



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 394

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 06 83
(21) (PV 4170-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 33/26

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 01 01 87

(75)

Autor vynálezu ČERVENÝ LIBOR ing. CSc.,
MARHOUL ANTONÍN,
RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc.,

SRNA VÁCLAV ing., PRAHA,
VANČA JOSEF, DĚČÍN

(54) Způsob přípravy 1-fenyl-1,3-propandiolu

Vynález se týká přípravy 1-fenyl-1,3-propandiolu transesterifikací 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu metanolem. Jako katalyzátor transesterifikace se použije uhličitán draselný v množství 1 gramu až 50 gramů na kilogram výchozího 1-fenyl-1,3-propandiolacetátu.

Oblast použití je v parfumářské výrobě, kde slouží jako meziprodukt pro výrobu vonných acetalů a má repelentní účinky.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-fenyl-1,3-propandiolu.

Přímá hydrolýza 4-fenyl-1,3-dioxanu na 1-fenyl-1,3-propandiol není možná. Dioxan je v alkalickém prostředí stálý, v kyselém prostředí vzhledem k velmi snadné dehydrataci diolu a následné polymerizaci vede hydrolýza maximálně k polymerním produktům. Z těchto důvodů se zatím prováděla dvojstupňově, přičemž v prvním stupni byl reakcí dioxanu s acetanhydridem získán 1-fenyl-1,3-propandioldiacetát, který ve druhém stupni reakcí s metanolem poskytl 1-fenyl-1,3-propandiol a metylacetát. Tato reakce byla dosud katalyzována pouze kovovým sodíkem, který v reakční směsi přecházel na metanolát sodný, jak je popsáno v práci Heslinga A.: Rec. trav. chim. Pays-Bas 78, 474 /1979/. Reakce měla dobrý výtěžek, nesla ovšem s sebou všechny nevýhody, dané pro provoz ne příliš vhodným katalyzátorem. Šorygina v Ž. obšč. chim. 26, 1460 /1956/ použila pro transesterifikaci 16% roztok hydroxidu sodného v etanolu, výtěžky však byly pouze 58 až 65 %.

Tyto nevýhody spolehlivě odstraňuje postup podle tohoto vynálezu, podle něhož se připraví 1-fenyl-1,3-propandiol transesterifikací 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu metanolem, přičemž se jako katalyzátor přeesterifikace použije uhličitán draselný v množství 1 gram až 50 gramů na kilogram výchozího 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu. Směs 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu s metanolem a uhličitánem draselným se zahřívá k varu, přičemž se postupně oddestilovává vznikající metylacetát. Po skončení reakce se vydestiluje nezreagovaný přebytečný metanol a poté se za vakua predestiluje 1-fenyl-1,3-propandiol.

1-fenyl-1,3-propandioldiacetát se získává acidolýzou 4-fenyl-1,3-dioxanu acetanhydridem, katalyzovanou například chloridem

železitým dle čs. autor. osvědčení 185 517. 4-Fenyl-1,3-dioxan se získá snadno 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/ a jinde.

Způsobem přípravy 1-fenyl-1,3-propandiolu podle vynálezu se dosahuje vysokých výtěžků získaného produktu v množství minimálně 85 %.

Postup přípravy 1-fenyl-1,3-propandiolu podle vynálezu je zřejmý z následujících příkladů konkrétního provedení.

Příklad 1

Směs 236,3 g /1 mol/ 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu, 320 g /10 ml/ metanolu a 4,1 g /0,03 mol/ uhlíčitanu draselného byla zahřívána po dobu 4 hodin pod refluxem. Reakční buňka byla opatřena destilační kolonkou, naplněnou nerezovými spirálkami /5 x 5 mm/ o účinnosti asi 8 TP. V průběhu reakce byl oddestilováván vznikající metylacetát /b.v. 57,3 °C/. Po skončení reakce byl oddestilován přebytečný metanol /b.v. 64 °C/ a za vakua byl předestilován 1-fenyl-1,3-propandiol /b.v. 163 °C/0,258 kPa/, který byl získán ve výtěžku 88,7 % theor.

Příklad 2

Byl proveden analogickým způsobem jako příklad 1 s tím rozdílem, že bylo použito poloviční množství metanolu, množství uhlíčitanu draselného bylo 3 g. Reakce byla ukončena po 3 hodinách. Reakční rychlost byla vyšší v důsledku vyšší teploty /85 °C/ v destilační baňce /proti předchozímu postupu, kde byla asi 70 °C/. Bylo to dáno tím, že v tomto pokusu byla většina metanolu v destilační koloně. Výtěžek 1-fenyl-1,3-propandiolu byl 91 %.

1-Fenyl-1,3-propandiol patří mezi poměrně těžko dostupné látky. Jeho použití by mohlo být velmi široké. Má repelentní účinky, které zvláště vynikají v kombinaci s dietyltoluamidem, kde vyka-

zuje synergický účinek. Je dále vhodnou látkou pro přípravu acetalů s nejrozličnějšími aldehydy, z nichž řada má vynikající vonné vlastnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

232 394

Způsob přípravy 1-fenyl-1,3-propandiolu transesterifikací 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu metanolem, vyznačující se tím, že se jako katalyzátor transesterifikace použije uhličitan draselný v množství 1 gramu až 50 gramů na kilogram výchozího 1-fenyl-1,3-propandioldiacetátu.