



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 238 233 A1

4(51) C 07 D 317/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

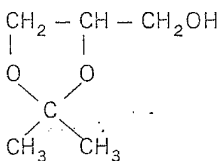
(21)	WP C 07 D / 277 246 0	(22)	11.06.85	(44)	13.08.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Büro für Schutzrechte und Neuererbewegung, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD
------	--

(72)	Kempe, Jochen, Dr. sc.; Kießling, Günter, Dipl.-Chem., DD
------	---

(54)	Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan
------	--

(57) 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan wird als Bestandteil



von Hautpflegemitteln, als Antioxydant für synthetische Schmierstoffe, als Synthesekomponente für Pharmaka, Insecticide, zweistufig polymerisierende Systeme u. a. vielseitig benötigt. Es ist das Ziel der Erfindung, die Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan mit möglichst geringem technischen, energetischen und ökonomischen Aufwand sowie unter weitgehender Vermeidung von Abprodukten vorzunehmen. Dazu ist die Herstellung in schneller Reaktion und unter Verwendung nur solcher Hilfsstoffe durchzuführen, die nicht regeneriert werden müssen oder leicht regeneriert werden können. Erfindungsgemäß werden Aceton und Glycerin in beliebigem jedoch mit 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan oder mit bereits reagierter Reaktionsmischung in einem solchen Verhältnis vermischt, das ein homogenes System gewährleistet, die homogene Mischung vorzugsweise bei 35–55°C über ein saures, fest-poröses Katalysatorbett aus einem sauren organischen Ionenaustauscher oder einem in die H-Form überführten Zeolith wenige Minuten geleitet und die Reaktionsmischung destillativ getrennt. Der Umsatz beträgt bei stöchiometrischem Einsatz von Aceton und Glycerin etwa 45%. Restaceton und Restglycerin können in den Prozeß zurückgeführt werden.

Erfindungsanspruch:

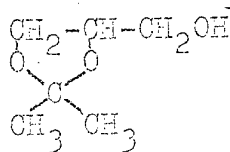
1. Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan durch Umsetzung von Glycerin und Aceton, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponenten in beliebigem Verhältnis jedoch mit reinem 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan oder mit bereits reagierter Reaktionsmischung in einem solchen Verhältnis vermischt werden, daß eine homogene oder fast homogene Mischung entsteht, bei einer Temperatur von 20°C oder darüber mit einem sauren, fest-porösen Katalysator in Kontakt gebracht und nach Entfernung des Katalysators die Reaktionsmischung durch Destillation getrennt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Aceton und Glycerin vorzugsweise im Molverhältnis 1:5 bis 5:1 verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion vorzugsweise bei einer Temperatur von 35–55°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß als fest-poröser Katalysator vorzugsweise ein saurer organischer Ionenaustauscher oder ein in die H-Form überführter Zeolith eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan, das als Bestandteil von Hautpflegemitteln, als Antioxydant für synthetische Schmierstoffe, als Synthesekomponente für Pharmaka, Insekticide, oberflächenaktive Stoffe, polymerisationsfähige Systeme u. a. vielseitige Verwendungsmöglichkeiten besitzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Umsetzung von Glycerin und Aceton ist der nahezu einzige wirtschaftlich sinnvolle Weg, um 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan



herzustellen.

Als Katalysatoren für die Reaktion werden eingesetzt:

Chlorwasserstoff (E. Fischer, E. Pfähler: Ber. dt. chem. Ges. 53 [1920] 1027; J. C. Irvine u. a.: J. chem. Soc./London/ 107 [1915] 343),

Toluensulfonsäure (M. S. Newman, M. Renoll: J. am. chem. Soc. 67 [1945] 1621),

Schwefelsäure (R. Aldo Macchi, T. Crespo: Rev. Argent. Gras. Aceites 9 [2] [1972] 9)

Sie lösen sich in der Reaktionsmischung und gehen nach Beendigung der Reaktion verloren.

Um möglichst hohe Umsätze zu erreichen, wird in vielen Fällen Wasser mit Hilfe von Natriumsulfat (s. E. Fischer, E. Pfähler; R. Aldo Macchi, T. Crespo) gebunden und Ausbeuten von 77–80% bezogen auf Glycerin erzielt. Das verbrauchte Trockenmittel ist Abprodukt der Umsetzung. Die Umsetzung beansprucht eine lange Zeitdauer (12 bis 18 h).

Für die Entfernung des Wassers wird weiterhin Destillation unter Wasserabscheidung mit Petroläther (s. M. S. Newman, M. Renoll) oder Chloroform (J. Chechniki, J. Gyganska, H. Grynberg: Poln. Pat. 63823 [1967]) eingesetzt. Auch diese Prozesse erfordern viel Zeit (43 h bei Petroläther), da große Mengen an Petroläther bzw. Chloroform destilliert werden müssen, um das Reaktionswasser einigermaßen vollständig abzuschleppen, ergeben jedoch Umsätze von über 90% bezogen auf das im Unterschuß vorgelegte Glycerin.

