

42 3736



P.- 56.671

PL/EJ

3138 VO

Int. Cl.: C07c

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT  
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALDEHIDO  
3-METIL-MERCAPTO-PROPIONICO"

(Clase Internacional C07c)

20.3.74  
H.M.C.

- 1 -



La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico a partir de acroleína y metil-mercaptano en presencia de un catalizador. El aldehído 3-metil-mercapto-propiónico sirve especialmente como producto intermedio para la preparación de metionina.

Es sabido obtener aldehído 3-metil-mercapto-propiónico por reacción de acroleína con metil-mercaptano. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, eventualmente a temperatura elevada y eventualmente a presión reducida o elevada. Como catalizador sirven bases orgánicas, tales como piridina, quinoleína o trietilamina, eventualmente en combinación con un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido benzoico, peróxidos orgánicos tal como peróxido de benzoílo, metil-mercaptida de mercurio o acetato cúprico (DAS 1 618 889).

En todos los casos es desventajoso que el aldehído 3-metil-mercapto-propiónico obtenido tiene que ser liberado de subproductos y del catalizador por una destilación y eventualmente por otros procedimientos de purificación, para que sea estable en almacenamiento o para que se pueda transformar posteriormente sin dificultades en metionina. La formación de subproductos puede ser reducida, a saber, rea-

26  
1974

lizando la reacción a temperaturas bajas, en especial a temperaturas inferiores a 30°C, aunque también a estas temperaturas bajas es aún considerable. Por otra parte, a las temperaturas bajas el rendimiento  
5 espacio-tiempo es escaso.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico a partir de acroleína y metil-mercaptano en presencia de un catalizador, que está caracterizado  
10 porque como catalizador se emplea hexametilentetramina.

En este procedimiento el aldehído 3-metil-mercapto-propiónico resulta en forma de líquido transparente e incoloro, y está prácticamente libre de sub-  
15 productos. Por ello puede ser sometido a tratamiento posteriormente sin ninguna purificación; en especial puede ser empleado directamente para la preparación de metionina. El procedimiento según la invención proporciona grados de conversión y rendimientos de  
20 más de 99%. Asimismo, puesto que el aldehído 3-metil-mercapto-propiónico resulta en forma prácticamente libre de subproductos si la reacción se lleva a cabo a temperaturas elevadas, a saber a temperaturas entre 50 y 120°C aproximadamente, se eligen con ventaja  
25 ja estas temperaturas y, a causa de la elevada velo-



cidad de reacción a estas temperaturas, se logran extraordinarios rendimientos espacio-tiempo.

Para la reacción según la invención el metil-mercaptano se emplea convenientemente en una cantidad por lo menos equivalente a la de acroleína. Es ventajoso por cada mol de acroleína utilizar de 1,0 a 1,1 moles de metil-mercaptano, en especial de 1,01 hasta 1,05 moles de metil-mercaptano. Por cada mol de acroleína se emplean en general aproximadamente 10 0,001 a 5% en peso, en especial de 0,01 a 1% en peso, de hexametilentetramina. Se pueden emplear los productos habituales en el comercio, por ejemplo una acroleína acuosa habitual.

Para la realización del procedimiento según la invención se dispone previamente de modo ventajoso el aldehído 3-metil-mercapto-propiónico y en éste se incorporan, simultáneamente o de modo sucesivo, el metil-mercaptano y la acroleína. La hexametilentetramina se puede disponer previamente de modo 20 total o parcial con el aldehído 3-metil-mercapto-propiónico o se puede incorporar total o parcialmente con el metil-mercaptano.

La reacción se realiza convenientemente a temperaturas entre 50 y 120°C aproximadamente, de 25 preferencia entre 75 y 110°C, y en especial entre 80



y 100°C. La presión puede ser elegida a voluntad entre amplios límites, pero se recomienda trabajar a presión normal o a presión sólo moderadamente reducida o elevada, con objeto de que se puedan emplear aparatos sencillos. De preferencia se emplean presiones entre 1 y 10 barías.

