

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 390

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o, 21

Zgłoszono: 18.II.1967 (P 119 037)

Pierwszeństwo: 21.II.1966 Włochy

MKP C07c 57/10

Opublikowano: 25.X.1972

UKD

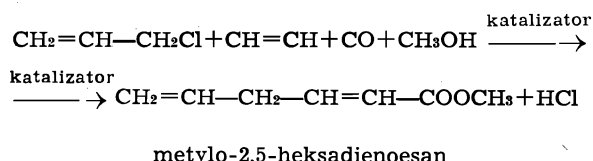
Współtwórcy wynalazku: Gian Paolo Chiusoli, Mario Ferraris, Franco Guerrieri, Sergio Merzoni, Giuseppe Mondelli

Właściciel patentu: Montecatini Edison S. p. A., Mediolan (Włochy)

Sposób otrzymywania metylo-2,5-heksadienoesanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania metylo-2, 5-heksadienoesanu to jest estru metyloвого kwasu 2,5-heksadienowego z chlorku allilu, acetylenu, tlenku węgla i metanolu według następującej reakcji:



Jak podano we włoskim opisie patentowym nr 589 731 z dnia 12 marca 1959 r., trzy związki wyjściowe reagują w alkoholu metylowym tworząc cis-metylo-2,5 heksadienoesan, przy czym do reakcji tej potrzebny jest czterokarbonyłek niklu, który podczas jej przebiegu rozkłada się częściowo w chlorek niklawy.

Wiadomo również, że można zastąpić czterokarbonyłek niklu układem katalitycznym, w skład którego wchodzi Fe-NiCl₂-tiomocznik. Jednakże w tych warunkach szybkość reakcji jest zwolniona, uzyskuje się jedynie ograniczony stopień konwersji i konieczne jest zastosowanie bardzo dużych ilości chlorku niklawego.

Sposób według wynalazku polega na prowadzeniu reakcji chlorku allilu, acetylenu, tlenku węgla i metanolu, przedstawionej powyżej, w obecności katalizatora złożonego z chlorku niklawego, sprosz-

2

kowanego manganu i tiomocznika. Katalizator ten wytwarza się przez poddanie reakcji sproszkowanego manganu lub stopów MnFe z NiCl₂ i tiomocznikiem. Korzystnie stosuje się stopy zamiast manganu ze względu na to, że obecność manganu powoduje wydzielanie się wodoru i częściową redukcję chlorku allilu w propylen. Zastosowanie stopu zawierającego 80% Mn i 20% Fe pozwala na uzyskanie całkowitego przekształcenia nawet przy bardzo niewielkiej ilości chlorku niklawego. Techniczne stopy MnFe mogą być również stosowane, przy czym zawierają one zwykle również inne pierwiastki, takie jak C i Si. Zawartość węgla w stopach zawierających 80% Mn winna wynosić korzystnie 0,1—5%; wyższa zawartość węgla znacznie zmniejsza aktywność stopu, a niższa powoduje powstawanie reakcji ubocznych.

Korzystnie stosuje się następujące stosunki molarne reagentów:

Metanol	: chlorek allilu	10 — 100 : 1
NiCl ₂	: chlorek allilu	0,02 — 0,1 : 1
Mn	: NiCl ₂	powyżej 1 : 1
tiomocznik	: NiCl ₂	0,5 — 5 : 1
Co	: C ₂ H ₂	2 : 1 — 1 : 2

Reakcję prowadzi się w temperaturze 0°—60°C, korzystnie w temperaturze 15°—30°C. Niewielkie ilości wody powstają z uwodnionego chlorku niklawego i zobojętnienia kwasu solnego lub z wilgoci gazów. Ilość ta nie powinna korzystnie przekraczać

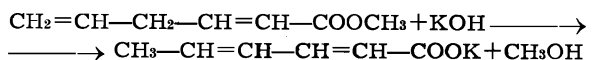
5% wagowych w stosunku do wagi mieszaniny reakcyjnej.

Katalizator wprowadza się od razu na początku reakcji lub porcjami podczas jej przebiegu, gdy następuje zwolnienie tempa procesu. Można również wprowadzać podczas przebiegu reakcji pojedyncze składniki katalizatora.

