

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29377.

Kl. 12 o, 7/03.

CO 7 c, 43/30

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania cyklicznych acetałów aldehydu mrówkowego.

Zgłoszono 16 listopada 1937 r.

Udzielono 12 listopada 1940 r.

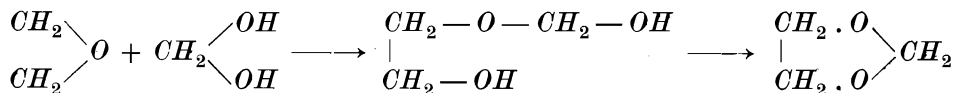
Pierwszeństwo: 19 listopada 1936 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że wodne roztwory aldehydu mrówkowego reagują w obecności kwaśnych katalizatorów nadzwyczajnie łatwo z organicznymi tlenkami wytwarzając odpowiednie cykliczne acetały aldehydu mrówkowego.

Reakcja przebiega w dwóch fazach, przy czym tlenek organiczny przyłącza się najpierw do postaci uwodnionej aldehydu

mrówkowego tworząc z uwodnionym aldehydem mrówkowym półacetal dwualkoholu, odpowiadającego danemu tlenkowi organicznemu. Następnie w tym półacetalu wydzielając wodę zamyka się pierścień i otrzymuje się odpowiedni acetal.

Reakcja ta przebiega w sposób następujący:



Jako tlenki organiczne stosuje się np. tlenek etylenu, tlenek propylenu, epichlorohydrynę lub tlenek benzyloetylenowy. Oprócz wolnych kwasów, jak kwasu siarkowego lub organicznych kwasów sulfonowych, jak kwasu toluenosulfonowego, krezolosulfonowego, benzenosulfonowego, β -naftolosulfonowego, następnie kwasu szczawiowego i kwasów chlorowcowodorowych, w charakterze katalizatorów można dodawać również kwaśnych soli, jak kwaśnego siarczanu potasowego lub sodowego, albo takich soli obojętnych, które w warunkach reakcji posiadają odczyn kwaśny, jak chlorku wapnia, glinu albo cynku. W zależności od warunków reakcji opisaną przemianę można przeprowadzać w sposób ciągły lub okresowy. Składniki reakcji stosuje się w ilościach mniej więcej równoważnikowych.

Szczególnie dobre wydajności można osiągnąć, jeśli przemianę tę będzie się przeprowadzało w dwóch fazach z rozmaitymi katalizatorami. W pierwszej fazie poddaje się reakcji wodny roztwór aldehydu mrówkowego z tlenkiem organicznym w temperaturach 50° — 100°C w obecności katalizatorów wyżej wymienionych, z wyjątkiem substancji, zawierających chlorowce. Tworzy się przy tym powyżej wspomniany półacetal dwualkoholu odpowiadającego tlenkowi organicznemu. W drugiej fazie ogrzewa się tak otrzymany półacetal w temperaturach mniej więcej 100° — 150°C w obecności katalizatora, jak chlorowodoru, bromowodoru lub jednej z kwaśno reagujących soli metalowych tych kwasów. Stosowany w pierwszej fazie katalizator przeprowadza się przedtem w stan nieczynny przez dodanie takich związków, które reagują z katalizatorem tym tworząc sole trudno rozpuszczalne lub trudno dysocjujące, np. przez dodanie chlorku wapnia lub baru, o ile jako katalizator stosowano siarczan kwaśny lub

kwas sulfonowy. Oprócz tego można w drugiej fazie reakcję przeprowadzać w obecności glikolu, odpowiadającego temu tlenkowi.

Za pomocą wynalazku niniejszego cykliczne acetale aldehydu mrówkowego, mające przede wszystkim doniosłe znaczenie jako rozpuszczalniki, stały się produktami łatwo dostępnymi w sposób nadzwyczajnie prosty pod względem technicznym.

Przykład I. Do 1000 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, zakwaszonego dwiema częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego, dolewa się 440 części wagowych tlenku etylenu; wydzielanie się ciepła reakcji reguluje się najpierw przez chłodzenie, następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ten sposób, że podtrzymuje się temperaturę w granicach 50° — 100°C . Po zużyciu wszystkiego tlenku etylenowego wiąże się kwas siarkowy za pomocą równoważnych ilości albo nadmiaru chlorku wapnia lub baru, przy czym tworzy się siarczan wapnia lub baru, a odczyn mieszaniny reakcyjnej wskutek uwolnienia kwasu solnego staje się jednocześnie kwaśnym. Mieszaninę tę wlewa się następnie do kotła, zaopatrzonego w mieszaninę oraz w kolumnę destylacyjną i napełnionego do $\frac{1}{3}$ części objętości lub do połowy glikolem albo mieszaniną glikolu i wieloglikolu, którą otrzymuje się przez przyłączenie wody do tlenku etylenowego. Glikol ten, wprowadzony do kotła przed rozpoczęciem reakcji, zakwasza się $1\text{ }^{\circ}/_{\infty}$ dymiącego kwasu solnego. Jednocześnie utrzymuje się temperaturę 100° — 130°C i reguluje się szybkość dopływu w ten sposób, aby produkt reakcji oddestylowywał się w miarę dopływu mieszaniny reakcyjnej.