El aldehído 3-metil-mercapto-propiónico producido en la reacción se emplea inmediatamente, es decir sin purificación, en transformaciones posteriores. En el caso de que el aldehído 3-metil-mercapto-propiónico deba ser almacenado durante largo tiempo, puede ser ventajoso tratarlo con agua. Esto se realiza, por ejemplo, por un sencillo lavado con 0,01 a 1 partes en volumen de agua por parte en volumen de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico.

#### Ejemplo 1

En 30 g de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico se disolvieron primeramente 25 mg de hexametilentetramina y después, con enfriamiento, 18,0 g de metilmercaptano. Esta solución y 20,7 g de acroleína se incorporaron simultáneamente, aunque por separado una de otra, en corriente uniforme y en un intervalo de 2 minutos en 40 g de un aldehído 3-metil-mercapto-propiónico precalentado a 75°C. La mezcla se agi-



tó vigorosamente durante este tiempo y a continuación por otros 25 minutos más. La temperatura subió ocasionalmente hasta 81°C. La acroleína reaccionó de modo prácticamente completo. El rendimiento de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico fue de 99,2%, referido a la acroleína empleada. El aldehído 3-metil-mercapto-propiónico tenía un índice de refracción  $n_D^{20}$  de 1,4815.

10 Ejemplo 2

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero se emplearon 33,7 g de acroleína, 29,5 g de metil-mercaptano y 19,9 mg de hexametilentetramina. La temperatura de reacción fue hasta de 91°C, y el tiempo de reacción de 32 minutos. La acroleína se transformó en un 99,8%. Se alcanzó un rendimiento de 99,0% de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico, referido a la acroleína empleada. El índice de refracción fue 1,4830.

20 Ejemplo 3

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero se emplearon 27,6 g de acroleína, 24,2 g de metil-mercaptano y 10,0 mg de hexametilentetramina. La temperatura de reacción fue hasta de 79°C, y el tiempo de reacción de 61 minutos. La acroleína se transformó en un 100%.



Se logró un rendimiento de 99,8% de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico, referido a la acroleína empleada. El índice de refracción fue 1,4822.

5 Ejemplo 4

Se procedió como en el Ejemplo 1, pero se emplearon 21,8 g de acroleína, 18,8 g de metil-mercaptano y 5,2 mg de hexametilentetramina. La temperatura de reacción fue hasta de 78°C, y el tiempo de reacción de 75 minutos. La acroleína se transformó en un 99,8%. Se alcanzó un rendimiento de 99,2% de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico, referido a la acroleína empleada. El índice de refracción fue 1,4816.

15 Ejemplo 5

En un reactor, que consistía en un tramo de mezclado intensivo, en un intercambiador de calor y en una bomba de circulación y que era hecho funcionar de forma continua, se alimentaron cada hora 2.000 ml de acroleína al 97 por ciento, 1415 g de metil-mercaptano al 99 por ciento y 850 ml de una solución de 4,3 g de hexametilentetramina en aldehído 3-metil-mercapto-propiónico al 97 por ciento. La reacción se realizó a 90°C y 4 barías. Mediante el dispositivo de regulación de la presión se retiraron del cir-



cuito cada hora 3970 g de la mezcla de reacción. La conversión fue de 99%, referida a la acroleína empleada. El aldehído 3-metil-mercapto-propiónico obtenido tenía un grado de pureza de 99,8%.

5                   La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 21 de Abril de 1973, bajo el Nº P 23 20 544.9-42, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15                   REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20                   1ª.- Procedimiento para la preparación de aldehído 3-metil-mercapto-propiónico a partir de acroleína y metil-mercaptano en presencia de un catalizador, caracterizado porque como catalizador se

25

*ME*

20.3.74  
H.M.C.



emplea hexametilentetramina.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a ca-  
bo a temperaturas entre 50 y 120°C aproximadamente.

5 3ª.- Procedimiento para la preparación de  
aldehido 3-metil-mercapto-propiónico.

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

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

26 MAR. 1974  
Madrid,

P.A.

Fernando de Ezaburu  
Per Poder *[Signature]*

*ME*

20.3.74  
H.M.C.