

330000963

Mit Erf. Bsp. dargestellt
12.5.43

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14160

Ludwigshafen a. Rh., 8. Mai 1943. Et/W

Verfahren zur Gewinnung von Trimethyloläthan.

Bei der Herstellung von Trimethyloläthan durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd in wässriger Lösung unter Zusatz von alkalischen Stoffen, insbesondere von Kalk, erhält man eine wässrige Lösung, die neben dem gewünschten Produkt auch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, andere Kondensationsprodukte und Ameisensäure Salze, z.B. Calciumformiat, enthält. Die Aufarbeitung dieser Lösung erfolgte bisher in der Weise, dass man aus der wässrigen Lösung das Calcium durch Zusatz von Stoffen, die schwerlösliche Calciumverbindungen bilden, wie Schwefelsäure oder Oxalsäure, ausfällt und nach dem Abfiltrieren der Calciumsalze das Filtrat eindampfte. Dabei erhielt man das Trimethyloläthan in Form eines Sirups, aus dem das reine Produkt durch Herauslösen und Umkristallisieren mit Alkoholen gewonnen werden musste.

Es wurde nun gefunden, dass sich das Trimethyloläthan aus der wässrigen Reaktionslösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht oder nur beschränkt mischbar sind, extrahieren und so auf einfache Weise gewinnen lässt. Als Extraktionsmittel eignen sich besonders flüssige Ketone, Alkohole oder Ester mit etwa 4 und mehr Kohlenstoffatomen, wie Isobutyron, Isobutylalkohol oder Isobutylacetat oder deren Gemische.

Aus dem Extrakt kann man das Trimethyloläthan durch Abkühlen bzw. durch Einengen und Abkühlen abscheiden. Es fällt dabei in gut kristallisierter Form aus und kann leicht von der Mutterlauge durch Zentrifugieren oder Absaugen getrennt werden. Die Mutterlauge kann für weitere Extraktionen verwendet werden. Man kann das in ihr noch enthaltene oder sogar das gesamte, im ursprünglichen Extrakt vorhandene Trimethyloläthan dadurch gewinnen, dass man die Mutterlauge bzw. den Extrakt mit reinem Wasser extrahiert. Man erhält auf

diese Weise eine konzentrierte wässrige Trimethyloläthan-Lösung, die ohne weiteres durch indirekten Dampf eingeengt und dann auf Walzentrocknern zur Trockne eingedampft werden kann.

Gegenüber der bisher bekannten Arbeitsweise hat das vorliegende Verfahren den Vorteil, dass die ursprüngliche wässrige Reaktionslösung nicht eingedampft zu werden braucht, wodurch die beim Arbeiten mit der sirupösen Lösung im grosstechnischen Betrieb auftretenden Schwierigkeiten, die vor allem auf Zersetzungen durch Überhitzung beruhen, vermieden werden. Weiter bietet das Verfahren den Vorteil, dass unmittelbar reines Trimethyloläthan gewonnen wird, sodass für die meisten Verwendungszwecke eine besondere Reinigung durch Umkristallisieren nicht erforderlich ist. Ferner brauchen aus der ursprünglichen wässrigen Reaktionslösung die Kalksalze nicht ausgefällt zu werden; man kann vielmehr unmittelbar die wässrige, noch Kalksalze enthaltende Lösung extrahieren. Man kann sogar die Extraktion durch Auflösen von Salzen, wie Kochsalz oder Natriumformiat, in der wässrigen Reaktionslösung noch begünstigen.

Vielfach ist es zweckmässig, den Extrakt vor dem Einengen oder Ausziehen mit reinem Wasser in der Weise zu reinigen, dass man ihn mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Trimethyloläthan wäscht. Dabei gehen die geringen Mengen von Salzen, die im organischen Extraktionsmittel mitgelöst wurden, in die Waschlösung. Bei der Weiterverarbeitung des gewaschenen Extraktes, z.B. durch Einengen und Abkühlen oder durch Extraktion mit Wasser und Eindampfen der wässrigen Lösung, erhält man ein praktisch völlig aschefreies Trimethyloläthan. Es lässt sich durch Sublimation im Vakuum völlig rein gewinnen.

