



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 915

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 80
(21) PV 3107-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 69/157

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu ČERVENÝ LIBOR ing.CSc.

MARHOUL ANTONÍN

RŮŽIČKA VLASTIMIL prof.dr.ing.DrSc., PRAHA SLÁDKOVÁ DANA ing.

MÜLLER KAREL ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu, 3-fenylbut-2-enylacetátu a 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu

Způsob přípravy směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu, 3-fenylbut-2-enylacetátu a 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu pro parfümářské účely.

Účelem vynálezu je zlepšení složení směsi vhodné pro vonné kompozice a zvýšení jejich trvanlivosti.

Uvedeného účelu se dosáhne zahříváním přibližně ekvimolární směsi α -methylstyrenu a paraformaldehydu s kyselinou octovou. Kyselina se použije v množství 1 až 5 mol na mol α -methylstyrenu a zahřívání se provádí po dobu 2 až 10 hodin na teplotu 100 až 150 °C. Poté se směs izoluje destilací.

Vynález se týká způsobu přípravy směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu, 3-fenylbut-2-enylacetátu a 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu pro parfumářské účely, zahříváním přibližně ekvimolární směsi α -methylstyrenu a paraformaldehydu s kyselinou octovou. Směs obsahuje přibližně 60 % hmot. 3-fenylbut-3-enylacetátu, 20 % hmot. 3-fenylbut-2-enylacetátu a 20 % hmot. 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu. Vůňově připomíná acetáty geraniolu a citronellolu a pro tyto své vlastnosti je vhodná k použití do růžových a gerdeniových komplexů nebo též jako náhrada fenyletyletacetátu. Navíc má vynikající trvanlivost, která je dána přítomností 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu, majícího výborné fixační schopnosti.

Ze známých způsobů získávání směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu a 3-fenylbut-2-enylacetátu je zřejmě nejvhodnější postup popsán v práci Ch.C. Priceho, F.L. Bentona a J. Schmidleho v J. Amer. Chem. Soc. 71, 2860 (1949), spočívající v tříhodinovém zahřívání α -methylstyrenu, paraformaldehydu a velkého přebytku kyseliny octové pod refluxem. Poté se část kyseliny octové za normálního tlaku oddestiluje, oddestilované množství se nahradí stejným množstvím acetanhydridu, směs se zahřívá k refluxu další 3 hodiny a poté se rozdestiluje. Získá se celkem 70 % teor. fenylbutenylacetátů, z čehož je asi 75 % hmot. 3-fenylbut-3-enylacetátu (b.v. $135^{\circ}\text{C}/1,74\text{ kPa}$; $n_D^{20} = 1,5233$) a 25 % hmot. 3-fenylbut-2-enylacetátu (b.v. $144^{\circ} - 145^{\circ}\text{C}/1,74\text{ kPa}$; $n_D^{20} = 1,5335$). Cílem tohoto postupu bylo získat maximální množství obou fenylbutenylacetátů, používaných dále pro výrobu fenylbutadienu pyrolýzou. Postup je náročný na rozměry aparátů (používá se 6 molů kyseliny octové na 1 mol α -methylstyrenu), na manipulace a počet technologických operací (reakce - oddestilování - doplnění - reakce - oddestilování) a na spotřebu acetanhydridu.

V práci E.G.E. Hawkinse a R.D. Thompsona v J. Chem. Soc. 1961, 370 se uvádí, že zahříváním 118 g α -methylstyrenu, 36 g paraformaldehydu a 333 ml kyseliny octové k refluxu po dobu 1 hodiny, oddestilováním kyseliny octové a frakcionací bylo získáno 6-g α -methylstyrenu, 48,4 g směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu a 3-fenylbut-2-enylacetátu s menším množstvím odpovídajících fenylbutenolů a 4-fenyl-4-methyl-1,3-dioxanu a 68,4 g 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu (b.v. $160^{\circ} - 165^{\circ}\text{C}/1,74\text{ kPa}$; $n_D^{20} = 1,5147$). Molární poměry výchozích látek byly stejné jako v práci v J. Amer. Chem. Soc. 71, 2860 (1949), pracovalo se tedy opět s velkým přebytkem kyseliny octové. Určitou výhodou by byla relativně krátká reakční doba a jednoduchost z hlediska manipulací a počtu technologických operací, značnou nevýhodou tohoto postupu z parfumerářského hlediska je však složení reakční směsi po ukončení reakce, která obsahuje relativně málo vůní určujících fenylbutenylacetátů a velké množství 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu, jehož užitná hodnota spočívá především v jeho fixačních schopnostech.

Uvedené nevýhody spolehlivě odstraňuje způsob přípravy směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu, 3-fenylbut-2-enylacetátu a 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu pro parfumářské účely zahříváním přibližně ekvimolární směsi α -methylstyrenu a paraformaldehydu s kyselinou octovou podle tohoto vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se kyselina octová použije v množství 1 až 5 mol na mol α -methylstyrenu a zahřívání se provádí po dobu 2 až 10

212 815

hodin na teplotu 100 až 150 °C, načež se směs izoluje destilací. Po oddestilování reakční vody, nezreagované kyseliny octové a malého množství α -methylstyrenu se vakuovou destilací získá směs přibližně 60 % hmot. 3-fenylbut-3-enylacetátu, 20 % hmot. 3-fenylbut-2-enylacetátu a 20 % hmot. 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu, vroucí rozmezí 135 - 165 °C, při 1,74 kPa, použitelná v parfumářském průmyslu. Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že složení směsi je pro parfumářské účely mnohem výhodnější, než ta, k nimž vedou dosud známé postupy. Přitom není používán acetenhydrid a množství kyseliny octové je menší než v popsanych pracích. Vonné vlastnosti směsi podle vynálezu připomínají geranylacetát, používaný dosud pro celou řadu vonných kompozic. V uzavřeném systému je možno zvýšit teplotu nad bod varu a pracovat při zvýšeném tlaku. Postup je dostatečně zřejmý z popisu a z následujících příkladů konkrétního provedení.

Příklad 1

Směs 1044 g (8,8 mol) α -methylstyrenu, 318 g (10,6 mol) paraformaldehydu a 1593 g (26,5 mol) kyseliny octové byla zahřívána k refluxu (120 °C) po dobu 8 hodin. Poté byla oddestilována reakční voda, nezreagovaná kyselina octová a velmi malé množství α -methylstyrenu, načež byla vakuovou destilací získána směs 580 g 3-fenylbut-3-enylacetátu, 193 g 3-fenylbut-2-enylacetátu a 258 g 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu, vroucí v rozmezí 135 - 165 °C při 1,74 kPa, což představuje asi 60% výtěžek na α -methylstyren.

Příklad 2

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že množství kyseliny octové bylo sníženo na 1 mol na mol α -methylstyrenu a reakce byla prováděna v autoklávu při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin. Vakuovou destilací byla získána směs 575 g 3-fenylbut-3-enylacetátu, 193 g 3-fenylbut-2-enylacetátu a 258 g 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu, vroucí v rozmezí 135 - 165 °C při 1,74 kPa, což představuje výtěžek 58 %.

Příklad 3

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že bylo použito 5 mol kyseliny octové na 1 mol α -methylstyrenu a reakce byla prováděna při 110 °C po dobu 10 hodin. Vakuovou destilací byla získána směs 585 g 3-fenylbut-3-enylacetátu, 193 g 3-fenylbut-2-enylacetátu a 258 g 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu, vroucí v rozmezí 135 - 165 °C při 1,74 kPa, což představuje výtěžek 62 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy směsi 3-fenylbut-3-enylacetátu, 3-fenylbut-2-enylacetátu a 4-acetoxy-2-fenylbutan-2-olu zahříváním přibližně ekvimolární směsi α -methylstyrenu a paraformaldehydu s kyselinou octovou, vyznačující se tím, že se kyselina octová použije v množství 1 až 5 mol na mol α -methylstyrenu a zahřívání se provádí po dobu 2 až 10 hodin na teplotu 100 °C až 150 °C, načež se směs izoluje destilací.