

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 78100262.1

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>: C 07 C 45/00, C 07 C 49/17

(22) Anmeldetag: 28.06.78

(30) Priorität: 20.07.77 DE 2732714

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.02.79 Bulletin 79/3

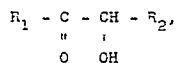
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH FR GB NL

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100**  
**D-4000 Düsseldorf 13. (DE)**

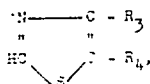
(72) Erfinder: **Krause, Horst-Jürgen, dr.**  
**Am Nettchesfeld 22**  
**D-4000 Düsseldorf 13. (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Acyloinen:**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acyloinen der Formel



in der R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylalkylreste mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen einen Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen. Bei diesem Verfahren werden entsprechende Aldehyde in Gegenwart von Basen einer Kondensationsreaktion unterworfen. Diese Reaktion wird katalysiert durch Reaktionsprodukte aus Thiazolen der Formel



II

in der R<sub>3</sub> Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R<sub>4</sub> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, und einen vernetzten Chlormethyl-polystyrol. Das Katalysatorharz wird in solchen Mengen eingesetzt, daß auf 1 Mol umzusetzenden Aldehyd 0,1 bis 20 Mol-% quaternäre Thiazoliumgruppen vorhanden sind.

EP 0 000 478 A1



3000478

4000 Düsseldorf, den 26.6.1978  
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA  
ZK-FE Patente  
Dr. Cla/B

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5620

"Verfahren zur Herstellung von Acyloinen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acyloinen durch Kondensieren von Aldehyden in Gegenwart von Thiazoliumsalsen.

Die Herstellung von Acyloinen durch Kondensation von Aldehyden in Gegenwart von niedermolekularen Thiazoliumsalsen als Katalysator und Basen als Co-Katalysator ist literaturbekannt. Entsprechende Reaktionen sind beispielsweise in J.A.Chem.Soc. 80 (1958), 3719-3726, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 891 und Synthesis Commun. 1976, 734 beschrieben.

Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß die als Katalysatoren eingesetzten Thiazoliumsalsen nur mit Hilfe von sehr aufwendigen Methoden aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Gelingt es nicht, das rohe Reaktionsprodukt vollständig von Thiazoliumsals zu befreien, so entstehen bei der nachfolgenden Destillation unangenehm riechende Zerfallsprodukte, die zum Teil mit dem Destillat übergehen und die Qualität

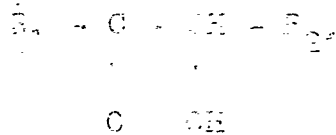
/2



der erhaltenen Acyloine stark beeinträchtigen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die niedermolekularen Thiazoliumsalze nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus dem Waschwasser nur unter großen Schwierigkeiten in reiner Form wiedergewonnen werden können.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Acyloinen zu finden, bei dem die beschriebenen Nachteile nicht auftreten. Es sollte insbesondere ein Katalysator gefunden werden, der sich in einfacher Weise aus dem Reaktionsgemisch vollständig entfernen läßt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Acyloinen der Formel

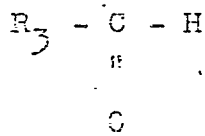


in der  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylalkylreste mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, durch Kondensation entsprechender Aldehyde in Gegenwart von Katalysatoren und Basen, das demselben entspricht wie das von den Katalysatoren herabzusprengen aus Thiazolen der Formel

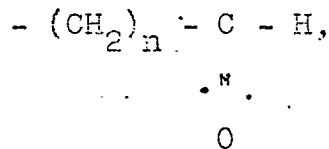


in der  $R_2$  Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $R_1$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, und einem vernetzten Chloräthylpolystyrol verwendet.

Für die Herstellung von Acyloinen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen als Ausgangsmaterial Aldehyde der Formel



in Betracht. In dieser Formel steht  $R_3$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Arylalkylrest mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen oder für die Gruppe



in der n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet.

