



H/V.

187832

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

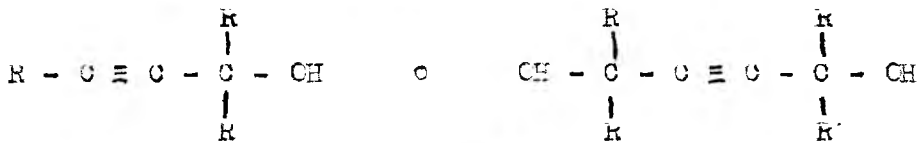
187832

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una patente de invención por vein-
te años en España, por: " Procedimiento para la obtención de alcoho-
les acetilénicos ", a favor de la S.A. LOHEA Elektrizitätswerke und
Chemische Fabriken, Akt.-Ges., residente en Gampel y Basel (Suiza)
Aeschenvorstadt, 72.-

=====

El presente invento se refiere a la obtención de alcoholes ace-
tilénicos de las fórmulas generales:



5

en que cada R represente un hidrógeno, un radical alquílico, aríli-
co o aralquílico. Es conocido el método de obtener alcoholes aceti-
lénicos por condensación de 1-alquinos, especialmente acetileno,
con aldehidos o cetonas en presencia de hidróxido potásico como

10

catalizador y disolventes indiferentes, como por ejemplo éter, ben-

187832

3.-



suspensión.

Una característica del presente invento se halla en que la condensación de l-alquinos, por ejemplo acetileno, con aldehidos o cetonas en presencia de hidróxido potásico como catalizador y de disolventes, consigue se realice en forma esencialmente más favorable cuando, como catalizador, se emplea hidróxido potásico con un contenido de agua inferior al 15 %, el cual se obtiene por el hecho de que hidróxido potásico sólido hidratado o disolución concentrada de dicho hidróxido en un disolvente inerte, se calienta a una temperatura superior a 110° C y se trata con carburo de calcio este líquido inerte y caliente, que contiene KOH en suspensión.

Por consiguiente, el presente invento consiste ante todo en la obtención de un catalizador KOH pobre en agua con menos de 15 % de contenido en agua, partiendo de KOH de por lo menos al 75 % y con preferencia al 85 %. El hidróxido potásico, que puede emplearse en forma de una disolución concentrada o en otra cualquier forma sólida, puede mezclarse con cualquier líquido inerte para el KOH, de punto de ebullición elevado, por ejemplo con un hidrocarburo de elevado punto de ebullición, por ejemplo destilados de petróleo (con un punto mínimo de ebullición de 110° C, aunque preferentemente deberá ser más elevado) y luego, agitando energicamente se calentará a 110° C y más, preferentemente, si el líquido lo permite, a 160 - 190° C. En las proximidades de 110 - 120° C se podrá observar que el KOH presenta tendencia a disolverse en su agua de hidratación, por lo cual pasa al estado líquido; gracias a la energética agitación la masa fluida de KOH se distribuye finamente en el líquido inerte. Ahora bien, se ha descubierto que cuando a este líquido inerte, que contiene KOH finamente disperso, se agrega poco a poco carburo cálcico pulverizado, el KOH puede deshidratarse completamente o prácticamente por completo, de suerte que entonces se consigue calentar a 190° C el líquido leñoso. Si se quiere preparar un KOH anhidro, en-

187832

4.-



tonces el carburo cálcico se empleará en exceso, por ejemplo de 10 %. Se produce hidróxido cálcico y KOH deshidratado con desprendimiento de acetileno. La reacción puede realizarse a 190° C o también a temperaturas más bajas, a las que el KOH puede todavía dispersarse finamente, y luego se eleva la temperatura sucesivamente hasta 190° C. La reacción se continuará hasta que ya no se desprenda acetileno. Esta transformación, puede, si se quiere, realizarse también a presión reducida o aumentada. Luego, para separar la mezcla sólida de hidróxido potásico y KOH, se filtra el líquido y se lava la torta de filtración, dado el caso con pequeñas cantidades de un disolvente inerte.

Es de importancia adoptar todas las medidas de precaución para que no se pongan en contacto con la torta de filtración el aire o gases que contengan humedad o anhídrido carbónico.

