

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

73725

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,5/09

Zgłoszono: 23.07.1971 (P. 149 664)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 41/10

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

CZYTELNIA

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975

Twórca wynalazku: Bogdan Burczyk

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania acetalu z alifatycznych aldehydów i ketonów oraz alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania acetalu z alifatycznych aldehydów i ketonów oraz alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych, a zwłaszcza dwualkoksyalcanów, 1,3-dioksolanów, 1,3-dioksanów i 1,3-dioksepanów.

Spośród dotychczas znanych sposobów otrzymywania acetalu największe znaczenie posiada najstarszy sposób, polegający na reakcji kondensacji aldehydów i ketonów z alkoholami jedno- i wielowodorotlenowymi. Reakcje te przebiegają w obecności odpowiednich katalizatorów, których zadaniem jest zwiększenie szybkości reakcji oraz wydajności produktów końcowych. Pozostałe parametry omawianych reakcji, a więc temperatura i czas, zależą od własności substratów wyjściowych oraz od zastosowanego katalizatora. Ponieważ w reakcji acetalizacji aldehydu lub ketonu alkoholem wydzielą się zawsze wody, a przy tym reakcja ma charakter reakcji równowagowej, więc też wydajność i szybkość reakcji zależą także od tego, czy i w jaki sposób usuwa się wodę ze środowiska reakcji.

Omawiane reakcje prowadzi się ogólnie w ten sposób, że miesza się ze sobą aldehyd, lub keton, i alkohol, zazwyczaj w stosunku wagowym równym odpowiednio 1 : 4–8, dodaje katalizatora w odpowiedniej ilości i pozostawia mieszaninę reakcyjną na przeciąg 1–2 dni w temperaturze pokojowej, lub też ogrzewa się mieszaninę przez kilka godzin na łaźni wodnej. W wielu przypadkach korzystniejszym okazuje się operowanie małymi ilościami katalizatora w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Po skończonej reakcji mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się najczęściej za pomocą stałych węglanów, jak Na_2CO_3 i K_2CO_3 , względnie ich wodnych roztworów, a także roztworu NaHCO_3 , NaOH i KOH . Jeśli neutralizację prowadzi się stałymi węglanami, wówczas po odfiltrowaniu osadu filtrat poddaje się bezpośrednio destylacji frakcyjnej celem wydzielenia odpowiedniego acetalu. Stosowanie wodnych roztworów czynników neutralizujących wymaga zazwyczaj przeprowadzenia ekstrakcji fazy wodnej, po czym ekstrakt suszy się i poddaje destylacji frakcyjnej. Wydajność acetalu waha się w szerokich granicach, przy czym niższe wydajności obserwuje się w przypadku syntezy acetalu o niższych ciężarach cząsteczkowych, ponieważ przy otrzymywaniu acetalu z aldehydów lub ketonów i alkoholi o łańcuchach węglowych krótszych niż C_4 nie usuwa się na ogół azeotropowo wody ze środowiska reakcji.

Katalizatorami w reakcjach acetalizacji są przede wszystkim kwasy mineralne, jak na przykład HCl , H_2SO_4 i H_3PO_4 , kwasy organiczne, jak na przykład kwas p-toluenosulfonowy, kontakt Twitchela, formy kwasowe

kationitów, a także niektóre sole metali, jak na przykład LiCl , CaCl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 , NaHSO_3 , bezwodny CuSO_4 , tlenki, jak na przykład P_2O_5 , jod itp. Ta duża różnorodność stosowanych katalizatorów związana jest z tym, że nie wszystkie one działają skutecznie w dowolnej reakcji acetalizacji, to jest nie pozwalają na osiągnięcie odpowiednio wysokiej wydajności acetalu, względnie na osiągnięcieżądanego produktu. Dotyczy to między innymi otrzymywania acetalu z nienasyconych aldehydów. Tak na przykład działając na aldehyd krotonowy 0,5% metanolem roztworem HCl uzyskuje się zamiast acetalu 1,1,3-trójetoksybutan jako główny produkt, a działając absolutnym etanolem wysyconym HCl , uzyskuje się acetal dwuetylowy aldehydu 3-chloromasłowego. Wspólną, mało korzystną cechą wymienionych katalizatorów jest ponadto fakt, że mimo ich stosowania czasy reakcji są stosunkowo bardzo długie. Tak więc dla otrzymania 1,3-dioksolanu należy prowadzić reakcję w ciągu 10 godzin w obecności H_2SO_4 , 16 godzin – w obecności HCl i 20 godzin w obecności kwasu p-toluenosulfonowego. Natomiast synteza acetalu dwu-n-butyłowego aldehydu masłowego w obecności HCl trwa 24 godzin, a synteza 2,2-dwumetylo-1,3-dioksolanu w obecności kwasu p-toluenosulfonowego trwa 30 godzin.