Als Beispiele für Aldehyde, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial Verwendung finden können, sind zu nennen: Acetaldehyd, Acetoxy-acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, iso-Butyraldehyd, Pivalinaldehyd, Valeraldehyd, iso-Valeraldehyd, Capronaldehyd, Önanthaldehyd, 2-Äthyl-hexanal, Caprylaldehyd, Pelargonaldehyd, Caprinaldehyd, Laurinaldehyd, Myristinaldehyd, Palmitinaldehyd, Stearinaldehyd, Cyclopropan-carbaldehyd, Cyclobutan-carbaldehyd, Cyclopentan-



Die Masse läßt man in allgemeinen in einem oder mehreren Lösungsmitteln oder in Wasser auf die vernetzten Chlormethyl-polystyrole einwirken. Vorzugsweise kommen dabei praktische Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Acetonitril, Dioxan oder Tetrahydrofuran in Frage. Auch überschüssiges Thiazol kann als Lösungsmittel verwendet werden. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, in jedem Fall mit einem stöchiometrischen Überschuß des Thiazols zu arbeiten, um eine praktisch vollständige Umsetzung der Chlormethylgruppen des Polystyrolharzes zu erreichen. Nach der Umsetzung wird der Thiazoliumgruppen enthaltende polymere Katalysator abfiltriert, mit einem indifferenten Lösungsmittel, beispielsweise Äther oder Alkohol, extrahiert und schließlich getrocknet.

Als Co-Katalysatoren kommen anorganische und organische Basen in Betracht, beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Dinatriumhydrogenphosphat, Triäthylamin, Triäthanolamin, N-Methylpyrrolidin oder basische Ionenaustauscher.

Die Menge des eingesetzten Katalysators ist nicht kritisch. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren mit solchen Mengen des Katalysatorharzes durchgeführt, die - bezogen auf den umzusetzenden Aldehyd - 0,1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Mol-% quaternäre Thiazoliumgruppen enthalten. Zur Durchführung des Verfahrens genügen aber schon Mengen, die weniger als einem Mol-% entsprechen.

Die Menge der eingesetzten Base ist ebenfalls nicht kritisch. Im allgemeinen setzt man eine den im Katalysator enthaltenen Thiazoliumsalzgruppen äquimolare Menge ein. Vorzugsweise arbeitet man jedoch mit der





BeispieleBeispiel 1

40 g vernetztes Chlormethyl-polystyrol mit einem Chlorgehalt von 5,78 Gew.-% wurden in 100 ml Dimethylformamid suspendiert und mit 21,6 g 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazol 72 Stunden lang bei 80°C gerührt. Anschließend wurde das Harz abfiltriert, mit Äther extrahiert und im Vakuum bei 40°C/0,01 Torr getrocknet. Das 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazolgruppen enthaltende Harz hatte einen Chlorgehalt von 5,71 Gew.-%.

Beispiel 2

64,1 g (0,5 Mol) destillierter Caprylaldehyd, 23,8 g (0,025 Mol) Thiazoliumsals-Katalysator aus Beispiel 1 und 15,2 g (0,15 Mol) Triäthylamin wurden im Stickstoffstrom 7 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit Äther verdünnt und der Katalysator abfiltriert. Der Katalysator wurde mehrmals mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten Äther-Extrakten wurde im Stickstoffstrom unter Normaldruck der Äther und darauf im Wasserstrahlpumpenvakuum nicht umgesetzter Caprylaldehyd und überschüssiges Triäthylamin abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand (0,3 g) besteht nach gaschromatographischer Bestimmung 91,1 Gew.-% Caprylein. Zur weiteren Reinigung wurde das Caprylein aus Benzol (65 - 95°C) umkristallisiert. Es wurde so (36 % d.Th.) reines Caprylein vom Schmelzpunkt 35 - 36°C erhalten.

Beispiel 3

110,0 g (2,5 Mol) frisch destillierter Acetaldehyd, 23,8 g (0,025 Mol) Thiazoliumsals-Katalysator aus Beispiel 1 und 15,2 g (0,15 Mol) Triäthylamin wurden in einem Autoklaven mit Magnetrührer unter einem vorgegebenen Stickstoffdruck von 5 atü 2 Stunden bei 80°C

bei 50°C gerührt. Der bei 80°C erhaltene Maximaldruck betrug 7 atü. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven wurde das Reaktionsgemisch zur leichteren Abtrennung des Katalysators im Äther aufgenommen und der Katalysator abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter Kohlendioxid im Wasserstrahlvacuum über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Es wurden 68,1 g (61 % d.Th.) reines Acetoin von sdp. 17 - 18°C/12 Torr erhalten.

