

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con las bases que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	478912	
(22) FECHA DE PRESENTACION		
	23 MAR 1979	

PATENTE DE INVENCIÓN

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 28 13 201.6	25 de marzo de 1.978	República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 45/00, 47/19	
(54) TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 2,2-DIMETILOLALCANALES.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(72) INVENTOR (ES)		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 2,2-dimetilolalcanales por reacción de formaldehído con aldehídos en presencia de bases.

5 Por la publicación alemana DOS 25 07 461 se conoce (véase el ejemplo comparativo 2), la obtención del 2,2-dimetilolbutanal por reacción de formaldehído con n-butiroldehído en una proporción molar de aproximadamente 3:1 en presencia de trietilamina. El rendimiento en dimetilolbutanol puro es, sin embargo, insatisfactorio.

10 Por la publicación alemana DOS 25 07 461 también se conoce la obtención de 2,2-dimetilolalcanales por reacción de aldehídos con formaldehído en presencia de alquilaminas ramificadas terciarias especiales. Por la presencia de alquilaminas ramificadas terciarias especiales en la reacción se aumenta el rendimiento en dimetilolalcanales. Lo desventajoso en este procedimiento es, sin embargo, que las alquilaminas ramificadas terciarias especiales agregadas en
15 la condensación son de difícil obtención, por lo cual el procedimiento resulta poco económico.

20 Se ha descubierto ahora que en forma sencilla y con buenos rendimientos se obtienen 2,2-dimetilolalcanales por reacción de aldehídos con formaldehído en presencia de bases y aldehídos de fórmula



25 donde R significa un resto alifático, en caso dado sustituido, se hacen reaccionar con formaldehído en proporción molar de 1:8 hasta 1:20 a temperaturas en la zona de 5 hasta 100°C en presencia de 0,01 hasta 0,5 moles (por mol de al-

dehido de fórmula (I) de hidróxido y/o carbonato de los metales alcalinos y/o alcalino térreos y/o aminas terciarias sin ramificar.

5 Como restos alifáticos R entran en consideración los restos alquilo, de cadena recta o ramificada, en caso dado sustituidos, con hasta 12, especialmente 1 hasta 6 átomos de carbono, Como sustituyentes de estos restos entran en consideración los grupos inertes bajo las condiciones de reacción, especialmente los grupos alquilo ó los

10 grupos alcoxi, en cada caso con 1 hasta 3 átomos de carbono. Como ejemplo sean mencionados como aldehidos de fórmula (I): 3-etil-, 3-n-propil-, 3-isopropil-, 3-n-butil-, 3-isobutil-, 3-sec.-butil-, 3-terc.-butil-butanal así como los correspondientes -n-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales; 4-

15 etil-, 4-n-propil-, 4-isopropil-, 4-n-butil-, 4-isobutil-, 4-sec.-butil-, 4-terc.-butil-pentanales, -n-hexanales, -n-heptanales; 5-etil-, 5-n-propil-, 5-isopropil-, 5-n-butil-, 5-isobutil-, 5-sec.-butil-, 5-terc.-butil-n-hexanales, -n-heptanales; 3-metil-hexanal, 3-metil-heptanal; 4-metil-pentanal, 4-metil-heptanal, 5-metil-hexanal, 5-metilheptanal;

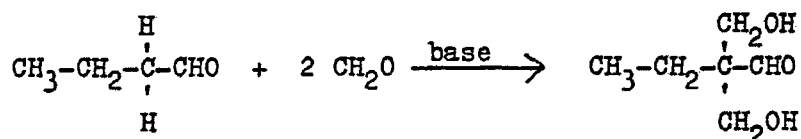
20 3,3,5-trimetil-n-pentil-, 3,3-dietil-pentil-, 4,4-dietil-pentil-, 3,3-dimetil-n-butil-, 3,3-dimetil-n-pentil-, 5,5-dimetilheptil-, 3,3-dimetilheptil-, 3,3,4-trimetilpentil-, 3,4-dimetilheptil-, 3,5-dimetilheptil-, 4,4-dimetilheptil-, 3,3-dietilhexil-, 4,4-dimetilhexil-, 4,5-dimetilhexil-, 3,4-

25 dimetilhexil-, 3,5-dimetilhexil-, 3,3-dimetilhexil-, 3,4-dietilhexil-, 3-metil-4-etilpentil-, 3-metil-4-etilhexil-, 3,3,4-trimetilpentil-, 3,4,4-trimetilpentil-, 3,3,4-trimetilhexil-, 3,4,4-trimetilhexil-, 3,3,4,4-tetrametilpentil-alde-

30 hido; tienen preferencia el propanal, n-butanal, n-pentanal,

3-metilbutanal, n-hexanal, 3-metilpentanal, n-heptanal, 4-metilhexanal, n-octanal.