Si se parte de una disolución acuosa de KOH con contenido de agua superior al 25 %, entonces, para continuar la deshidratación del hidróxido potásico, se podrá eliminar el agua primero por los métodos usuales, mediante un medio inerte, por ejemplo mediante destilación azeótropa. A unos 110° C no se pone prácticamente en libertad más agua. Entonces el KOH posee un contenido de agua de unos 15 %. El KOH así obtenido se deshidrata luego como antes se ha explicado, con carburo cálcico en un disolvente inerte a temperatura más alta.

La mezcla de hidróxido cálcico y KOH así obtenida puede ahora emplearse para la obtención de alcoholes acetilénicos siguiendo el procedimiento que más abajo se describe.

El siguiente ejemplo describe una aplicación especial del presente método general para la obtención de dimetilhexindiol (2,5-dimetil-2,5-diolhexin-3) sin que en ningún caso pueda este ejemplo considerarse como limitativo.

187832

5.-



Síntesis de dimetilhexindiol

500 cm³ de queroseno (punto de ebullición 195° C) o a otro hidrocarburo inerte análogo se agregan 198 g de KOH al 85 % (3 mol de KOH al 100 %) en un recipiente provisto de agitador, refrigerante de reflujo y termómetro. La mezcla se calienta a 180-190° C, agitando enérgicamente. Durante el espacio de una hora se agregan luego 75 g de un carburo cálcico al 80 % (exceso de 10 %) y esto en tales porciones parciales como lo permita el desprendimiento de gases. El acetileno entonces desarrollado puede recogerse en un gasómetro y emplearse para la siguiente síntesis. Después que se ha incorporado completamente el carburo de calcio, se mantiene la temperatura durante otra hora a 180-190° C agitando constantemente. La mezcla se enfría luego y se recoge sobre un filtro de cristal. La torta de filtración se lava tres veces con 200 cm³ de éter de petróleo evitando la entrada de aire húmedo o anhídrido carbónico. El éter de petróleo se elimina completamente de la torta en un desecador al vacío. El catalizador seco se introduce luego en un recipiente de ancho cuello y se forma una masa lodosa con 400 cm³ de metilal seco (dimetilformal), que está exento de metanol. La fina dispersión del KOH en metilal no va acompañada de aumento de temperatura, o solo de pequeño aumento. Luego el recipiente se cierra con un tapón de cristal, en cuyo vago un tubo para introducción de gas, un agitador, un termómetro, un embudo de carga y un tubo para salida de gases. Agitando y enriando se satura de acetileno el lodo o suspensión. La temperatura se deja subir 13-15° C y luego se agrega rápidamente por el embudo de carga 57 g de acetona seca (0,98 mol). Después de 15 minutos la masa comienza a espesarse y después de 35 minutos se transforma en una pasta con fuerte desprendimiento de calor, de manera que se debe enfriar enérgicamente para mantener la temperatura a 13-15° C. La mezcla de reacción se mantiene a esta

187832

6.-



temperatura durante otras 2 horas, luego se enfría a 0° C y para la hidrolización se trata con 300 g de hielo. La disolución de metilal que contiene al producto de reacción, se separa del lodo que se compone de una suspensión del producto sólido de la reacción en una disolución acuosa de KCH y la suspensión o lodo se lava cuidadosamente con metilal. Este metilal reunido con las disoluciones de lavado, se lava 3 veces con una disolución saturada de cloruro sódico y el disolvente se separa por destilación en una columna fraccionadora. La reacción que surge después del metilal, se compone de 17 g de metilbutinol. El metilbutinol así recogido puede aislarse o introducirse en otro recipiente de reacción y emplearse para la obtención de dimetilhexindiol incorporando la correspondiente cantidad de acetona y acetileno. El residuo aislado del lodo originado constituido por dimetilhexindiol cristalizado es de 54 g (correspondiendo a 44 g de acetona). La cantidad antes indicada de metilbutinol corresponde a 12 g de acetona. Los productos finales obtenidos corresponden por consiguiente en conjunto a 56 g de acetona, lo que corresponde a un rendimiento de 98 %. La disolución acuosa de KCH obtenida se emplea luego para una nueva preparación, poniéndola a 85° mediante destilación azeótropa y tratándola luego después como al principio se ha explicado.

De forma análoga pueden emplearse también otros acetileno- γ -glicoles, que se comprendan en las fórmulas generales al principio señaladas.