Wysoką wydajność i wysoki stopień konwersji uzyskuje się pomimo zastosowania tak niewielkich ilości katalizatora, że zbędne jest ich odzyskiwanie. W celu usunięcia wydzielonego w czasie reakcji kwasu solnego stosuje się czynniki zobojętniające, takie jak MgO i CaO.

Sposób według wynalazku pozwala na wytwarzanie metylo-2,5-heksadienoenu to jest estru metylowego kwasu 2,5-heksadienowego w jednym etapie, w temperaturze pokojowej i bez stosowania czterokarbonylu niklu.

Po zakończeniu reakcji wystarczy zlać mieszaninę z nad osadu i oddestylować ją, po czym oddestylowany alkohol metylowy można ponownie wykorzystywać. Alkohol ten łatwo oddzieli się od heksadienu, który przemieszcza się ku górze jako mieszanina azeotropowa z wodą. Wytworzony heksadienoenu oczyszcza się drogą destylacji parowej lub próżniowej. Pod wpływem reakcji z sodą kaustyczną lub potażem żrącym zachodzi izomeryzacja związku 2,5 w związek 2,4 oraz zmydlanie



Reakcję prowadzi się korzystnie pod chłodnicą zwrotną w 10–30-procentowym roztworze NaOH lub KOH; 10–30% nadmiar wodorotlenku alkalicznego zobojętnia się korzystnie kwasem sorbinowym.

Wytworzony sorbinian alkaliczny oczyszcza się przez płukanie utlenionymi rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak alkohole, ketony i estry o co najmniej w 3 atomach węgla i wrzącymi w temperaturze poniżej 100°C. Korzystnym rozpuszczalnikiem jest aceton. Stwierdzono, że działanie na heksadienoenu sodą kaustyczną lub potażem żrącym powoduje bezpośrednie wytworzenie się soli, którą oczyszcza się przez płukanie bez dalszego krystalizowania.

Sodową lub potasową sól kwasu sorbinowego stosuje się, jak wiadomo, do konserwowania żywności i do innych celów. Sam kwas można wyizolować z soli w wolnej postaci znanym sposobem. Otrzymywaniu 2,5-heksadienoenu towarzyszy wytwarzanie się niewielkich ilości 1,5-heksadienu, propylenu, cyklopentenonylooctanu metylu (związek o wzorze 1), 5-cyklopentenonyloleulinianu metylu (związek o wzorze 2) i fenolu jako produktów ubocznych. Poza tym wytwarzają się również niewielkie ilości związków siarkowanych.

Związki te usuwa się łatwo częściowo podczas destylacji heksadienoenu a częściowo podczas płukania sorbinianu alkalicznego rozpuszczalnikami organicznymi.

Mieszaniny estru metylowego kwasu heksadienowego z heksadienowymi estrami wyższych alkoholi wytwarza się sposobem według wynalazku sto-

ując jako środowisko reakcyjne mieszaniny metanolu z wyższymi alkoholami.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Jako reaktor stosuje się 1-litrową kolbę pięcioszyjną, wyposażoną w termometr, mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną chłodzoną ciekłym amoniakiem, rurkę zanurzeniową do wprowadzania mieszaniny gazowej, która zostaje zawrócona do obiegu ze zbiornika wyrównawczego przez specjalną pompę, wkraplacze do wprowadzania reagentów i przyrząd do wprowadzania proszku. Kolba ta jest zanurzona w kąpeli termostatycznej, w której utrzymuje się żądaną temperaturę.

Po wypłukaniu kolby mieszaniną gazową złożoną z 55% objętościowo C₂H₂ i 45% CO, wprowadza się 300 ml metanolu i 6,5 g tlenku magnezowego, po czym w ciągu około 30 minut nasycza się całość mieszaniną gazową. Następnie wprowadza się 2 g mialko rozdrobnionego i przesianego przez sito o ponad 25000 oczkach/cm² stopu manganowo-żelazowego (80% Mn i 20% Fe), 5 g 99,1% chlorku allilu zawierającego 0,9% chlorku izopropenylu, 2 g sześciowodzanu chlorku niklawego rozpuszczonego w 15 ml metanolu i 0,6 g tiomocznika rozpuszczonego w 15 ml metanolu, przy czym obserwuje się szybką absorpcję gazu i wydzielanie się ciepła. Przy pomocy kąpeli wodnej utrzymuje się temperaturę 25°C.