El procedimiento de la presente invención se explica en el ejemplo del butiroaldehído mediante el siguiente esquema de reacción



Según el procedimiento de la presente invención se puede hacer reaccionar el aldehído de fórmula (I) con formaldehído en una proporción molar de aproximadamente 1:8 hasta 1:20, con especial preferencia en proporción molar de 1:10 hasta 1:15, en presencia de 0,01 hasta 0,5 moles (por mol de aldehído de fórmula (I) de hidróxido y/o carbonatos de los metales alcalinos y/o alcalinos térreos, y/o aminas terciarias sin ramificar a temperaturas en la zona de unos 5 hasta 100°C.

El formaldehído se emplea por lo general como solución acuosa, preferentemente con un contenido de un 20 hasta 40% en peso de formaldehído, convenientemente en la concentración usual en el mercado.

Como hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos sean mencionados, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, hidróxido de bario, carbonato sódico y carbonato potásico.

Como aminas terciarias entran en consideración las aminas sin ramificar alifáticas heterocíclicas y cicloalifáticas con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente hasta 15 átomos de carbono, empleándose aquí con preferencia

las aminas terciarias alifáticas. Como ejemplo sean mencionadas las siguientes aminas terciarias:

5 Trimetilamina, tri-n-propilamina, trietilamina, tri-n-butilamina; asimismo las trialquilaminas asimétricas, tal como metildipropilamina ó dimetil-butilamina; diaminas, tal como N,N-tetrametil-etilendiamina; N,N-dimetilciclohexilamina; bis-(2-hidroxietyl)-ciclohexilamina; N-metil-pirrolidina, N-metilpiperidina, N-metil-morfolina; las aminas sustituidas por ulteriores grupos funcionales, tales como N,N-dimetilaminoetanol, bis-(2-hidroxietyl)-ciclohexilamina. Además entran en consideración las aminas aralifáticas tales como tribencilamina, N,N-dimetilbencilamina, así como las poliaminas con grupos amino terciarios, tales como trietilendiamina, bis-(2-dimetilaminoetyl)-metilamina; como bases también se pueden emplear los hidróxidos de tetraalquilamonium, por ejemplo, hidróxido de tetraetilamonium.

10 En el procedimiento de la presente invención se emplean los hidróxidos y/o carbonatos de los metales alcalinos y/o alcalinos-térreso y/o las aminas terciarias sin ramificar preferentemente en una cantidad de 0,05 hasta 0,1 mol, por mol de aldehído de fórmula (I); el pH de la solución de la reacción asciende por lo general a 8 hasta 13, preferentemente 9,5 hasta 12,5.

15 Las cantidades de hidróxidos y/o carbonatos de los metales alcalinos y/o metales alcalino térreos y/o aminas terciarias sin ramificar indicadas son las ventajosas para el procedimiento de la presente invención. Naturalmente estos compuestos también se pueden emplear en cantidades que se encuentran fuera del margen arriba señalado.

20 En la realización del procedimiento de la presen-

te invención puede ser ventajoso agregarle a la mezcla del aldehído de fórmula (I) y al formaldehído acuoso disolventes orgánicos inertes para lograr una mejor solubilidad del aldehído de fórmula (I) en la solución acuosa de formaldehído o una solución homogénea.

Como disolventes orgánicos inertes entran en consideración los disolventes para esto conocidos, con preferencia los alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol, propanol e isopropanol, así como los éteres alifáticos y alicíclicos, tales como dietiléter, tetrahydrofurano y dioxano.

La cantidad del disolvente que se emplea convenientemente depende de la clase del aldehído de fórmula (I) y se puede determinar, en caso dado fácilmente mediante ensayos previos.

Las temperaturas de reacción en el procedimiento de la presente invención se encuentran por lo general en la zona de unos 5 hasta 100°C, preferentemente entre 10 y 60°C, con especial preferencia entre 15 y 35°C.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar tanto en forma discontinua como también continua. Al trabajar en forma discontinua se pueden reunir, por ejemplo, los aldehídos de fórmula (I), la solución de formaldehído y los hidróxidos y/o carbonatos de los metales alcalinos y/o alcalino-térreos, y/o las aminas terciarias sin ramificar en la proporción seleccionada y, en caso dado, el disolvente orgánico bajo agitación a la temperatura seleccionada y mantener la mezcla de reacción durante un tiempo correspondiente a la temperatura de reacción.

