



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18.12.1976

(19) **DD** (11) **263 890 A3**

4(51) C 07 C 43/15
C 07 C 41/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C / 281 267 0 (22) 02.10.85 (45) 18.01.89

(71) siehe (72)

(72) Agre, Boris A., 121151 Moskva, ul. Studentskaja, d. 16, kv. 85; Taber, Anatolij M.; Presnov, Aleksandr E.;
Temkin, Oleg N.; Sestakov, Gennadij K.; Miropolskaja, Marija A.; Samochvalov, Gleb I.; Beregovych, Valerij
V.; Kalecic, Igor V.; Cerhych, Sergej P., SU

(89) 835093, SU

(54) Verfahren zur Gewinnung von 2-Alkoxy-Propenen

(57) Das Verfahren zur Gewinnung von 2-Alkoxypropenen besteht in der Wechselwirkung von aliphatischen
C₁-C₂-Alkoholen mit Allen oder Allen im Gemisch mit Methylacetylen in Gegenwart von Ätzalkali bei 190...240°C und
41...62 atm im Laufe von 2,5...4 h.

-8-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 2-алкоксипропенов взаимодействием C_1-C_2 алифатических спиртов с непредельным углеводородом в присутствии катализатора едкой щелочи при повышенной температуре и давлении, отличающийся тем, что с целью увеличения выхода целевого продукта и интенсификации процесса, в качестве непредельного углеводорода используют аллен или аллен в смеси с метилацетиленом, и процесс ведут в течение 2,5-4 ч при температуре $190-240^{\circ}C$ и давлении 41-62 атм.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. *SU, A*, 273813.
2. Журнал общей химии, № 23, 1953 (Москва, М.Ф.Шостаковский, Е.П.Грачева "Синтез α -замещенных виниловых эфиров", с.1153).

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 10.05.79

Заявка № 2765706/23-04

МКИ³ C07C 43/15; C07C 41/06

Авторы: Б.А.Агрэ, А.М.Табер, А.Е.Преснов, О.Н.Темкин,
Г.К.Шестаков, М.А.Миропольская, Г.И.Самохвалов,
В.В.Береговых, И.В.Калечиц и С.П.Черных

Заявитель: авторы

Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2- АЛКОКСИПРОПЕНОВ

Данное изобретение относится к способу получения 2-алкоксипропенов, которые представляют собой интерес для синтеза псевдоиононов - полупродуктов при получении жирорастворимых витаминов, например, А, Е и К₁.

Кроме того, 2-алкоксипропены могут быть использованы в производстве красителей, например, для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

Известен способ получения 2-алкоксипропенов путем каталитического пиролиза соответствующих диалкоксикеталей ацетона в присутствии окиси алюминия, модифицированной едким натром. Процесс проводят при 350°C (1).

Способ характеризуется использованием сравнительно труднодоступных и дефицитных диалкоксиацеталей.

Наиболее близким способом к предложенному является способ получения 2-алкоксипропенов взаимодействием метилацетиленом с алифатическими спиртами C₁-C₃ в присутствии едкого калия в качестве катализатора. Процесс ведут при температуре 220 - 225°C при давлении 41-42 атм. в течение 18 часов.

Исходные реагенты берут в следующих соотношениях /моль/:

метилацетилен	1,4
спирт	1
катализатор	0,16,

-2-

выход для 2-метоксипропена - 30%, 2-этоксипропена - 30,2%.

Способ характеризуется сравнительно низким выходом целевого продукта при большой продолжительности процесса.

Целью данного изобретения является увеличение выхода целевого продукта и интенсификация процесса.

Поставленная цель достигается способом получения 2-алкоксипропенов взаимодействием C_1-C_2 алифатических спиртов с алленом или алленом в смеси с метилацетиленом в течение 2,5 - 4 часов в присутствии катализатора едкой щелочи при температуре 190 - 240°C и давлении 4I - 62 атм.