#### Beispiel 1

25,6 g (0,2 Mol) frisch destillierter Caprylaldehyd wurde unter Rühren und Kühlen in einem Gemisch aus 50 ml Wasser und 50 ml Äthanol gelöst. In diese Lösung wurde bei Raumtemperatur 9,5 g (0,01 Mol) Thiazoliumsalz-Katalysator aus Beispiel 1 eingerührt. Nach Zugabe von 1 g Dinatriumhydrogenphosphat in 5 ml Wasser wurde der pH-Wert der Lösung mit 1N-Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Anschließend wurde das Gemisch im Ölbadstrom und unter intensivem Rühren auf 50°C erwärmt und 7 1/4 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch wie in Beispiel 2 aufgearbeitet. Das resultierende rohe Reaktionsprodukt enthält nach gaschromatographischer Bestimmung 73,2 Gew.-% Capryloin, 2,3 Gew.-% Äthanol und 23,5 Gew.-% Caprylaldehyd.

#### Beispiel 2

30 g des p-(2'-Hydroxyäthyl)-4-tert-butyl-5-thiazoliumgruppen enthaltenden Harzes aus Beispiel 1 (Thiazoliumform) wurden in 1 l gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung eingerührt. Die Suspension wird in eine Austauschersäule gebracht. Das Harz wird dann solange mit gesättigter Natriumhydrogensulfatlösung gewaschen, bis das Harz vollständig in die Säule übergegangen ist.





6 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in einem Vakuum von 10 Torr abdestilliert. Das resultierende Produkt wurde durch Gaschromatographie analysiert und ergab eine Zusammensetzung von 15,5 Gew.-% Butyrolactam und 84,5 Gew.-% N-Propylmaleimid.

Das Reaktionsprodukt wurde unter Kohlendioxid im Hochvakuum über eine Kupfer-Kolonne fraktioniert und destilliert. Es wurden 24,7 g (99,8 d.H.) Butyrolactam vom Sdp. 86°C/13 Torr erhalten. Dieses Produkt bestand nach gaschromatographischer Analyse aus 100% Butyrolactam.

Beispiel 2

Eine Ionenaustauschersäule aus Glas (Immobilon MB3) mit einer Länge von 60 cm, die mit einer Mischung aus 10% Butyrolactam und 90% N-Propylmaleimid befüllt wurde, wurde in einem Vakuum von 10 Torr abdestilliert. Die Säule wurde unter Stickstoff mit einem pH-Wert von 4,5 für 24 Stunden bei 70°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in einem Reaktionsgefäß geleitet, wobei ein Druck von 10 Torr unter Stickstoff beibehalten wurde. Das resultierende Produkt wurde durch Gaschromatographie analysiert und ergab eine Zusammensetzung von 15,5 Gew.-% Butyrolactam und 84,5 Gew.-% N-Propylmaleimid.

Das Reaktionsprodukt wurde unter Kohlendioxid im Hochvakuum über eine Kupfer-Kolonne fraktioniert und destilliert. Es wurden 24,7 g (99,8 d.H.) Butyrolactam vom Sdp. 86°C/13 Torr erhalten. Dieses Produkt bestand nach gaschromatographischer Analyse aus 100% Butyrolactam.

Beispiel 3

10 g (100%) N-Propylmaleimid wurden in einem Reaktionsgefäß mit 100 ml N-Propylmaleimid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Vakuum von 10 Torr abdestilliert. Das resultierende Produkt wurde durch Gaschromatographie analysiert und ergab eine Zusammensetzung von 15,5 Gew.-% Butyrolactam und 84,5 Gew.-% N-Propylmaleimid.

5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazol 24 Stunden lang bei 80°C gerührt. Anschließend wurde das Harz abfiltriert, mit Äther extrahiert und im Vakuum bei 40°C/0,01 Torr getrocknet.

Das 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumgruppen enthaltende Harz enthielt 8,61 Gew.-% ionogenes Chlor; der Gesamtchlorgehalt betrug 9,33 Gew.-%.

#### Beispiel 11

20 g (0,093 Mol) vernetztes Poly-chlormethylstyrol mit einem Chlorgehalt von 16,5 Gew.-% wurden in 50 ml destilliertem Wasser suspendiert und mit 30,8 g (0,215 Mol) 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazol 24 Stunden lang bei 80°C gerührt. Danach wurde das Harz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, mit Äthanol extrahiert, um übersüssiges 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazol zu entfernen. Das gereinigte Harz wurde im Vakuum bei 40°C/0,01 Torr getrocknet.

Der auf diese Weise erhaltene Harzkatalysator enthielt 7,17 Gew.-% ionogenes Chlor; der Gesamtchlorgehalt betrug 7,68 Gew.-%.