Por el método explicado se logran las siguientes ventajas:

1.) Se logra eliminar prácticamente por completo el agua de las disoluciones de KCH y obtener de este modo una base de concentración máxima.

2.) En la condensación se obtiene un KCH finamente disperso con una repartición óptima en el medio de reacción o disolvente, sin tener que calentar a este objeto el catalizador con el medio de reacción.

187832

7.-



3.) Se puede emplear el catalizador en combinación con acetales o acetales u otros poliéteres, sin sufrir pérdidas de estos disolventes, como los que generalmente se originan con KOH hidratado.

4.) El procedimiento permite realizarse en la práctica con facilidad.

5.) Se obtienen elevados rendimientos.

H. C. T. A.-
=====

El presente método de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

10 1.- Procedimiento para la obtención de hidróxido potásico con un contenido de agua inferior al 15 %, caracterizado porque hidróxido potásico sólido hidratado o disolución concentrada de dicho hidróxido en un disolvente inerte, se calienta a una temperatura superior a 110° C y se trata con carburo cálcico este líquido inerte y caliente, que contiene KOH en suspensión.

15 2.- Procedimiento para la obtención de alcoholes acetilénicos por condensación de 1-alcinos, especialmente acetileno, con aldehídos o cetonas en presencia de hidróxido potásico como catalizador y de disolventes, caracterizado porque como catalizador se emplea un KOH con menos de 15 % de agua, el cual se obtiene por el hecho de que hidróxido potásico sólido hidratado o disolución concentrada de dicho hidróxido en un disolvente inerte, se calienta a una temperatura superior a 110° C y se trata con carburo cálcico este líquido inerte y caliente, que contiene KOH en suspensión.

20 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque para obtener un catalizador KOH con un contenido de agua inferior al 15 %, se calienta, agitando energicamente, una disolución concentrada de KOH al 75 % por lo menos, con un disolvente inerte con relación al hidróxido potásico y que posee un punto de ebullición superior a 110° C; con preferencia de unos 190° C;

30

187832

8.-



1910

porque la mezcla se calienta a la temperatura máxima permisible de ebullición del disolvente, y esto durante esta primera fase de reacción o durante la subsiguiente operación; porque luego la mezcla caliente, con objeto de deshidratar más el KOH, se trata con carburo calórico pulverizado agitando muy enérgicamente, incorporando el carburo en tres cantidades parciales que el acetileno pueda desprenderse fácilmente; porque luego la mezcla o suspensión lodosa se enfría y se separa por filtración la mezcla sólida de hidróxido cálcico y KOH y la torta o pella de filtración se lava con un disolvente inerte y luego se priva de este último, y porque, finalmente, la torta de filtración así obtenida se suspende en disolventes y en ellos se realiza la reacción de condensación entre el 1-alquino y el aldehído o cetona, después de lo cual el producto de reacción se somete a un proceso de hidrólisis y después se aísla el alcohol acetilénico.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque como disolvente para la reacción de condensación se emplean combinaciones del grupo de los éteres, poliéteres, acetales y estales.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque como disolvente para la reacción de condensación se emplean combinaciones del grupo de los monoalcoholes, polialcoholes, de los alcoholes estéricos y sus derivados.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 2, caracterizado porque como disolvente para la reacción de condensación se emplean combinaciones del grupo de los bencenos, toluenos y xiloles.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como disolvente inerte para el tratamiento del KOH con carburo cálcico se emplean fracciones de hidrocarburos de elevado punto de ebullición.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2,

187832

9.-



caracterizado porque el acetileno que queda libre al tratar el KOH con carburo cálcico, se emplea para la inmediata reacción de condensación.

5 9.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la mezcla de KOH con disolvente inerte se trata con un exceso de carburo cálcico, por ejemplo un exceso de 10 % en relación a la cantidad teórica que se necesita para la deshidratación completa del KOH.

10 10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque se parte de disoluciones de KOH fuertemente hidratadas, por ejemplo de las que se obtienen al final del proceso de condensación, se deshidrata esta disolución por destilación azeótropa hasta un contenido de agua de 15-25 % y luego se sigue empleando para la preparación del catalizador pobre en agua.

15 11.- Procedimiento para la obtención del alcoholes acetilénicos. según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Abril de 1949.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL