



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209291

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 43/04

(22) Přihlášeno 18 10 79

(21) (PV 7079-79)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 05 83

(75)

Autor vynálezu

ČERVENÝ LIBOR ing., CSc., MARHOUL ANTONÍN a  
RŮŽIČKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc., PRAHA

### (54) Způsob přípravy 1- a 3-alkoxy-1-fenylpropanů

Vynález se týká způsobu přípravy 1- a 3-alkoxy-1-fenylpropanů s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxy skupině. Nasycené ethery mají výborné vonné vlastnosti a mohou nalézt použití v parfumářském průmyslu.

Výchozí nenasyčené ethery lze nejjednodušší připravit reakcí 1-fenyl-3-chlor-1-propenu (cinnamylchloridu) s alkoholy, katalyzovanou bázemi, jak je uvedeno v čs. autorském osvědčení č. 198 325. Je-li jako katalyzátor použit alkalický hydroxid, vznikají vždy 3-alkoxy-1-fenyl-1-propeny, při použití slabšíchází, například uhličitanu sodného nebo draselného, vznikají směsi 3-alkoxy-1-fenylpropanů s odpovídajícími 3-alkoxy-3-fenyl-1-propeny. Tyto směsi lze destilačně snadno dělit na oba nenasyčené ethery.

Výchozí 1-fenyl-3-chlor-1-propen je možno připravit například reakcí 4-fenyl-1,3-dioxanu s kyselinou chlorovodíkovou podle čs. autorského osvědčení č. 198 326, přičemž pro reakci s alkoholy je možno vedle čistého produktu použít i surové reakční směsi; 4-fenyl-1,3-dioxan je možno připravit kyselé katalyzovanou reakcí styrenu s formaldehydem, jak je uvedeno například v práci Beetsse M. G. J. v Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 20 (1951) nebo Červeného, L., Marhoula A., Železného M. a Růžičky V. v Chem. Prům. **26**, 519 (1976).

Oba typy popsaných nenasyčených etherů mají výborné vonné vlastnosti. V důsledku přítomnosti dvojných vazeb v jejich molekule je však jejich stálost určitým způsobem omezena, což se projevuje žloutnutím při dlouhodobém stání na vzduchu.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob přípravy 1- a 3-alkoxy-1-fenylpropanů s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxy skupině. Jeho podstata spočívá v tom, že se 3-alkoxy-3-fenyl-1-propeny a 3-alkoxy-1-fenyl-1-propeny s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxy skupině podrobí katalytické hydrogenaci za přítomnosti platiny nebo paladiových katalyzátorů, nejlépe v prostředí polárních rozpouštědel, například alkoholů, s výhodou při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku.

Výhoda vynálezu spočívá v tom, že převedením na nasycené ethery, jsou tyto podstatně stabilnější, změní se i vonný charakter, vonné vlastnosti nasycených etherů jsou však opět výborné a díky větší stabilitě mají i univerzálnější použití než ethery nenasyčené. Hydrogenace s použitím rozpouštědel probíhá mnohem rychleji než v substanci, z hlediska reakční rychlosti i selektivity tvorby nasycených etherů pak je výhodné pracovat v polárních rozpouštědlech, především v alkoholech.

3-alkoxy-1-fenyl-1-propeny se hydrogenují na

209291

platinyových a paladiových katalyzátorech tak, že vedle 3-alkoxy-1-fenylpropanů vzniká vedlejší hydrogenolytickou reakcí propylbenzen a příslušný alkohol; 3-alkoxy-1-fenyl-1-propeny jsou za podmínek hydrogenace stabilní.

3-alkoxy-3-fenyl-1-propeny poskytují hydrogenaci 1-alkoxy-1-fenylpropany, které ovšem za podmínek hydrogenace podléhají následné hydrogenolyze na propylbenzen a příslušný alkohol. K tvorbě těchto vedlejších produktů dochází na paladiových katalyzátorech vedle následné hydrogenolyzy nasyceného etheru také vedlejší reakcí přímo ze 3-alkoxy-3-fenyl-1-propenů.

Pro hydrogenaci 3-alkoxy-3-fenyl-1-propenů je výhodnější použít platinový katalyzátor, pro hydrogenaci 3-alkoxy-1-fenyl-1-propenů paladiový katalyzátor. Za optimálních podmínek probíhá hydrogenace 3-alkoxy-3-fenyl-1-propenů selektivněji.

Vynález je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

#### Příklad 1

Do hydrogenačního skleněného dokonale míchaného reaktoru bylo předloženo 10 ml metanolu, 1 ml 3-fenyl-3-metoxy-1-propenu a 0,05 g katalyzátoru 10% Pd/aktivním uhlím. Hydrogenace byla provedena při 20 °C a atmosférickém tlaku. Po 12 minutách došlo k úplnému zreagování 3-fenyl-3-metoxy-1-propenu, který se přeměnil ze 66 % na 1-fenyl-1-metoxypropan, zbytek na propylbenzen a metanol.

#### Příklad 2

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1 s tím

rozdílem, že bylo použito 0,05 g katalyzátoru 10 % Pt na silikagelu. K úplnému zreagování 3-fenyl-3-metoxy-1-propenu došlo po 12 minutách, výtěžek 1-fenyl-1-metoxypropanu byl 92 %.

#### Příklad 3

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že hydrogenovanou látkou byl 1-fenyl-3-metoxy-1-propen. K jeho úplnému zreagování došlo po 8 minutách, výtěžek 1-fenyl-3-metoxypropanu (t. v. 83 až 84 °C;  $n_D^{20} = 1,4951$ ) byl 76 %.

#### Příklad 4

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že hydrogenovanou látkou byl 1-fenyl-3-metoxy-1-propen. K jeho úplnému zreagování došlo po 100 minutách, výtěžek 1-fenyl-3-metoxypropanu byl 43 %.

#### Příklad 5

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že hydrogenovanou látkou byl 3-fenyl-3-isobutyloxy-1-propen. Hydrogenace trvala 60 minut, výtěžek 1-fenyl-1-isobutyloxypropanu byl 89 %.

#### Příklad 6

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že hydrogenovanou látkou byl 1-fenyl-3-isobutyloxy-1-propen. K jeho úplnému zreagování došlo po 40 minutách, výtěžek 1-fenyl-3-isobutyloxypropanu (t. v. 113 až 114 °C;  $n_D^{20} = 1,4818$ ) byl 72 %.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 1- a 3-alkoxy-1-fenylpropanů s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxykupině, vyznačující se tím, že se 3-alkoxy-3-fenyl-1-propeny a 3-alkoxy-1-fenyl-1-propeny s 1 až 4 uhlíkovými atomy v alkoxykupině podrobí katalytické

hydrogenaci za přítomnosti platinových nebo paladiových katalyzátorů, nejlépe v prostředí polárních rozpouštědel, například alkoholů, s výhodou při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku.