



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239665

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 14 09 83
(21) PV 6691-83

(51) Int. Cl.⁴

G 07 G 47/105
G 07 G 15/44

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 13 03 87

(75)

Autor vynálezu

ČERVENÝ LIBOR ing. CSc.; MARHOUL ANTONÍN;
RŮŽICKA VLASTIMIL prof. dr. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy směsi allylbenzenu a 3-fenylpropanalu

Vynález se týká přípravy směsi allylbenzenu a 3-fenylpropanalu katalytickým štěpením 4-fenyl-1,3-dioxanu na katalyzátorech na bázi mědi při teplotě 240 až 300 °C. 3-Fenylpropanal nachází použití v parfümářském a farmaceutickém průmyslu. Allylbenzen je meziproduktem pro výrobu řady farmaceutických preparátů.

Vynález se týká způsobu přípravy směsi allylbenzenu a 3-fenylpropanalu. 3-Fenylpropanal nachází použití především v parfumářském a farmaceutickém průmyslu. Allylbenzen nachází použití jako meziprodukt pro syntézu farmaceutických preparátů.

Allylbenzen se vyrábí převážně Friedel-Craftsovou reakcí z benzenu a allylalkoholu, což je popsáno například v pracích Hustona a Sagera v J. Amer. Chem. Soc. 48, 1957 (1926), Simonse a Archena v J. Amer. Chem. Soc. 51, 1521 (1939), Kenna a Sowy v J. Amer. Chem. Soc. 59, 470 (1937), nebo reakcí fenylmagnesiumbromidu a alkylbromidem, jak popisují Ochiashi Masahito a Arimoto Masao v Tetrahedron Lett. 22, 4491 (1981).

Tyto reakce jsou obtížné, resultuje při nich velké množství pevných odpadů, jsou náročné i na zařízení. Hydroformylace styrenu, prováděná například podle francouzského patentu 2 015 475, vede ke směsi α - a β -fenylpropanalů, resp. příslušných alkoholů, vyžaduje práci za vysokého tlaku a používá drahých katalyzátorů.

Nevýhody výše popsaných způsobů výroby allylbenzenu a 3-fenylpropanalu prakticky odstraňuje způsob jejich přípravy podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se 4-fenyl-1,3-dioxan podrobí katalytickému štěpení na katalyzátorech na bázi oxidu měďnatého, zinečnatého, hlinitého a chromitého, případně jejich směsi při teplotě 240 až 300 °C. Výroba allylbenzenu a 3-fenylpropanalu přímo ze 4-fenyl-1,3-dioxanu má výhodu v tom, že je jednodušnější. 3-fenylpropanal se ze směsi izoluje destilací.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech konkrétního provedení.

P ř í k l a d 1

Reaktor byl tvořen skleněnou trubicou /7 x 450 mm/, umístěnou ve vzdušném plášti, vyhříváném elektrickou spirálou. Teplota byla regulována pomocí řídicího termočlánku Fe-Ko regulátorem Term 80, měrný termočlánek /rovněž Fe-Ko/ byl umístěn na stěně reaktoru ve středu katalytického lože. Teplota kolísala v rozmezí ± 1 °C.

Nad katalytickým ložem byla umístěna vrstva skleněných kuliček, na kterých docházelo k odpaření a přehřátí 4-fenyl-1,3-dioxanu. Ten byl do reaktoru nastříkovan lineárním dávkovačem. Před tím byla provedena redukce katalyzátoru při 220 °C, nejprve 1 h směsí 90 % dusíku a 10 % vodíku, poté 1 h směsí 80 % dusíku a 20 % vodíku a nakonec 1 h čistým vodíkem při celkovém průtoku plynu 240 ml/min.

Poté byla teplota během 15 min zvýšena na 260 °C, při níž byl katalyzátor redukován ještě 30 minut. Pak bylo započato s nastříkáváním 4-fenyl-1,3-dioxanu /průtok obvykle $F = 0,9375$ ml/hod/. Reakční směs byla zachycována ve vymrazovací. Po ustálení režimu byly odebírány vzorky a analyzovány plynovou chromatografií.

S použitím katalyzátoru Leuna 1950, obsahujícího CuO, ZnO a Al_2O_3 byla štěpením 4-fenyl-1,3-dioxanu při 260 °C a časovém parametru $W/F = 2,88$ / $g_{KAT}/g_{FD}/h$ získána směs, obsahující 42,9 % hmot. nezreagovaného 4-fenyl-1,3-dioxanu, 25,9 % hmot. 3-fenylpropanalu, 8,3 % hmot. 3-fenyl-1-propanolu a 22,9 % hmot. allylbenzenu.

P ř í k l a d 2

Za stejných podmínek jako v příkladu 1 byl pro štěpení použit katalyzátor BASF - V - 1154, obsahující měď /uložení katalyzátoru výrobce neudává/. Reakční směs obsahovala 48,7 % hmot. nezreagovaného 4-fenyl-1,3-dioxanu, 20 % hmot. 3-fenylpropanalu, 9,4 % hmot. 3-fenyl-1-propanolu a 21,9 % hmot. allylbenzenu.

Příklad 3

Za stejných podmínek jako v příkladu 1 byl pro štěpení použit katalyzátor měď na křemelině /výrobce Usines de Melle/. Reakční směs obsahovala 52,8 % hmot. nezreagovaného 4-fenyl-1,3-dioxanu, 22,5 % hmot. 3-fenylpropanalu, 5 % hmot. 3-fenyl-1-propanolu, 3,5 % hmot. allylbenzenu a 16,2 % hmot. styrenu.

Příklad 4

Za stejných podmínek jako v příkladu 1 byl pro štěpení použit katalyzátor Harshaw Cu 0203, obsahující 80 % hmot. CuO a 20 % hmot. Cr_2O_3 . Výtěžek allylbenzenu byl 61 % hmot., 10 % hmot. 3-fenylpropanalu a 28 % hmot. 3-fenylpropanolu.

Příklad 5

Za stejných podmínek jako v příkladu 1 byl pro štěpení použit katalyzátor BASF - K 310 složený z CuO, ZnO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Byl získán allylbenzen v 99 % hmot. výtěžku, dále 0,5 % hmot. 3-fenylpropanalu a 0,5 % 3-fenylpropanolu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy směsi allylbenzenu a 3-fenylpropanolu, vyznačující se tím, že se 4-fenyl-1,3-dioxan podrobí katalytickému štěpení na katalyzátorech na bázi oxidu měďnatého, zinečnatého, hlinitého a chromitého, případně jejich směsi při teplotě 240 až 300 °C.