W ciągu następnych 2 godzin wprowadza się dodatkowo 20,3 g chlorku allilu rozpuszczonego w 25 ml metanolu, utrzymując przepływ gazu w wysokości 35–40 litrów/godz. Po upływie tych 2 godzin prędkość adsorpcji gazów maleje. Następnie wprowadza się dalsze 2 g sproszkowanego stopu manganowo-żelazowego, 2 g sześciowodzanu chlorku niklawego w 15 ml metanolu i 0,6 g tiomocznika w 15 ml metanolu, przy czym szybkość adsorpcji gazów ponownie wzrasta wraz z szybkim wydzielaniem się ciepła. Po upływie dalszych 2 godzin, gdy prędkość adsorpcji gazów znów zmaleje, dodaje się 0,25 g tiomocznika w 10 ml metanolu zwiększając tę szybkość.

Po upływie 8 godzin, gdy objętość adsorbowanych gazów zbliża się do wielkości wyliczonej teoretycznie, adsorpcja ustaje. Żółta ciecz odsącza się i oddziela od tlenku magnezowego i nadmiaru stopu manganowo-żelazowego, po czym oddestylowuje się ją. W kąpeli wodnej oddestylowuje się frakcję metanolową zawierającą 0,5 g nieprzereagowanego chlorku allilu, 0,2 g chlorku izopropenylu i 0,3 g 1,5 heksadienu. Wraz z ostatnimi frakcjami metanolu oddestylowuje się mieszaninę azeotropową złożoną z wody i 2,15 g cis-metylo-2,5-heksadienoenu, którą wyosabia się oddzielnie.

Pozostały osad zakwasza się 10-procentowym kwasem siarkowym i ekstrahuje wielokrotnie eterem etylowym. Po wysuszeniu ekstraktu eterowego siarczanem magnezowym, oddestylowuje się eter pod ciśnieniem normalnym. Następnie oddestylowuje się w próżni frakcję o temperaturze wrzenia 46–52°C pod ciśnieniem 13 mm Hg, która zawiera 28,45 g estru złożonego z cis-metylo-2,5-hek-

sadienoesanu i niewielkich ilości jego izomerów, po czym oddestylowuje się 2,65g następnej frakcji o temperaturze wrzenia do 100°C pod ciśnieniem 1 mm Hg, złożonej z cyklopentenonylooctanu metylu o wzorze 1 oraz niewielkiej ilości innych produktów.

Pozostałe 1,8 g osadu zawiera około 50% cyklopentenonylolewulinianu metylu o wzorze 2, o temperaturze wrzenia 100°—110°C pod ciśnieniem 0,001 mm Hg, oraz niewielkie ilości fenylo-heksadienoesanu i innych produktów. Pozostały gaz zawiera 0,2 g propylenu oraz ślady heksadienu i chlorku allilu.

Cały wytworzony metylo-heksadienoesan w ilości 30,6 g ogrzewa się, mieszając, w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 100°C w atmosferze azotu z 10% wodorotlenkiem potasowym w 20% nadmiarze. Podczas tej reakcji odzyskuje się uwolniony metanol.

W ten sposób następuje izomeryzacja i zmydlenie w sorbinian potasowy. Przy końcu reakcji zobojętnia się nadmiar potażu kaustycznego kwasem sorbinowym, usuwa się wodę drogą destylacji i suszy się sorbinian potasowy w próżni, uzyskując niemal ilościową wydajność heksadienoesanu metylu. Otrzymany sorbinian potasowy płucze się acetonem uzyskując czysty produkt (trans-trans).

Przykład II. Jako reaktor stosuje się 5-litrową kolbę pięcioszyjną, wyposażoną w termometr, mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną chłodzoną ciekłym amoniakiem, rurkę zanurzeniową do wprowadzania mieszaniny gazowej, wkraplacz do wprowadzania reagentów i przyrząd do wprowadzania proszku. Mieszaninę gazową wprowadza się w obieg ciągły dokonując pomiarów przepływowościomierzem u wlotu i wylotu. Kolbę zanurza się w kąpeli termostatycznej, która pozwala na utrzymanie żądanej temperatury.

