



1 1 2

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención por 20 años,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
 β -ALCOXIALDEHIDOS",

a nombre de:

D e u t s c h e G o l d - u n d
S i l b e r - S c h e i d e a n s t a l t
v o r m a l s R o e s s l e r, residente
en Frankfurt a.M. (Alemania).

=====

El objeto del presente invento es un procedimiento para la obtención de los β -alcoxialdehidos hasta hoy imposibles, o sólo con gran dificultad, de obtener, en especial del β -alcoxi-propionaldehido. Según el invento, los aldehidos insaturados para este objeto se hacen reaccionar con alcoholes, en presencia de
5 medios de reacción ácida, empleando al mismo tiempo agua.

Es sabido que, al actuar los alcoholes sobre aldehidos no saturados, reaccionan tres moléculas de alcohol formando los correspondientes β -alcoxi-dialquil-acetales. En el método conocido,
10 esta reacción se verifica con extraordinaria lentitud.

El presente procedimiento se realiza preparando primeramente, del modo conocido, acetales con aldehidos no saturados y alcohol, con empleo de catalizadores ácidos y tratando luego los acetales con ácidos acuosos, dado el caso después de aislarlos de
15 antemano. Entonces se realiza una separación de los grupos alquilo, enlazados a modo de acetales, mientras que queda enlazado el alcohol unido al enlace doble.

Otro método muy bueno de realizar el presente invento consiste en que se hacen actuar alcoholes sobre aldehidos no saturados, directamente en presencia de agua, utilizando, al mismo
20 tiempo, catalizadores aceleradores ácidos, por consiguiente, por ejemplo, en presencia de ácido diluido. En estas condiciones, se



logra, en una sola fase de reacción, unir los grupos alquilo al enlace doble, mientras que los grupos aldehidos, quedan prácticamente
25 esencialmente intactos.

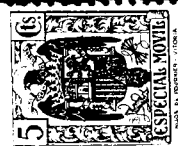
Como aldehidos no saturados, en sentido del presente invento, se utilizan por ejemplo:

La acroleina, la α -metilacroleina del aldehido crotónico, el cinamo-maleinadialdehido, etcétera.

30 Como radicales alcohólicos que se han de enlazar, se pres-
tan en especial los alcoholes inferiores de la serie grasa, como el metílico o el etílico, aunque también se pueden emplear otros alcoholes análogos como el butílico, el hexílico. Como catalizador
35 acelerador de reacción ácida, se pueden emplear: HCl, ácido sul-
fúrico, disulfato de sodio, cloruro de cinc, ácido acético clorado,
ácido benzol-sulfónico y similares.

Cuando, siguiendo el indicado método general de trabajo, se mezcla la acroleina con el alcohol etílico, en presencia de ácido
40 sulfúrico, y el dietilacetal del aldehido β -alcoxipropiónico, pri-
meramente obtenido y que apenas es miscible con agua, se trata con
ácido sulfúrico de 5%, aproximadamente, y esto preferentemente a la
temperatura ordinaria, después de unos 20 minutos, se realiza una
mezcla completa de los dos líquidos, señal de haberse verificado
45 la separación de los grupos alquilo, unidos a modo de acetal. Na-
turalmente que, a veces, podrá ser conveniente prolongar más este
tratamiento hidrolítico.

De esta mezcla de reacción, así obtenida, puede obtenerse el
 β -alquilpropionaldehido libre, por fraccionamiento, dado el caso
al vacío o por destilación aceotrópica, empleando simultáneamente
50 esterres, hidrocarburos, etcétera, después de haber neutralizado
de antemano cuidadosamente la disolución. Se procede de modo que
la porción principal del ácido se sature con bases enérgicas, por
ejemplo NaOH, mezclando bien íntimamente, y el resto se neutralice
con sustancias de tope, como el acetato sódico. Además, la mezcla de
55 reacción puede trabajarse precipitando con cloruro sódico, sulfato
sódico, cloruro cálcico o similares, o extrayéndola con esterres,



éteres y similares, o bien por enfriamiento profundo. Los indicados métodos de trabajo pueden emplearse individualmente o en combinación.

60 EJEMPLOS.

1.- A una mezcla de 300 gr. de alcohol absoluto con 15 gr. de ácido clorhídrico al 37%, se hace llegar en el decurso de hora y media, manteniendo una temperatura de 20° y mezclando bien el líquido, una mezcla de 200 gr. de acroleína al 94% con 50 gr. de alcohol absoluto. Después de cinco horas, la transformación, o sea el tanto por ciento de alcohol unido al doble enlace, es del 94% del teórico, como puede comprobarse por titulación bromométrica. Enfriando bien, para neutralizar el ácido clorhídrico, se agregan, primero, a la mezcla de reacción, 19 cm³ de lejía de sosa cáustica al 25%, debiendo cuidar de incorporar la lejía poco a poco y de agitar bien el líquido. Este queda todavía luego ácido. Se agrega una disolución de 3 gr. de acetato sódico seco en 10 cm³ de agua, se sigue agitando bien todavía una hora, se decanta de la sal separada y se rectifica. Se destila en una columna de eficacia buena a presión paulatinamente descendente, recogiendo primeramente el alcohol a 100 mm., el etoxipropionaldehído a 40 mm. y el acetal a 10 mm. de presión. El proceso de la rectificación es el siguiente:

1.	100 mm.	35°	220 gr. con 178 gr. etanol
			4 gr. acroleína.
			38 gr. H ₂ O
			<hr/>
			220 gr.
2.	40 mm.	56°	41 gr. etoxialdehído.
3.	10 mm.	70°	193 gr. etoxiacetal.
4.	residuo		9 gr.
85	5. agua separada		<hr/>
			16 gr.
			479 gr.