Ascienden los tiempos de reacción entre 0,2 y 24

horas, en especial 1 hasta 10 horas. Aquí se puede determinar el tiempo de reacción necesario en cada caso individual en la forma usual siguiendo el desarrollo de la reacción mediante métodos analíticos o determinar fácilmente mediante algunos pocos ensayos previos.

Por lo general se realiza el procedimiento de la presente invención a presión normal. Sin embargo también es posible trabajar a presión más reducida o más elevada.

Según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener los 2,2-dimetilolalcanales sorprendentemente en buenos rendimientos al emplear agentes de condensación sencillos y de fácil obtención. De esta manera resulta el procedimiento especialmente económico como etapa previa para la obtención industrial de, por ejemplo, trimetilolpropano ó trimetiloetano.

Los trimetilolalcanos, por ejemplo, trimetiloletano y trimetilolpropano, que se pueden obtener del 2,2-dimetilolalcanal por reducción, son productos intermedios de importancia industrial para la preparación de plastificantes, materias primas para lacas, poliésteres y poliuretanos. Los 2,2-dimetilolalcanales se necesitan también para la obtención de los ácidos dimetilolcarboxílicos, para colorantes y agentes para combatir las pestes (Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 3, página 295 hasta 298).

El procedimiento de la presente invención se explica a base de los ejemplos siguientes sin por ello limitarla a estos ejemplos.

EJEMPLO 1.-

300 kg de solución acuosa de formaldehído (aproximadamente un 30% en peso de formaldehído, 3000 moles) y

23,8 kg de n-butanal (330,6 moles) se introducen en una caldera de 500 litros de capacidad provista de agitador. Bajo agitación se agregan en el transcurso de dos horas 2,5 kg (25 moles) de trietilamina. La temperatura se mantiene en 20 hasta 22°C. Después de 4 horas se analizó la mezcla de reacción. Esta contenía un 11,8% en peso de dimetilolbutiroaldehído, lo que corresponde a un rendimiento del 88%, referido al n-butanal, empleado.

EJEMPLO 2.-

50 kg de una solución acuosa de formaldehído (aproximadamente un 30% en peso de formaldehído) y 3,6 kg (50 moles) de n-butanal se introducen en una caldera provista de agitador y se mezcla con 250 g (3,4 moles) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La caldera de reacción se enfría. La temperatura subió en 28 minutos de 22 hasta 34°C. Después de un tiempo de reacción de un total de 1 hora había terminado la reacción. El análisis del producto de reacción dió, calculado, un rendimiento de un 88% de la teoría de dimetilolbutanal, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 3.-

A 4000 g (40 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído se agregan 60 g (0,81 moles) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La mezcla se agita y se enfría a 16°C. Después se agregaron 144 g (2 moles) de n-butanal. La temperatura subió así a 21°C. Después de un tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora se analizó el producto de reacción. Este contenía un 5,7% de 2,2-dimetilolbutiroaldehído, lo que corresponde a un rendimiento del 90,7%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 4.-

A una mezcla de 178 g (3 moles) de propanal y

3000 g (30 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído se gotearon bajo agitación en el plazo de 20 minutos 40 g de una lejía sódica al 20% en peso (0,2 moles). Subió así la temperatura de 21 a 29°C. Una hora después de la adición de la lejía sódica se analizó el producto de reacción. El producto contenía un 10,3% de dimetilolpropanal, lo que corresponde a un rendimiento del 93%, referido al propanal empleado.

EJEMPLO 5.-

72 g (1 mol) de butiroaldehído, 1500 g (15 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído y 12 g (0,14 moles) de N-metilpirrolidina se reúnen y se mantienen durante 40 minutos a temperatura de ebullición. Después se separan por destilación 1256 g del líquido de reacción. El destilado se mezcla con 8 g (0,094 moles) de N-metilpirrolidina y se mantiene durante $\frac{1}{2}$ hora a temperatura de reflujo. El producto así obtenido se evapora parcialmente y se reúne con el residuo de la primera destilación. La mezcla (714 g) contenía según el análisis un 16,1% de 2,2-dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 87%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 6.-