Po przeczyszczeniu kolby mieszaniną gazową zawierającą 50% objętościowo C_2H_2 i 50% CO , wprowadza się do niej 1500 ml uprzednio wytworzonego metanolu zawierającego 0,4 g siarki organicznej i w ciągu 2 godzin nasycza się metanol mieszaniną gazową. Następnie wprowadza się równocześnie 10 g stopu Mn-Fe zawierającego 79,5% Mn, 16% Fe, 1,42% C i 0,8% Si, sproszkowanego i przesianego przez sito o 37000-50000 oczek/cm². 32,5 g MgO , 10 g sześciowodzianu chlorku niklawego i 1,5 g tiomocznika.

W ciągu 5 godzin wkrapla się 500 ml roztworu 123,4 g chlorku allilu, 10 g sześciowodzianu chlorku niklawego i 3 g tiomocznika w metanolu obiegowym. Reakcja rozpoczyna się natychmiast z

szybką absorpcją gazu i wydzielaniem się ciepła. Temperaturę utrzymuje się w granicach 26°—27°C za pomocą kąpeli wodnej i kawałków lodu. Po pierwszej, drugiej i trzeciej godzinie wkraplania dodaje się 2 g stopu, a po czwartej godzinie 4 g. Podczas procesu wprowadza się mieszaninę reakcyjną o składzie objętościowym 47% C_2H_2 i 53% CO , utrzymując szybkie mieszanie.

Dwa chwytacze, chłodzone stałym CO_2 i umieszczone za chłodnicą, umożliwiają odzyskiwanie chlorku allilu i produktów lekkich porywanych z odprowadzanym gazem. Zawartość chwytaczy przesyła się do obiegu po upływie 2,5 i 5 godzin trwania reakcji. Po upływie 6 godzin absorpcja gazu znacznie maleje, a po 8 godzinach reakcja zostaje praktycznie zakończona. Zawieszinę wyosabia się i odsacza a osad płucze się metanolem. Przesącze łączy się i destyluje w kąpeli wodnej. Pierwszą frakcję stanowi metanol, zawierający 0,42 g nieprzereagowanego chlorku allilu, 0,42 g chlorku izopropenyli i 2,22 g 1,5-heksadienu. Wraz z ostatnimi frakcjami metanolowymi oddestylowuje się mieszaninę azeotropową, którą zbiera się oddzielnie; mieszanina ta zawiera wodę i 4,2 g cis-metylo-2,5-heksadienoesanu.

Postępując jak w przykładzie I, otrzymuje się 145,4 g estru zawierającego cis-metylo-2,5-heksadienoesanu i niewielkie ilości jego izomerów. Osad wraz z produktami ubocznymi o wysokiej temperaturze wrzenia waży 25,5 g.

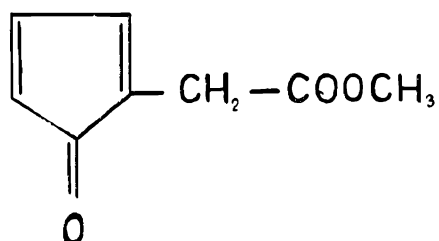
Po podziałaniu na wytworzony metylo-heksadienoesan wodorotlenkiem potasowym, otrzymuje się czysty (trans-trans) sorbinian potasowy.

Zastrzeżenia patentowe

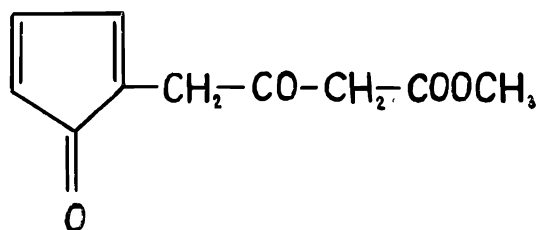
1. Sposób otrzymywania metylo-2,5-heksadienoesanu z chlorku allilu, acetyleny, tlenku węgla i metanolu, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w metanolu pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 0—60°C w obecności katalizatora złożonego z chlorku niklawego, sproszkowanego manganu i tiomocznika, przy czym w katalizatorze zawartość chlorku niklawego wynosi 0,02—0,1 mola na 1 mol chlorku allilu, ilość manganu wynosi ponad 1 mol na 1 mol chlorku niklawego, tiomocznika 0,5—5 moli na 1 mol chlorku niklawego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mangan w postaci sproszkowanego stopu zawierającego około 80% Mn i około 20% Fe.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się tlenek węgla i acetylen w stosunku molowym 2:1 —1:2.



Wzór 1



Wzór 2