

357862

P-39.264

Kie.GW 1341 Sp.

Memoria descriptiva

25 SEP. 1939



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG.

entidad / ~~alemanidad~~ alemana

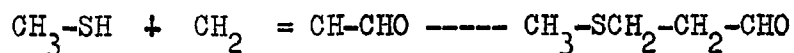
con domicilio en Wuppertal-Elberfeld, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE BETA-METILMERCAP-
TOPROPIONALDEHIDO" /Clase Internacional C07c/



El invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de beta-metilmercaptopropionaldehído a partir de acroleína y metilmercaptano, en presencia de un catalizador.

5 El beta-metilmercaptopropionaldehído se prepara, en general, por adición de metilmercaptano a acroleína de acuerdo con la siguiente ecuación reacción:



15 En ausencia de catalizadores se alcanzan en esta reacción, a temperatura ambiente y presión normal, sin embargo, solamente rendimientos del 24% (véase la Patente de EE.UU 2.584.496, ejemplo 1). Aumentando la presión y la temperatura, ciertamente, pueden mejorarse los rendimientos, pero se favorece entonces al mismo tiempo la formación de productos secundarios indeseados.

20 Se han dado a conocer toda una serie de procedimientos en los cuales se lleva a cabo la reacción de metilmercaptano con acroleína en presencia de catalizadores. Así el rendimiento en beta-metilmercaptopropionaldehído puede aumentarse a 31% si la adición del mercaptano al aldehído no saturado se lleva a cabo en presencia de metilato sódico (véase J.Amer. Chem.Soc. 69 2328-35 (1947)).

25 Se sabe también emplear metilmercaptida de mercurio o acetato de cobre en calidad de catalizador, obteniéndose rendimientos de 68 a 90%, respectivamente (véase la Patente de EE.UU 2.584.496, ejemplos 2 y 3). Se conoce

25 SEP



5 asimismo el empleo de compuestos como metilmercaptida de cobalto o acetato de cobalto en calidad de catalizadores, pudiendo entonces conseguirse rendimientos de hasta 95% aproximadamente. No obstante, estos catalizadores tienen el inconveniente de que, al mismo tiempo y como compuestos que contienen metal, aceleran la auto-oxidación de la acroleína así como del beta-metilmercaptopropionaldehído que se produce. Como siempre son arrastradas trazas del catalizador en el beta-metilmercaptopropionaldehído purificado
10 éste, a fin de evitar una auto-oxidación, debe trabajarse con la mayor rapidez posible.

Se han dado también a conocer catalizadores exentos metal, como piridina, piperidina, trietilamina (Patente frances No. 976.673) o peróxidos, por ejemplo, peróxido
15 de dibenzoílo (Pat. de EE.UU No. 2.527.677). Gracias a tales catalizadores se favorece, sin embargo, simultáneamente la polimerización de la acroleína. Así, por ejemplo, al emplear piridina, se producen masas viscosas que perjudican la realización del procedimiento y, en especial, conducen
20 a grandísimas dificultades si se trabaja de modo continuo.

Se ha descubierto ahora que puede fabricarse - beta-metilmercaptopropionaldehído por la reacción de metilmercaptano con acroleína en presencia de catalizadores, de una manera particularmente ventajosa, si, como catalizador, se hace uso de compuestos de la fórmula general
25 $R_3X Y$, donde X significa un elemento de 5º Grupo principal del Sistema Periódico, con excepción del nitrógeno, e Y significa oxígeno o azufre y R es una radical monovalente, alifático, cicloalifático o aromático.

30 En el compuesto $R_3 XY$, los tres radicales de



258

hidrocarburo pueden ser iguales o diferentes. Se prefieren compuestos, para ser empleados como catalizadores, en los cuales R signifique un radical de hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono.

5 Se emplean preferiblemente óxido de trifenilfosfina y sulfuro de trifenilfosfina. Como ulteriores compuestos de acción catalítica citaremos, a modo de ejemplo, oxido de tri-n-butilfosfina, óxido de triciclohexilfosfina
10 óxido de difenilmetilfosfina, óxido de dietilfenilfosfina, óxido de p-tolildifenilfosfina, así como los sulfuros -
15 correspondientes. También son catalizadores muy eficaces, por ejemplo, los correspondientes compuestos de arsénico o antimonio.

 La acción del catalizador se hace ya perceptible
15 con cantidades muy pequeñas, de aproximadamente 0,01% en peso. Bastan ya adiciones de aproximadamente 0,05% en peso del catalizador, referidas a la acroleína, para conseguir rendimientos satisfactorios de 90% y más. Aumentando la concentración del catalizador pueden aumentarse todavía
20 los rendimientos. Sin embargo, no es conveniente emplear más del 10% en peso de catalizador ya que, con concentraciones demasiado elevadas del catalizador, el rendimiento puede volver a descender. Preferiblemente se emplea 0,1 a 5% en peso del catalizador. Los catalizadores pueden
25 utilizarse solos o en mezcla.