72 g (1 mol) de n-butanal, 1500 g (15 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído y 20 g (0,115 moles) de bis-(2-dimetilaminoetil)-metilamina se mantienen durante 20 minutos, empleando un refrigerador de reflujo, a temperatura de ebullición. El producto de reacción contenía, según análisis, un 6,9% de dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 83%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 7.-

72 g (1 mol) de n-butanal, 1000 g (10 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído y 50 g (0,05 moles) de una solución acuosa al 13,8% de K_2CO_3 se reúnen y se agitan, con lo que la temperatura sube a $41^{\circ}C$ y decae lentamente de nuevo a temperatura ambiente. Después de 24 horas se analizó el producto: éste contenía un 9,9% de dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 84%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 8.-

216 g (3 moles) de n-butanal, 3000 g (30 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído y 30 g (0,3 moles) de trietilamina se reúne y se mantiene durante 20 minutos a temperatura de ebullición. Después se inicia una destilación del líquido de reacción, separándose 2169 g de destilado. El destilado se mezcla con 10 g (0,1 mol) de trietilamina y se mantiene durante $\frac{1}{2}$ hora a temperatura de reflujo. Este producto se destila a continuación en una columna de cuerpos de relleno de 30 cm a presión normal. El residuo de destilación (475 g) se reúne con el residuo de la primera destilación. La mezcla (1545 g) contenía según análisis 22,8% de dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 89%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 9.-

4000 g (40 moles) de una solución acuosa de formaldehído (aproximadamente un 30% en peso de formaldehído) 29,3 g (0,4 moles) de $Ca(OH)_2$ y 60,3 cc (0,4 moles) de una solución acuosa al 40% de trimetilamina se reúne y se agita durante 15 minutos. Después se agregan 292 (4 moles) de n-butanal. Sube así la temperatura durante breve tiempo de 25°

a 36°C y vuelve a caer de nuevo a 26°C. Después de un tiempo de reacción de 2 horas contenía la mezcla de reacción, según análisis, un 10,8% de 2,2-dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 89,6%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 10.-

A 4000 g (40 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído se agregan 60 g (0,81 moles) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y se agita durante 15 minutos, antes de agregar 432 g (6 moles) de n-butanal. Mediante enfriamiento del recipiente de reacción se mantuvo la temperatura entre 10 y 15°C. Después de un tiempo de reacción de 3 horas contenía la mezcla de reacción, según análisis, un 14,8% de 2,2-dimetilolbutiroaldehído, lo que corresponde a un rendimiento del 84%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 11.-

A una mezcla de 22,4 kg (31,1 moles) de n-butanal y 387,6 kg (387,6 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído se agregaron y agitaron 1,05 kg (14 moles) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La caldera de reacción se enfrió manteniéndose así en 20-24°C. Después de un tiempo de reacción de 5 horas contenía la mezcla de reacción, según análisis, un 8,7% de 2,2-dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 87%, referido al n-butanal empleado.

EJEMPLO 12.-

A 4000 g (40 moles) de una solución acuosa al 30% de formaldehído se agregaron 12 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 72 g de una lejía sódica al 20%. Después de un tiempo de agitación de 15 minutos se agregaron 288 g (4 moles) de n-butanal. Subió así la temperatura en el recipiente de reacción de 21

5 a 35°C. Mediante enfriamiento exterior se mantuvo la temperatura de reacción entre 32 y 35°C. Después de un tiempo de reacción de 1 hora contenía la mezcla de reacción, según análisis, un 10,8% de 2,2-dimetilolbutanal, lo que corresponde a un rendimiento del 88%, referido al n-butanal empleado.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de 2,2-dimetilolalcanales por reacción de aldehidos con formaldehido en presencia de bases, caracterizado porque aldehidos de fórmula



10 donde R significa un resto alifático, en caso dado sustituido, se hace reaccionar con formaldehido en una proporción molar de 1:8 hasta 1:20 a temperaturas en la zona de 5 hasta 100°C en presencia de 0,01 hasta 0,5 moles (por mol de aldehido de fórmula (I)) de hidróxidos y/o carbonatos de los metales alcalinos y/o alcalinotérreso, y/o aminas terciarias sin ramificar.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos de fórmula (I) se emplean propionaldehido y butiroaldehido.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado porque la reacción del aldehido de fórmula (I) con formaldehido se efectua con un valor pH de la solución de reacción en la zona de 8 hasta 13.

4.- Procedimiento para la obtención de 2,2-dimetilolalcanales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 MAR. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ ACEBO Y PARRINO
c. p. Firmado J. Suarez Diaz