Отличительными особенностями описываемого способа является использование в качестве одного из исходных аллена или аллена в смеси с метилацетиленом, и поведение процесса в течение 2,5-4 часов при температуре 190-240°C и давлении 4I-62атм.

В качестве исходного сырья - смеси аллена с метилацетиленом (МАФ) можно использовать фракцию термической переработки углеводородного сырья состава:

метилацетилен - 45%, аллен - 30%, пропан - 20%, пропилен - 5%, пропан и пропилен добавляют в соответствии с требованием техники безопасности в качестве инертного разбавителя.

Предложенный способ позволяет увеличить выход целевого продукта до 6I-95 мас%, при одновременном сокращении продолжительности процесса в 2,6 раза, расхода катализатора в 3 раза.

Способ получения иллюстрируется следующими примерами.

Пример I

Способ получения 2-метоксипропена проводят в качающемся автоклаве с электроподогревом со скоростью перемешивания 150 об/мин.

В автоклав вносят навеску щелочи 1,7 г (0,03 м) КОН, метилового спирта 10 г (0,312 м), 12,5 г (0,312 м) аллена, после чего его нагревают до температуры проведения процесса 190°C в течение 2,5 часов. По окончании реакции из охлажденного до минус 10°C удаляют непрореагировавший газ,

-3-

который собирают в ловушку, взвешивают и анализируют. После чего из автоклава перегоняют жидкую фракцию, которую собирают в охлаждаемый приемник и анализируют методом ГЖХ. По разнице веса загруженной и извлеченной смеси определяют количество смол.

По данным газожидкостной хроматографии состав реакционной смеси, г:

аллен	- 3,64
2-метоксипропен	- 14,09
ацетон	- 0,40
метанол	- 2,91
диметилкетальацетон	- 0,41
с м о л а	- 0,90
вес перегнанной фракции	- 21,6

Конверсия по метанолу составляет 70,9%, селективность - 88,3%, выход по метоксипропену равен 62,6%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован методом ГЖХ и физикохимическими параметрами $T^{\circ}\text{C}_{\text{кип.}} = 37 - 39^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3738$; $d_4^{20} = 0,77 \text{ г/см}^3$, что соответствует литературным данным.

Пример 2

Способ получения 2-метоксипропена. Способ проводят как в примере 1, но берут 12,5 г МАФ. Состав реакционной смеси/г/:

МАФ	- 5,26 г
2-метоксипропен	- 11,16 г
ацетон	- 0,41 г
метанол	- 4,21 г
диметилкетальацетона	- 0,46 г
С м о л а	- 0,90 г
вес перегнанной фракции	- 21,6 г

Конверсия по метанолу составляет 57,9%, селективность 85,7%, выход по 2-метоксипропену равен 49,6%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере 1.

-4-

Пример 3

Получение 2-метоксипропена осуществляют нагреванием 10 г (0,312 м) метилового спирта, 12,5 г (0,312 м) метилацетилен и 1,7 г (0,03 м) КОН в качающемся автоклаве при 190°C в течение 2,5 часов при 41 ат. Затем реакционную массу извлекают из автоклава и разгоняют. По данным ГЖХ состав реакционной смеси следующий/г/:

метилацетилен	- 6,25
2-метоксипропен	- 8,91
ацетон	- 0,40
метанол	- 5,00
диметилкетальацетона	- 0,64
Смола	- 1,30
вес перегнанной фракции	- 21,20

Конверсия по метанолу составляет 50%, селективность - 79,2%, выход по 2-метоксипропену равен 39,6%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере I.