Celem wynalazku jest opracowanie syntezy acetalu na drodze kondensacji aldehydów i ketonów alifatycznych z alkoholami jedno- i wielowodorotlenowymi w obecności takiego katalizatora, który powoduje znaczne skrócenie czasu reakcji w porównaniu z dotychczas stosowanymi katalizatorami przy nie niższych wydajnościach produktów końcowych, a który ponadto byłby uniwersalny, to znaczy pozwalał zarówno na otrzymywanie acetalu z nasyconych, a także nienasyconych aldehydów i ketonów oraz nasyconych i nienasyconych alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych, jak i na jego stosowanie w dowolnych najbardziej korzystnych dla danego układu substratów parametrach reakcji, to jest temperatury i ciśnienia.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie w charakterze katalizatora reakcji acetalizacji dwutlenku siarki, użytego w postaci gazowej względnie w formie roztworu, na przykład w alkoholu lub glikolu.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku, to znaczne skrócenie czasu reakcji oraz możliwość uzyskania acetalu z nienasyconych aldehydów i ketonów bez naruszenia obecnych w nich wiązań podwójnych. Dalszą korzyścią jest uniwersalność katalizatora, wyrażająca się w możliwości jego stosowania w reakcjach acetalizacji przebiegających w dowolnych dla danego układu substratu temperaturach i ciśnieniach, a także łatwość przygotowania i wprowadzenia katalizatora do środowiska reakcji oraz łatwość jego usunięcia z produktów reakcji, ponieważ dwutlenek siarki nie wchodzi w reakcję chemiczną z substratami i otrzymanymi z nich produktami.

Na rysunkach przedstawiono za pomocą schematów przebieg reakcji prowadzonych sposobem według wynalazku. Schematy 1 i 2 przedstawiają reakcję powstawania dwualkoksyalkanów z aldehydów i ketonów oraz alkoholi I-, II- i III-rzędowych, schematy 3 i 4 przedstawiają reakcję powstawania 1,3-dioksolanów z aldehydów i ketonów oraz 1,2-glikoli, schematy 5 i 6 przedstawiają reakcję powstawania 1,3-dioksanów z aldehydów i ketonów oraz 1,3-glikoli, a schematy 7 i 8 przedstawiają reakcję powstawania 1,3-diokepanów z aldehydów i ketonów oraz 1,4-glikoli, gdzie R , R' , R'' , R''' , i R'''' stanowią atom wodoru lub nasycony względnie nienasycony rodnik węglowodorowy, a R_1 i R_2 stanowią nasycone względnie nienasycone rodniki węglowodorowe.

Przykład I. Synteza butylalu z paraformaldehydu i alkoholu n-butyłowego. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i bełkotkę dla doprowadzenia gazowego SO_2 wprowadza się 15 g (0,5 mola) paraformaldehydu i 148 g (2 mole) alkoholu n-butyłowego. Następnie uruchamia się mieszadło i mieszaninę ogrzewa do temperatury wrzenia, przepuszczając jednocześnie poprzez bełkotkę osuszony za pomocą stężonego kwasu siarkowego gazowy SO_2 w ilości 1-1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się w ciągu 5 godzin, po czym wyłącza się dopływ gazowego SO_2 , chłodzi mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej i przenosi ją do rozdzielacza zawierającego 200 ml 20-procentowego wodnego roztworu H_2O_2 z rozpuszczonym do stanu nasycenia K_2CO_3 . Po wytrząśnięciu i rozdzieleniu faz, warstwę organiczną suszy się bezwodnym K_2CO_3 , po czym odsącza się osad uzyskując surowy produkt, z którego na drodze destylacji frakcyjnej wydziela się z 40% wydajnością 32 g czystego acetalu o temperaturze wrzenia $179,5-181^\circ\text{C}$ i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4059$.

