu

Podle vynálezu se acetofenon v prvním stupni hydrogenuje na 1-fenyletanol v přítomnosti směsného oxidického katalyzátoru Adkinsova typu, který se v následujícím stupni hydrogenuje v přítomnosti rutheniového nosičového katalyzátoru při teplotě 100 až 200 °C a tlaku 1 až 25 MPa. Hydrogenaci lze provádět v prostředí alifatických alkoholů nebo aromatických uhlovodíků. Je výhodné katalyzátor, obsahující 0,5 až 5 % hmot. ruthenia, fixovat na γ -alumině nebo aktivním uhlím. Rutheniový katalyzátor je výhodné vrátet zpět do reakce 1 až 5 krát.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-cyklohexyletanolu, který slouží jako jedna z komponent pro přípravu parfumářských výrobků na bázi jeho esterů. Dosud známým postupem se 1-cyklohexyletanol připravuje buď Grignardovou reakcí z cyklohexylmagnesiumhalogenidů a acetaldehydu nebo katalytickou hydrogenací acetofenonu. Nevýhoda Grignardovy syntézy spočívá v nepříjemné práci s hořlavým reakčním rozpouštědlem (dietyléter, tetrahydrofuran) a ve velkém množství hořečnatých odpadů. Kromě toho je provedení této syntézy ve větším měřítku obtížné.

Provedení katalytické hydrogenace je obtížné v tom, že v přítomnosti běžných hydrogenačních katalyzátorů (např. niklových a platinových) dochází k vedlejším reakcím - hydrogenolýze resp. hydrogenaci výchozího substrátu na etylbenzen resp. etylcyklohexan, které výrazně snižují výtěžek 1-cyklohexyletanolu.

Zvýšení výtěžku přípravy 1-cyklohexyletanolu a uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy 1-cyklohexyletanolu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se výchozí acetofenon hydrogenuje ve dvou stupních. Nejprve se acetofenon hydrogenuje na 1-fenyletanol v přítomnosti směsného oxidového katalyzátoru (např. mědnato-chromitého, mědnato-zinečnatého apod.), který selektivně zhydrogenuje karbonylovou skupinu ve výchozím substrátu. Ve druhém stupni se pak 1-fenyletanol hydrogenuje na 1-cyklohexyletanol v přítomnosti rutheniového nosičového katalyzátoru za tlaku vodíku v rozmezí 1 až 25 MPa, výhodně 5 až 15 MPa a při teplotě v rozmezí 100 až 200 °C, výhodně 130 až 160 °C. Hydrogenaci lze provádět jak v prostředí vhodného rozpouštědla, například alifatické alkoholy nebo aromatické uhlovodíky, tak bez jeho přítomnosti. Hydrogenace v prvním stupni probíhá s výtěžkem 99 až 100 %, výtěžek dosažený ve druhém stupni činí 90 až 95 %.

Předmět vynálezu blíže objasňují následující příklady.

Příklad 1

1 l acetofenonu byl hydrogenován na 1-fenyletanol s použitím 10 g mědnatochromitého katalyzátoru o složení 47,5 % CuO, 47,5 % Cr₂O₃, 5 % MnO₂ při teplotě 120 °C a tlaku 5 MPa v autoklávu objemu 2,5 l. Po 2 hodinách byl katalyzátor z reakční směsi odstraněn a vzniklý 1-fenyletanol s výtěžkem 99,6 % byl ve druhém stupni hydrogenován s použitím 10 g rutheniového katalyzátoru o složení 1 % hmot. Ru/ γ -alumina při teplotě 150 °C a tlaku 12 MPa. Po 6 hodinách reakční směs obsahovala 92,5 % hmot. 1-cyklohexyletanolu a 7,5 % hmot. etylcyklohexanu jako vedlejšího produktu.

Příklad 2

1 l 1-fenyletanolu byl hydrogenován s použitím 10 g rutheniového katalyzátoru použitého v pokuse příkladu 1 při teplotě 140 °C a tlaku 15 MPa. Po 8 hodinách reakční směs obsahovala 85 % hmot. 1-cyklohexyletanolu, 5 % hmot. metylcyklohexylketonu, 8 % hmot. etylcyklohexanu a 2 % hmot. etylbenzenu.

Příklad 3

50 ml směsi 1-fenyletanolu a etanolu (1 : 1) bylo hydrogenováno s 0,5 g rutheniového katalyzátoru o složení 3,2 % hmot. Ru/aktivní uhlí při teplotě 150 °C a tlaku 10 MPa v autoklávu objemu 150 ml. Po 7 hodinách činila konverze reakce na 1-cyklohexyletanol 94 %.

1. Způsob přípravy 1-cyklohexyletanolu z acetofenonu vyznačený tím, že acetofenon se v prvním stupni hydrogenuje na 1-fenyletanol v přítomnosti směsného oxidického katalyzátoru Adkinsova typu, který se v následujícím stupni hydrogenuje v přítomnosti rutheniového nosičového katalyzátoru při teplotě 100 až 200 °C a tlaku 1 až 25 MPa.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hydrogenace provádí v prostředí alifatických alkoholů.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se hydrogenace provádí v prostředí aromatických uhlovodíků.
4. Způsob podle bodu 1 až 3 vyznačující se tím, že rutheniový katalyzátor obsahuje 0,5 až 5 % hmot. ruthenia a je fixován na γ -alumině nebo aktivním uhlí.
5. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačující se tím, že hydrogenace se provádí s rutheniovým katalyzátorem, který se 1 až 5krát vrací zpět do reakce.