Пример 4

Получение 2-метоксипропена осуществляют нагреванием 10 г (0,312 м) метилового спирта, 12,5 г (0,312 м) МАФ и 1,7 г (0,03 м) КОН в качающемся автоклаве при 240°C в течение 2,5 часов и при давлении 62 атм. Затем реакционную массу извлекают из автоклава и разгоняют. По данным ГЖХ состав реакционной смеси следующий/г/:

МАФ	- 4,2 г
2-метоксипропен	- 12,7 г
ацетон	- 0,3 г
метанол	- 3,9 г
диметилкетальацетона	- 0,4 г
с м о л а	- 1,0 г
вес перегнанной фракции	- 21,5 г

Конверсия по метанолу составляет 61%, селективность - 88,2%, выход по 2-метоксипропену равен 53,8%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере I.

-5-

Пример 5

Способ получения 2-метоксипропена проводят как в примере 4, но берут 12,5 г аллена. Состав реакционной смеси/г/:

аллен	- 4,30
2-метоксипропен	- 13,7
ацетон	- 0,1
метанол	- 3,4
диметилкетальацетона	- 0,2
с м о л а	- 0,8
вес перегнанной фракции	- 21,7

Конверсия по метанолу составляет 66%, селективность - 92,6%, выход по 2-метоксипропену равен 53,8%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере I.

2-этоксипропен получают аналогично примеру I в течение 7 часов при температуре 210°C и давлении 24 атм с выходом 61,6%; $T^{\circ}\text{кип.} = 62^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1,3929$.

Пример 6 (сравнительный)

Получение 2-метоксипропена осуществляют нагреванием 10 г (0,312 м) метанола, 12,5 г (0,312 м) метилацетилен и 1,7 г (0,03 м) КОН в качающемся автоклаве при 190°C в течение 4 часов при давлении 41 ат. Затем реакционную массу извлекают из автоклава и разгоняют. По данным ГЖХ состав реакционной смеси следующий/г/:

метилацетилен	- 5,6
2-метоксипропен	- 10,8
ацетон	- 0,1
метанол	- 4,5
диметилкетальацетона	- 0,1
с м о л а	- 1,4
вес перегнанной фракции	- 21,1

Конверсия по метанолу составляет 55%, селективность - 87,1%, выход по 2-метоксипропену - 47,9%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере I.

Пример 7

Получение 2-метоксипропена проводят аналогично приме-

-6-

ру 6, но берут 12,5 г МАФ. Состав реакционной смеси/г/:

МАФ	-- 3,4
2-метоксипропен	-- 16,2
ацетон	-- 0,0
метанол	-- 2,8
диметилкетальацетона	-- 0,1
Смола	-- 0,9
вес перегнанной фракции	-- 21,6

Конверсия по метанолу составляет 72%, селективность -- 04,2%, выход по 2-метоксипропену равен 67,8%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере I.

Пример 8

Способ получения 2-метоксипропена осуществляют аналогично примеру 6, но используют 12,5 г аллена. Состав реакционной смеси/г/:

аллен	-- 0,2
2-метоксипропен	-- 20,98
ацетон	-- 0,1
метанол	-- 0,16
диметилкетальацетона	-- 0,1
Смола	-- 0,94
ве перегнанной фракции	-- 21,56

Конверсия по метанолу составляет 98,4%, селективность -- 94,9%, выход по 2-метоксипропену равен 93,4%.

Выделенный 2-метоксипропен идентифицирован как в примере I.

Примеры показывают, что максимальный выход в предлагаемом способе достигают при использовании 62,6% аллена и времени реакции 2,5, либо 93,4% аллена и времени реакции 4 ч, дальнейшее увеличение продолжительности процесса до 5,6 ч ведет к смолообразованию.

Использование смеси аллена с метилацетиленом обеспечивает достижение выхода 49,6% и 67,8% при тех же временах контакта.

Сравнительный пример иллюстрирует, что выходы в тех же условиях составляют только 39,6% и 47,9%.

-7-

Следует отметить, что в указанных условиях с алленом и смеси аллена с метилацетиленом процесс протекает наиболее селективно. При использовании метилацетилена селективность падает за счет смолообразования.

При более низких температурах процесс протекает менее эффективно, а увеличение выше 240°C приводит к падению выхода из-за снижения селективности.