Przykład II. Synteza II-rzędowego butylalu z paraformaldehydu i II-rzędowego alkoholu butylowego. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w nasadkę do azeotropowego usuwania wody, mieszadło z zamknięciem rtęciowym, termometr i bełkotkę dla doprowadzenia gazowego SO_2 , wprowadza się 15 g (0,5 mola) paraformaldehydu i 148 g (2 mole) II-rzędowego alkoholu butylowego, po czym uruchamia się mieszadło i ogrzewa mieszaninę do wrzenia, co ma miejsce w temperaturze $98-100^\circ\text{C}$, przepuszczając jednocześnie osuszony gazowy SO_2 w ilości 1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się przez 5 godzin, to jest do momentu aż ustanie wydzielanie się wody, która oddestylowuje z mieszaniny reakcyjnej w formie azeotropu z II-rzędowym alkoholem butylowym. Po skończonej reakcji wyłącza się dopływ gazowego SO_2 i chłodzi mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej. Następnie zubożętnia się produkt reakcji stałym bezwodnym K_2CO_3 , po czym odsącza się osad, a przesącz

stanowiący zobojętnioną mieszaninę poreakcyjną poddaje się destylacji frakcyjnej, przy czym najpierw odbiera się nieprzereagowany alkohol, a następnie acetal. Na drodze destylacji frakcyjnej wydziela się z 50% wydajnością 41 g czystego acetalu o temperaturze wrzenia $160\text{--}161^\circ\text{C}$ i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4040$.

Przykład III. Synteza acetalu dwu-n-amyłowego aldehydu octowego. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i bełkotkę dla doprowadzenia gazowego SO_2 , wprowadza się 176 g (2 mole) alkoholu n-amyłowego i chłodzi się go za pomocą łaźni z solanką do temperatury 0°C . Następnie przy ciągłym mieszaniu alkohol wysyca się w ciągu 1 godziny osuszonym gazowym SO_2 w ilości 1,5 l. Po zakończeniu wysycania alkoholu, przy ciągłym mieszaniu zawartości kolby, wkrapla się 22 g (0,5 mola) aldehydu octowego z taką szybkością, aby temperatura w kolbie nie przekraczała 10°C . Po wkropleniu aldehydu zawartość kolby miesza się przez dalsze 8 godzin, utrzymując temperaturę 0°C , po czym wyłącza się mieszadło, a mieszaninę reakcyjną pozostawia się w kolbie na przeciąg 15 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym okresie czasu mieszaninę przerabia się jak w przykładzie I. Otrzymany acetal ma temperaturę wrzenia $224\text{--}225^\circ\text{C}$ i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,4174$.

Przykład IV. Synteza acetalu dwu-n-butyłowego aldehydu masłowego. W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w nasadkę do azeotropowego usuwania wody, mieszadło z zamknięciem rtęciowym, bełkotkę dla doprowadzenia gazowego SO_2 i termometr, umieszcza się 74 g (1 mol) alkoholu n-butyłowego i 100 ml benzenu, po czym mieszaninę ogrzewa się do wrzenia. Jeśli w butanolu znajduje się woda, oddestylowuje ona z benzenu w formie azeotropu. Kiedy ustanie wydzielanie się wody, do kolby wprowadza się 18 g (0,25 mola) aldehydu masłowego i przy ciągłym mieszaniu przez układ przepuszcza się osuszony gazowy SO_2 w ilości 1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się aż do ustania wydzielania się wody, co przy podanych ilościach substratów następuje po 8 godzinach. Następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym przerabia się ją jak w przykładzie II. Po oddestylowaniu benzenu i nadmiaru alkoholu uzyskuje się z 60% wydajnością 33,2 g czystego acetalu o temperaturze wrzenia 213°C i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4178$.