 La reacción de metilmercaptanos con acroleína puede tener lugar dentro de un margen de temperaturas relativamente amplio. Han demostrado ser favorables temperaturas de -10 a + 50°. La reacción puede llevarse a cabo
30 a presión normal o incrementada; el procedimiento puede ser

22.9.68



operado de manera tanto discontinua como continua:

La acroleína hecha reaccionar en el procedimiento de acuerdo con el invento debe ser lo mas anhidra posible. También el metilmercaptano que se emplea debería estar lo mas exento posible de sulfuro de hidrógeno. Ha demostrado ser muy conveniente un metilmercaptano con un contenido en sulfuro de hidrógeno inferior a 0,2% en peso.

Al emplear el procedimiento de acuerdo con el invento consiguen sin inconveniente rendimientos de 95% y más, no teniendo lugar a este respecto una autooxidación del aldehido digna de mención. Como los compuestos empleados son muy solubles en la mezcla de reacción, tiene lugar en este caso, evidentemente, una catalisis muy homogénea, lo que es muy ventajoso para la marcha del proceso. Puede realizarse sin dificultades una separación del catalizador después de terminada la reacción, ya que en este caso se trata de compuestos estables con presión de vapor muy reducida y el producto de la reacción puede extraerse muy sencillamente por destilación, adecuadamente bajo vacío. La molesta intermitencia o pulsación en la destilación en vacío que tiene lugar, por ejemplo, en presencia de sales metálicas no se produce en el procedimiento según el invento. El beta-,etilmercaptopropionaldehido así obtenido está libre de trazas de metales y puede almacenarse sin inconvenientes.

El invento se explicará con mas detalle en lo que sigue mediante ejemplos.

EJEMPLO I

En un matraz de vidrio de 100 ml provisto del termómetro, tubo de introducción de gas con placa de vidrio fritado y una salida para gas cerrada con un frasco de bur-



5 bujeo, se dispusieron 33,15 g de acroleína (contenido bromométrico de acroleína, 93% destilada a través de un tamiz molecular de Linde de 4 A^o y estabilizada con 0, 1% de hidroquinona) y 0,7 (aproximadamente 2% en peso, referido a la acroleína) de sulfuro de trifenilfosfina. Se introdujo entonces metilmercaptano de 96% con contenido en sulfuro de hidrógeno de menos de 0,2%), realizándose esta introducción hasta una absorción en peso de 29,35 g y tan rápidamente como tenía lugar la absorción. La temperatura fué mantenida a 20° por enfriamiento con hielo. Después de 60-90 minutos, cesó la introducción de gas. La mezcla de reacción fué mantenida todavía durante 30 minutos a 40° y, a continuación, fué destilada en el vacío. A 60-61°/15 mm. Hg pasaron 56,8 y de beta -metilmercaptopropionaldehído (98,7% de la teoría)

10

15 El producto tenía una pureza de 99,7% (determinada por cromatografía de gases).

EJEMPLO II

20 La reacción se llevó a cabo con intraducción de las mismas cantidades de materiales y en condiciones por lo demás iguales que en el ejemplo, 1, salvo que se emplearon como catalizador solamente 0,035 g (aproximadamente 0,1% en peso, referido a la acroleína) de sulfuro de trifenilfosfina. El rendimiento en beta-metilmercaptopropionaldehído ascendió a 97,3%.

EJEMPLOS 3 a 7

30 Ejecutando la reacción como se describió para el ejemplo 1, se emplearon otros compuestos en calidad de catalizadores. Los resultados de los ensayos se han agrupado en la tabla siguiente:

22.9.68

25



+ T A B L A +

=====

Ejemplo Nº	Catalizador	Cantidad de cata- lizador en Peso %	Rendimiento %	
5				
	3	(n-C ₄ H ₉) ₃ PS	2	96,4
	4	(C ₆ H ₁₁) ₃ PO	2	95,8
	5	(C ₆ H ₅) ₃ ASO	2	96,4
10	6	(C ₆ H ₅) ₃ SbO	2	96,2

15 Esta solicitud que ha sido presentada en la República Federal Alemana el día 13 de Octubre de 1967, bajo el nº G51 322 IVb/120 (ahora P 16 68 139.3), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

30

1.-Procedimiento para la fabricación de beta-metilmercaptopropionaldehído por reacción de metilmercaptano con acroleína en presencia de catalizadores, caracterizado porque, en calidad de catalizadores, se emplean com-

22.9.68



5 puestos de la fórmula general $R_3X Y$, en que X significa un elemento del 5º Grupo principal del Sistema periódico, con excepción del nitrógeno, e Y significa oxígeno o azufre, siendo R un radical monvalente, alifático, cicloalifático o aromático.

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en calidad de catalizadores, se emplean compuestos de la fórmula general R_3XY en cantidades de 0,1 a 5% en peso referidas a la acroleína empleada.

10 3.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque, en calidad de catalizador, se emplea óxido de trifenilfosfina.

15 4.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque, en calidad de catalizador, se emplea sulfuro de trifenilfosfina.

5.-Procedimiento según la reivindicación 1-4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de -10 a 50º.

20 6.-Procedimiento para la fabricación de beta-metilmercaptopropionaldehído.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los motivos que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid,

25 SEP. 1968

P.A.

Alfredo de Elguera
Por Poder

20

22.9.68

MJ/.

- 8 -