Glikol, znajdujący się w kotle reakcyjnym, zmienia się nieznacznie, tak że za pomocą tego glikolu można poddawać przemianie ilość mieszaniny reakcyjnej, prze-

kraczącą ilość tego glikolu kilkaset razy. Z oddestylowanego produktu reakcji acetal, wytworzony z glikolu i aldehydu mrówkowego, wydziela się w sposób znany, np. przez oddestylowanie za pomocą wysokich kolumn, suszenie i frakcjonowanie w celu otrzymania produktu czystego. Otrzymuje się go z wydajnością wynoszącą około 80 % i więcej teoretycznie możliwej wydajności.

Zamiast czystego skroplonego tlenu etylenowego można z tym samym dobrym skutkiem stosować produkt surowy, który otrzymuje się przy wytwarzaniu glikolochlorohydryny. Skraplanie tlenu nie jest nawet potrzebne i wydzielający się z naczynia reakcyjnego gazowy tlenek etylenu można natychmiast wprowadzić do wodnego aldehydu mrówkowego i poddać przemianie.

Przykład II. W sposób taki sam jak w przykładzie I tlenek propylenu poddaje się przemianie z 30 %-owym wodnym roztworem aldehydu mrówkowego. 580 części wagowych tlenu propylenu z 1000 części wagowych 30 %-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, zakwaszonego 1 — 2 ‰ kwasu siarkowego, ulega przemianie. Po zużyciu wszystkiego tlenu propylenowego dodaje się 3 części wagowe bezwodnego chlorku wapnia, następnie wlewa się mieszaninę reakcyjną do kotła, napełnionego, podobnie jak w przykładzie I, mniej więcej do połowy glikolem metylowym, zakwaszonym kwasem solnym, i ogrzewa ją w temperaturze 100° — 130°C. Z oddestylowującego produktu reakcji acetal, wytworzony z glikolu metyloвого i aldehydu mrówkowego, wydziela się w sposób znany. Otrzymuje się go z takimi samymi wydajnościami, jak i w przykładzie I.

Przykład III. Do kotła, zaopatrzonego w mieszadło i chłodnicę zwrotną, wlewa się 1000 części wagowych wodnego alde-

hydu mrówkowego, zadanego 2 częściami wagowymi stężonego kwasu siarkowego, i do tej mieszaniny wprowadza się 600 części wagowych tlenu propylenu. Skoro ustanie wydzielanie się ciepła, gotuje się mieszaninę reakcyjną w ciągu pewnego czasu pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje się produkt reakcji, z którego acetal, wytworzony z glikolu metylowego i aldehydu mrówkowego, wydziela się w sposób zwykły.

Przykład IV. Do 250 części wagowych 30 %-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, zawierającego w charakterze katalizatora jedną część wagową krystalicznego kwasu szczawiowego, dolewa się 110 części wagowych tlenu etylenu i ogrzewa mieszaninę reakcyjną w temperaturze 50° — 100°C. Skoro wszystek tlenek etylenowy został przemieniony, to jest po ukończeniu pierwszej fazy reakcji, przeprowadza się, w sposób podobny jak w przykładach I i II, drugą fazę reakcji w obecności innego katalizatora kwaśnego, a mianowicie w obecności kwasu solnego. Osiąga się to za pomocą chlorku wapnia lub baru, wskutek czego kwas szczawiowy zostaje związany jako szczawian wapnia lub baru, a ciecz reakcyjna wskutek uwolnienia kwasu solnego przybiera jednocześnie odczyn kwaśny. Dalszą część procesu przeprowadza się tak samo, jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cyklicznych acetalu aldehydu mrówkowego, znamienny tym, że wodny roztwór aldehydu mrówkowego poddaje się reakcji z tlenkami organicznymi w obecności kwaśnych katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że najpierw w obecności kwasu siarkowego, kwasu szczawiowego, orga-

nicznych kwasów sulfonowych lub kwaśnych siarczanów wytwarza się z uwodnionego aldehydu mrówkowego połączenia dwualkoholu, odpowiadającego danemu tlenkowi organicznemu, a następnie w tym połączeniu wydzielając wodę zamyka się pierścień w obecności kwasów chlorowco-

wodorowych lub ich kwaśno oddziaływających soli.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.