Przykład V. Synteza acetalu dwu-n-butyłowego aldehydu krotonowego. Do aparatury opisanej w przykładzie IV wprowadza się 148 g (2 mole) alkoholu n-butyłowego, 35 g (0,5 mola) aldehydu krotonowego i 125 ml benzenu, po czym reakcję prowadzi się jak w przykładzie IV. Gdy ustaje wydzielanie się wody ze środowiska reakcji, co przy podanych ilościach substratów następuje po 8 godzinach, mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, a następnie przerabia jak w przykładzie II. Po oddestylowaniu benzenu i nadmiaru alkoholu n-butyłowego uzyskuje się z 80% wydajnością 72,7 g acetalu o temperaturze wrzenia przy 1 mm Hg $68\text{--}70^\circ\text{C}$ i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4282$.

Przykład VI. Synteza 1,3-dioksolanu z paraformaldehydu i glikolu etylenowego. Do kolby okrągłodennej, wyposażonej jak w przykładzie IV, wprowadza się 30 g (1 mol) paraformaldehydu i 128 g (2 mole) glikolu etylenowego. Następnie zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia, co ma miejsce przy temperaturze około 110°C , wprowadzając jednocześnie osuszony gazowy SO_2 w ilości 1–1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się przy ciągłym przepływie SO_2 w temperaturze wrzenia, odbierając w sposób ciągły azeotrop acetal-woda, co powoduje powolny wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej w zakresie $110\text{--}165^\circ\text{C}$. Po około 4 godzinach ustaje wydzielanie się wody i reakcję przerywa się. Po ochłodzeniu mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się stałym bezwodnym K_2CO_3 , wskutek czego następuje rozdział cieczy na fazę górną acetalową i fazę dolną glikolową. Również odebrany azeotrop zobojętnia się stałym K_2CO_3 , a po rozdzieleniu faz, fazy acetalowe łączy się razem. Natomiast połączone fazy wodne ekstrahuje się eterem dwuetylowym, ekstrakt etylowy suszy bezwodnym Na_2SO_4 , po czym oddestylowuje się eter dwuetylowy, a pozostałość dołącza się do fazy acetalowej, w wyniku czego uzyskuje się w sumie 64 g surowego produktu zawierającego 98,4% 1,3-dioksolanu (na podstawie chromatografii cieczowo-gazowej). Wydzielone na drodze destylacji 1,3-dioksolan ma temperaturę wrzenia $73\text{--}74,5^\circ\text{C}$ i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,4020$.

Przykład VII. Synteza 2-butylo-1,3-dioksolanu z aldehydu n-walerianowego i glikolu etylenowego. Do kolby okrągłodennej, wyposażonej jak w przykładzie IV, wprowadza się 43 g (0,5 mola) aldehydu n-walerianowego i 64 g (1 mol) glikolu etylenowego. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia, co ma miejsce przy temperaturze około 120°C , przy jednoczesnym przepuszczaniu przez mieszaninę reakcyjną osuszonego gazowego SO_2 w ilości 1–1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia przy ciągłym odbieraniu azeotropu acetal-woda tak długo aż przestaje się wydzielać woda, co trwa około 3 godzin. W tym czasie temperatura mieszaniny w kolbie wzrasta do około 150°C . Po skończonej reakcji pozostałość w kolbie chłodzi się do temperatury pokojowej, a następnie przerabia się ją, podobnie jak i odebrany azeotrop, jak w przykładzie VI. Otrzymuje się 53 g surowego produktu o zawartości 94,7% 2-butylo-1,3-dioksolanu (na podstawie chromatografii

cieczowo-gazowej). Wydzielony na drodze destylacji czysty 2-butylo-1,3-dioksolan ma temperaturę wrzenia $152-154,3^{\circ}\text{C}$ i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,4208$.