Beispiel 1.

Eine etwa 30% Trimethyloläthan enthaltende Lösung, hergestellt aus einem Gemisch von 100 Gewichtsteilen Propionaldehyd und 520 Gewichtsteilen 30%iger wässriger Formaldehydlösung durch Versetzen mit 65 Gewichtsteilen Calciumhydroxyd und Abfiltrieren des ausgefallenen Calciumformiat nach beendeter Kondensation, wird in kontinuierlichem Verfahren in einer Anzahl hintereinandergeschalteter Waschtürme mit etwa dem achtfachen Volumen eines Gemisches aus 80% Isobutyron und 20% Isobutanol im Gegenstrom extrahiert. Der Extrakt wird in einem weiteren Waschturm durch eine ruhende 30%ige wässrige Lösung von Trimethyloläthan geführt und dann in einer Destillierblase von etwa 90% des Lösungsmittelgemis-

sches durch Abdampfen befreit. Der Rückstand wird unter Rühren auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt. Dabei fallen etwa 70% des in der Lösung vorhandenen Trimethyloläthans in Form eines feinkristallinen Pulvers aus, das auf einer Zentrifuge abgetrennt wird. Es zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 195° und einen Aschegehalt von weniger als 0,01%. Durch Vakuumsublimation kann man daraus reinstes Trimethyloläthan vom Schmelzpunkt 199° gewinnen.

Aus dem Filtrat wird das darin noch enthaltene Trimethyloläthan in einem Waschturm kontinuierlich im Gegenstrom mit Wasser ausgewaschen. Die wässrige Lösung enthält etwa 25% Trimethyloläthan; sie wird eingeengt oder zusammen mit frischer Reaktionslösung erneut dem Extraktionsverfahren zugeführt.

Beispiel 2.

Eine wie im Beispiel 1 gewonnene Lösung von Trimethyloläthan in einem Isobutanol-Isobutyron-Gemisch, die mit einer ruhenden, 30%igen wässrigen Trimethyloläthan-Lösung gewaschen wurde, wird in einer Anzahl hintereinandergeschalteter Waschtürme kontinuierlich im Gegenstrom mit etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volumens Kondenswasser ausgewaschen. Das zurückbleibende Isobutanol-Isobutyron-Gemisch kann unmittelbar zur Extraktion von frischer Kondensationslösung verwendet werden. Die etwa 25% Trimethyloläthan enthaltende wässrige Lösung wird mit indirektem Dampf bis auf eine Konzentration von etwa 40% Trimethyloläthan eingeengt und dann auf einem eisernen Walzentrockner zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Trimethyloläthan schmilzt bei 196° und zeigt einen Aschegehalt von weniger als 0,01%. Durch Sublimation im Vakuum-Walzentrockner erhält man daraus in etwa 99% Ausbeute reinstes Trimethyloläthan vom Schmelzpunkt 199° .

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Gewinnung von Trimethyloläthan aus den bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Propionaldehyd unter Zusatz von alkalischen Stoffen erhältlichen Reaktionslösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionslösung mit organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht oder nur beschränkt mischbar sind, extrahiert und aus dem Extrakt das Trimethyloläthan abscheidet.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Extraktionsmittel Ketone, Alkohole oder Ester verwendet.

3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Extrakt, erforderlichenfalls nach dem Einengen, bis zur Abscheidung des Trimethyloläthans abkühlt.

4) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Extrakt oder die nach Anspruch 3 verbleibende Restlösung mit reinem Wasser auszieht und die erhaltene wässrige Lösung des Trimethyloläthans zur Trockne eindampft.

5) Verfahren nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Extrakt vor der Verarbeitung auf festes Trimethyloläthan mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Trimethyloläthan wäscht.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT *cf*