Rendimiento:
 71 gr. etaldehído = 71 gr. acetal.
 + 193 gr. "
 264 gr.

90 Rendimiento: 95,0% del teórico.



De la cantidad del aldehído y del acetal obtenido, se deduce un rendimiento del 95% del teórico. El alcohol con acroleína puede emplearse, bien en la forma presente o, dado el caso, después de eliminar el agua para una nueva operación.

100 gr. del acetal puro se agitan bien a 20° con 200 gr. de ácido clorhídrico acuoso al 5%. Después de dos minutos, se disuelven bien los líquidos, al principio no mezclados; después de 45 minutos, la transformación, o sea el tanto por ciento del producto de saponificación que se ha de obtener, puede determinarse en 74% por titulación con sulfato de hidroxilamina. Después de hora y media, la transformación llega al 92%. Se neutraliza agregando 36 cm³ de lejía de sosa cáustica al 25% y también 5 gr. de acetato sódico anhidro, cuidando de que la mezcla sea bien íntima. De la disolución clara y homogénea, se separan, por destilación a una presión de 100 mm., 56 gr. que contienen 50 gr. de alcohol etílico junto con 1,5 gr. de acroleína y 4,5 gr. de agua. El residuo de 243 gr. se somete, en el aparato correspondiente, a la extracción con éter. Después de un tiempo relativamente breve, se encuentra todo el aldehído en el éter.

El extracto se seca con sulfato de sodio, y, del modo conocido, se priva del éter. Resultan 47 gr. de etoxipropionaldehído que, teniendo en cuenta la cantidad de 1,5 gr. de acroleína, nuevamente utilizable, y la cantidad de 7 gr. de acetal, nuevamente recuperado, corresponden a un rendimiento del 94% del teórico. El punto de ebullición del aldehído hasta ahora no descrito es de 134° con 760 mm., y de 66° con 40 mm.

2.- Como en el ejemplo 1, a una mezcla de 300 gr. de alcohol etílico con 15 gr. de ácido clorhídrico al 37% se incorpora, en el curso de dos horas, a temperaturas de 10-20°, una mezcla de 100 gr. de acroleína de 94% con 50 gr. de alcohol etílico. Se sigue agitando esta mezcla otras tres horas a 20°, y, luego, se trata con 400 gr. de ácido clorhídrico al 5%. La capa de acetal, al principio separada, desaparece después de dos minutos. Transcurridas dos horas, se agregan 85 cm³ de lejía de sosa cáustica al 25%, e,



inmediatamente, 6 gr. de acetato sódico anhidro. El exceso de alcohol se separa, por destilación, en una columna rectificadora a una presión de 100 mm., y se extrae el residuo de la destilación. Después de expulsar el medio extractor, se obtiene etoxipropionaldehido y su acetal en la relación molecular de próximamente 4:1, con un
130 rendimiento total, en aldehido y acetal, de 90 a 93% del teórico, referido a la acroleina. El acetal se puede saponificar en aldehido, según el ejemplo 1, con ácido clorhídrico acuoso, o agregarse a una nueva carga.

135 3.- 100 gr. de acroleina de 94% se tratan con una mezcla de 200 gr. de alcohol etílico y otros 200 gr. de ácido clorhídrico al 5%, manteniendo una temperatura de 20°. Después de 24 horas, desaparece el 95% del enlace doble, lo que puede determinarse fácilmente por bromometría, mientras que se origina 79% de aldehidoetoxipropiónico
140 junto con 18% de etoxipropionacetal. En este momento, se neutraliza con 34 cm³ de lejía de sosa cáustica al 25% y 3 gr. de acetato de sodio anhidro. El exceso de alcohol se separa, por destilación en una columna rectificadora buena, a una presión de 100 mm. y a temperaturas de 35-36°, y el residuo se somete a la extracción. Los
145 productos de la reacción se incorporan facilísimamente al medio extractor, bien sea el éter dietílico, el acetato de etilo u otro similar. Después que del modo conocido se ha eliminado el medio extractor, quedan principalmente etoxipropionaldehido y su acetal, junto con pequeñas cantidades de aldehido hidracrílico y su acetal,
150 que pueden separarse fácilmente por rectificación. El aldehido etoxipropiónico y su acetal se encuentran, también aquí, en la relación molecular de 4:1, y se forman con un rendimiento del 85-90% del teórico, referido a la acroleina. El acetal puede, también aquí, separadamente saponificarse según el ejemplo 1 ó agregarse a una
155 nueva operación.

=====: N O T A :=====:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la obtención de β -alcoxialdehidos,



160 caracterizado por que se hacen reaccionar, con alcoholes, aldehidos
no saturados, en presencia de sustancias de acción ácida, empleando
simultáneamente agua.

165 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,
caracterizado por que se hacen reaccionar aldehidos no saturados
y alcoholes, en presencia de ácidos, preferentemente a la tempera-
tura del local, y los alcoxiacetales formados se tratan con agua
en presencia de pequeñas cantidades de ácido enérgico.

Esta patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE β -ALCOXIALDEHIDOS", como queda descrito en la presente Memoria
y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 17 de Mayo de 1939.
Año de la Victoria.

José Sancho
José Sancho