Przykład VIII. Synteza 4-metylo-1,3-dioksolanu z paraformaldehydu i propandiolu-1,2. Do kolby okrągłodennej, wyposażonej jak w przykładzie IV, wprowadza się 30 g (1 mol) paraformaldehydu i 152 g (2 mole) propandiolu-1,2. Mieszaninę reakcyjną wysyca się 1,5 l osuszonego gazowego SO_2 w ciągu 1 godziny, a następnie wyłącza się dopływ SO_2 i mieszaninę ogrzewa do wrzenia, prowadząc reakcję we wrzeniu i przy ciągłym odbiorze azeotropu acetal-woda. Po całkowitym wydzieleniu się wody, co następuje po około 4 godzinach wrzenia mieszaniny, zawartość kolby chłodzi się, a następnie przerabia się pozostałość w kolbie, podobnie jak i odebrany azeotrop, jak w przykładzie VI. Otrzymuje się 83 g surowego produktu o zawartości 97,1% 4-metylo-1,3-dioksolanu (na podstawie chromatografii cieczowo-gazowej). Wydzielony na drodze destylacji czysty związek ma temperaturę wrzenia $84-85,5^{\circ}\text{C}$ i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,3990$.

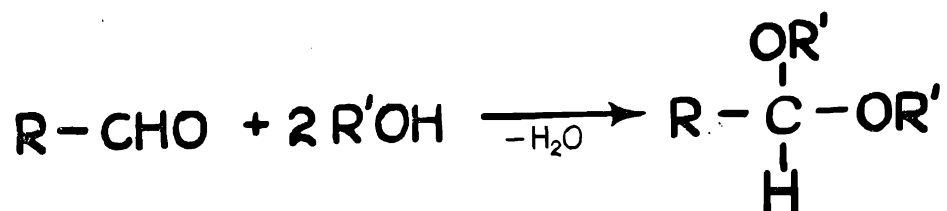
Przykład IX. Synteza 2,2-dwumetylo-1,3-dioksolanu z acetonu i glikolu etylenowego. Do kolby okrągłodennej, wyposażonej jak w przykładzie IV, wprowadza się 58 g (1 mol) acetonu, 128 g (1 mol) glikolu etylenowego i 200 ml benzenu. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia, co ma miejsce przy temperaturze około 68°C na początku reakcji, przy jednoczesnym przepuszczaniu przez mieszaninę osuszonego gazowego SO_2 w ilości 1-1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się przy ciągłym mieszaniu i ciągłym azeotropowym wydzieleniu wody przez około 15 godzin aż do momentu przestania wydzielania się wody. Następnie przerywa się przepuszczanie gazowego SO_2 i z mieszaniny oddestylowuje się prawie całą ilość zawartego w niej benzenu. Pozostałość w kolbie zobojętnia się bezwodnym K_2CO_3 . Produkt rozdziela się na dwie warstwy, a następnie zbiera się warstwę górną, zawierającą surowy acetal. Oddestylowany z mieszaniny reakcyjnej, jak i odebrany w formie azeotropu benzen łączy się razem, zobojętnia bezwodnym K_2CO_3 , filtruje i poddaje destylacji frakcyjnej celem wydzielenia niewielkich ilości acetalu, który pozostaje w kolbie. Pozostałość tę łączy się z surowym acetalem. Otrzymuje się 98 g surowego produktu, z którego na drodze destylacji wydziela się z 64% wydajnością 65 g 2,2-dwumetylo-1,3-dioksolanu o temperaturze wrzenia $87-91^{\circ}\text{C}$ i współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4003$.

Przykład X. Synteza 4-metylo-1,3-dioksanu z paraformaldehydu i butandiolu-1,3. Do kolby okrągłodennej, wyposażonej jak w przykładzie IV, wprowadza się 30 g (1 mol) paraformaldehydu i 180 g (2 mole) butandiolu-1,3. Zawartość kolby wysyca się osuszonym gazowym SO_2 , a jednocześnie ogrzewa się mieszaninę do wrzenia, co ma miejsce przy temperaturze około 100°C . Następnie wyłącza się dopływ gazowego SO_2 i prowadzi reakcję we wrzeniu przy ciągłym azeotropowym odbiorze wody. Po około 4 godzinach reakcja jest zakończona. Zawartość kolby chłodzi się do temperatury pokojowej i przerabia się ją, jak również odebrany z azeotropem benzen, jak w przykładzie IX. Otrzymuje się 96 g surowego produktu o zawartości 99% 4-metylo-1,3-dioksanu. Wydzielony na drodze destylacji dioksan ma temperaturę wrzenia $115-118^{\circ}\text{C}$ i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,4151$.