#### Beispiel 12

30 g (0,06 Mol) 5-(2'-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumgruppen enthaltendes Harz nach Beispiel 11 wurden in 1 l gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung eingeführt. Die Suspension wurde in eine Austauscherschule überführt. Das Harz wurde darin so lange mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, bis das ablaufende Filtrat frei von Chloridionen war. Anschließend wurde der jetzt in der  $\text{Cl}^-$ -Form vorliegende Katalysator mit Wasser gewaschen und bei 40°C getrocknet.

getrocknet.

### Beispiel 13

110,0 g (2,5 Mol) frisch destillierter Acetaldehyd und 9,7 g (0,021 Mol) des Thiazoliumsals-Katalysators in der  $\text{OH}^-$ -Form nach Beispiel 12 wurden in einem Autoklaven mit Magnetrührer unter einem vorgegebenen Stickstoffdruck von 2 atü 1 Stunde lang auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei stieg der Druck auf 7 atü an. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch zur leichteren Abtrennung des Katalysators mit Äther verdünnt und der Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde unter Sauerstoffdioxid als Schutzgas im Wasserstrahlpumpevakuum über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Es wurden 93,5 g (85 % d.Th.) Acetoin vom Sdp.  $59 - 60^\circ\text{C}/13$  Torr erhalten. Nach gaschromatographischer Analyse handelte es sich um ein 100%ig reines Produkt.

### Beispiel 14

1000 g (22,7 Mol) Acetaldehyd und 214 g (0,49 Mol) des Thiazoliumsals-Katalysators in der  $\text{OH}^-$ -Form nach Beispiel 12 wurden in einem Autoklaven, der mit einer Vorrichtung zur Wasserkühlung und Wasserbeheizung versehen war, unter einem vorgegebenen Stickstoffdruck von 2 atü bis zum Anspringen der Reaktion auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Wasserkühlung wurde sodann die Reaktionstemperatur auf  $105^\circ\text{C}$  gehalten, wobei der Druck bis auf 6 atü anstieg. Sobald der Druck zurückging, wurden innerhalb von 40 Minuten weitere 2000 g (45,4 Mol) Acetaldehyd in einem Vorratsautoklaven zudosiert. Dabei wurde die Reaktionstemperatur durch Wasserkühlung auf  $105^\circ\text{C}$  gehalten. Nach beendeter Zugabe wurden zur Beendigung der Reaktion 105 Minuten nachgewirkt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde der Analyse unterworfen.



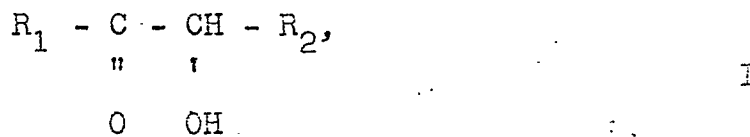
abfiltriert. Der nicht umgesetzte Acetaldehyd wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Bei der fraktionierenden Destillation des Rückstandes wurden 1912 g Acetoin vom Sdp. 37 bis 39°C/12 Torr (64,5 d.Th.) erhalten.



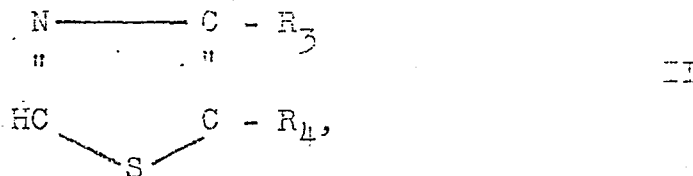
"Verfahren zur Herstellung von Acyloinen"

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Acyloinen der Formel



in der  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind und geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylalkylreste mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, durch Kondensation entsprechender Aldehyde in Gegenwart von Katalysatoren und Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Reaktionsprodukte aus Thiazolen der Formel



in der  $R_3$  Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $R_4$  Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, und einem vernetzten Chlormethyl-polystyrol verwendet.







Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

0000478

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0262

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	J.CHEM.SOC.CHEM.COMM., 891(1973) (In der Anmeldung angeführt)  * "Acyloin condensation of Aldehydes catalysed by N-Laurylthiazolium Bromide"; linke Spalte, Abschnitt 1, Mitte, Fussnote 2 *	1	C 07 C 45/00 C 07 C 49/17//
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 45/00 C 07 C 49/17
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	03-11-1978	STOOS	