Die Nachteile der bekannten technischen Lösungen zur Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan aus Aceton und Glycerin bestehen darin, daß eine Gruppe der Verfahren nennenswerte Verbräuche an Hilfsstoffen (Katalysator, verwendete chemische Trockenmittel) und eine erhebliche Reaktionsdauer aufweisen, wobei die verbrauchten Hilfsstoffe als Abprodukte verloren gehen. Eine andere Gruppe von Verfahren erfordern erheblichen technischen und energetischen Aufwand für die langwierige destillative Entfernung des Wassers mit Hilfe von Schleppmitteln bei ebenfalls auftretendem Verlust des Katalysators.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan aus Glycerin und Aceton mit möglichst geringem technischem, energetischem und ökonomischem Aufwand bei gleichzeitiger Verminderung der Quellen für Abprodukte des Prozesses.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan aus Glycerin und Aceton bei geringer Reaktionsdauer herzustellen und gleichzeitig nur solche Hilfsstoffe einzusetzen, die leicht regeneriert werden können.

Es wurde gefunden, daß die Reaktion auch in heterogener Katalyse an sauren, fest-porösen Katalysatormaterialien abläuft. Es

wurde weiter gefunden, daß die Reaktion wesentlich schneller und bequemer abläuft, wenn Aceton und Glycerin mit 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan oder mit bereits reagierter Reaktionsmischung, die wesentliche Anteile an Zielprodukt enthält, in solchen Mengenverhältnissen vermischt wird, daß eine homogene oder nahezu homogene Mischung entsteht. In der Mischung stellt sich in Bruchteilen einer Minute bis zu wenigen Minuten je nach Reaktionstemperatur das Gleichgewicht der Reaktion nahezu vollständig ein.

Erfindungsgemäß werden Glycerin und Aceton, vorzugsweise mit geringem Wassergehalt, mit 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan oder bereits reagierter Mischung aus Aceton und Glycerin in Mengenverhältnissen vermischt, die eine homogene Mischung nahezu oder vollständig gewährleisten. Die Mischung wird mit einem sauren, fest-porösen Katalysator, vorzugsweise mit sauren organischen Ionenaustauschern oder mit in eine saure Form überführten Alumosilikaten, in Kontakt gebracht. Die Kontaktierung erfolgt bei einer Temperatur von 20°C oder darüber, vorzugsweise bei 35–55°C. Nach der Umsetzung bis nahezu zum Gleichgewicht wird der Katalysator mechanisch abgetrennt und aus der Reaktionsmischung verbliebenes Aceton und das Wasser abdestilliert. Das Restaceton wird durch Rektifikation oder durch Trocknung mit Hilfe von regenerierbarem Molsieb nahezu wasserfrei zurückgewonnen und kann im Prozeß wieder eingesetzt werden. 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan wird aus der verbleibenden Reaktionsmischung destillativ abgetrennt. Der Destillationsrückstand kann wieder als Glycerin im Prozeß eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1

Glycerin mit einem Wassergehalt kleiner 1% und Aceton werden mit Reaktionsmischung im Volumenverhältnis 1:1:3 miteinander vermischt und über ein Katalysatorbett aus saurem Ionenaustauscher (Wofatit OK 80, VEB Chemiekombinat Bitterfeld) bei 40–50°C mit einer Verweildauer von etwa 2 Minuten geleitet. Die Reaktionsmischung, in der Glycerin und Aceton zu etwa 45% umgesetzt sind, wird so geteilt, daß zwei Volumenteile zur weiteren Aufarbeitung gelangen und drei Volumenteile für die Herstellung von Eingangsmischung zurückgeführt werden. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation. Zuerst wird durch Rektifikation Aceton, wasserarm, abgetrennt. In einer Zwischenfraktion wird Wasser zusammen mit Restaceton abgenommen. Die weitere Destillation im Vakuum ergibt 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan in reiner Form. Der Destillationsrückstand wird ebenso wie das Aceton in den Prozeß zurückgeführt. Nach mehrmaligem Durchlauf wird der Destillationsrückstand zur Entfernung sich anreichernder Nebenprodukte evtl. nach Umsetzung mit einem höheren Verhältnis von Aceton zu Glycerin ausgeschleust.

Beispiel 2

Glycerin mit einem Wassergehalt kleiner 1% und Aceton werden mit 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan im Volumenverhältnis 1:5:3 vermischt und über ein Katalysatorbett aus saurem Ionenaustauscher bei 40–50°C mit einer Verweildauer von etwa zwei Minuten geleitet. Aus der Reaktionsmischung, in der Glycerin zu etwa 55% umgesetzt ist, wird destillativ zuerst Aceton mit Wasser gemeinsam abgetrieben, wobei die Dämpfe über eine Molsiebsäule aus Molsieb A3 zur Entfernung des Wassers geleitet werden. Das kondensierte Aceton kann wieder im Prozeß eingesetzt werden. Anschließend erfolgt im Vakuum die destillative Abtrennung des 2,2-Dimethyl-4-methylol-1,3-dioxolan in nahezu reiner Form. Der Destillationsrückstand wird wieder im Prozeß als Glycerin eingesetzt.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß

- die Reaktion schnell bis zum Gleichgewicht abläuft und damit hohe Durchsätze möglich sind,
- keine Hilfsstoffe (Katalysator und Trockenmittel) verbraucht werden und somit Materialkosten ersparen sowie nicht zu kostenerhöhenden Abprodukten des Verfahrens beitragen können,
- zur destillativen Abtrennung des Reaktionswassers vergleichsweise sehr geringe Mengen eines leichtsiedenden Bestandteils der Reaktionsmischung (Aceton) abdestilliert werden müssen, verbunden mit geringem energetischem und ökonomischem Aufwand für die Destillationen,
- nicht umgesetzte Anteile an Aceton und Glycerin in den Prozeß wieder eingesetzt werden können und damit hohe Gesamtumsätze (über 90%) erzielt werden.