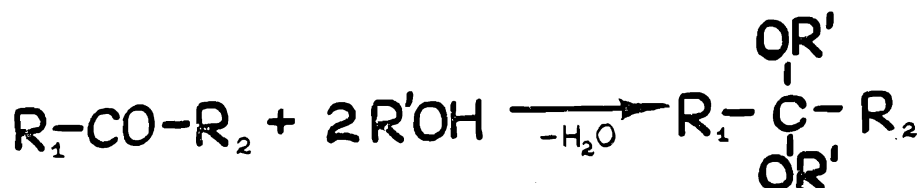
Przykład XI. Synteza 1,3-dioksepanu z paraformaldehydem i butandiolu-1,4. Do kolby okrągłodennej, wyposażonej jak w przykładzie IV, wprowadza się 30 g (1 mol) paraformaldehydu i 135 g (1,5 mola) butandiolu-1,4. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia przy ciągłym mieszaniu i przepuszczaniu osuszonego gazowego SO_2 z szybkością 1-1,5 l/godz. Reakcję prowadzi się w temperaturze wrzenia przy nieprzerwanym odbiorze azeotropu dioksepan-woda tak długo aż przestanie wydzielać się woda. Następnie oddestylowuje się z mieszaniny reakcyjnej surowy 1,3-dioksepan. Kiedy temperatura w kolbie osiągnie około 190°C , kończy się reakcję. Pozostałość w kolbie chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym neutralizuje się ją bezwodnym K_2CO_3 . Po rozdzieleniu warstw, fazę górną łączy się z surowym dioksepanem. Odebrany w trakcie reakcji azeotrop wysyca się bezwodnym K_2CO_3 , po czym rozdziela się warstwy, a warstwę górną łączy się z surowym dioksepanem. Uzyskuje się w sumie 91 g produktu zawierającego 98,3% 1,3-dioksepanu (na podstawie chromatografii cieczowo-gazowej).

Zastrzeżenie patentowe

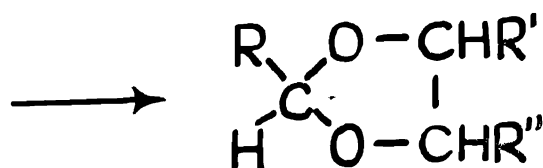
Sposób otrzymywania acetalu z alifatycznych aldehydów i ketonów oraz alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych, a zwłaszcza dwualkoksyalkanów, 1,3-dioksolanów, 1,3-dioksanów i 1,3-dioksepanów, na drodze kondensacji w obecności katalizatora, ewentualnie z udziałem czynników usuwających wodę ze środowiska reakcji, znamienny tym, że w charakterze katalizatora reakcji acetalizacji stosuje się dwutlenek siarki, użyty w postaci gazowej względnie w postaci roztworu, na przykład w alkoholu lub glikolu, po czym mieszaninę poreakcyjną i/lub odebrany w czasie reakcji produkt neutralizuje się i przerabia dalej znanymi sposobami rozdziału w celu wydzielenia głównego produktu reakcji, to jest odpowiedniego acetalu.



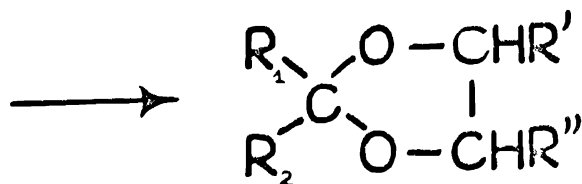
diethylat 1



diethylat 2



diethylat 3



diethylat 4

