

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 93/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 12 q, 32/01

⑩

Offenlegungsschrift 2215 954

⑪

⑫1

Aktenzeichen: P 22 15 954.2

⑫2

Anmeldetag: 1. April 1972

⑬3

Offenlegungstag: 23. November 1972

Ausstellungspriorität: —

⑬0

Unionspriorität

⑬2

Datum: 12. Mai 1971

⑬3

Land: Amt für Erfindungs- und Patentwesen, Ost-Berlin

⑬1

Aktenzeichen: 155031

⑮4

Bezeichnung: Verfahren zur destillativen Aufbereitung
von Dimehtylformamidmethylacetal

⑯1

Zusatz zu: —

⑯2

Ausscheidung aus: —

⑰1

Anmelder: Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, X 1199 Berlin

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑰2

Als Erfinder benannt: Groß, Hans, Prof. Dipl.-Chem. Dr., X 1020 Berlin;
Haase, Ludwig, Dipl.-Chem., X 5320 Apolda;
Keitel, Iris, X 1034 Berlin

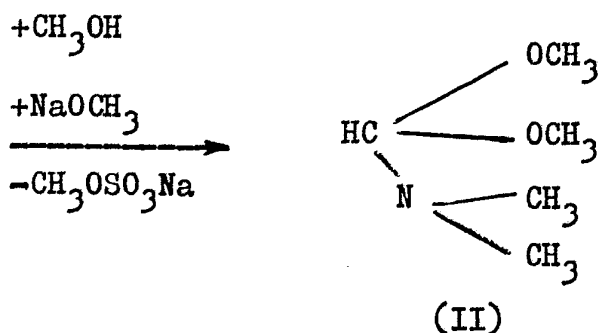
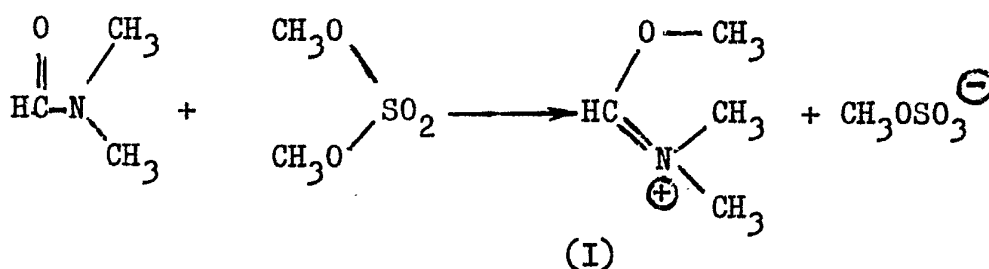
DT 2215954

eingegangen am 17.7.72

Verfahren zur destillativen Aufbereitung von 2215954
Dimethylformamiddimethylacetal

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Aufbereitung von Dimethylformamiddimethylacetal. Diese Verbindung findet als Synthesehilfsmittel speziell für Alkylierungs- und Formylierungsreaktionen, Verwendung.

Es ist bekannt, Dimethylformamiddimethylacetal (II) gemäß folgender Reaktionsgleichung herzustellen:



Nach Beendigung der Reaktion liegt ein Gemisch aus Dimethylformamiddimethylacetal, Methanol und festen Reaktionsprodukten (Na-Methylsulfat) vor. Aus diesem Gemisch trennte man bisher bei 70 bis 100°C Badtemperatur das Methanol über eine Destillationskolonne ab,

erhöhte dann die Temperatur des Heizbodens auf etwa 140°C und gewann zunächst den Hauptteil des Dimethylformamiddimethylacetals durch Destillation bei Normaldruck, den Rest durch Vakuumdestillation. Bei dieser Verfahrensweise traten erhebliche Verluste durch Zersetzung ein, so daß die Ausbeute an redestilliertem Produkt nur etwa 50 bis 55 % der Theorie betrug. Das Aufbereitungsverfahren war zudem umständlich und zeitraubend.

Zweck der Erfindung ist es, die Nachteile des bekannten Aufbereitungsverfahrens zu vermeiden.

Es bestand somit die Aufgabe, das nach dem o.g. Verfahren erhaltene Reaktionsgemisch destillativ so aufzubereiten, daß Dimethylformamiddimethylacetal in hoher Reinheit und verbesserter Ausbeute anfällt.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur destillativen Aufbereitung von Dimethylformamiddimethylacetal erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das durch Reaktion von Dimethylformamid, Dimethylsulfat und Methanol-Natriummethylatlösung erhaltene Gemisch schnell und unter lebhaftem Rühren und ohne Verwendung einer Kolonne bei einer Destillationstemperatur von 65 bis 70°C übertreibt und nach Übergang der Hauptmenge Destillat zum Reaktionsgemisch Methanol

als Schlepptomittel zutropfen läßt. Dabei geht ständig ein Gemisch aus Methanol und Dimethylformamid-dimethylacetal über.

Das Dimethylformamid-dimethylacetal kann in dieser einfachen Weise restlos von dem als Coprodukt entstehenden Natriummethylsulfat abgetrennt werden.

Die erfindungsgemäß durchgeführte destillative Aufbereitung ist in der Praxis leicht zu realisieren. Da die Destillationstemperatur den Kochpunkt von Methanol kaum übersteigt, treten keine Zersetzungsreaktionen ein. Das Dimethylformamid-dimethylacetal läßt sich dann von Methanol durch Destillation über eine Kolonne ohne Schwierigkeiten trennen. Das Produkt wird in hoher Reinheit und gegenüber praktischen Erfahrungen mit Methoden nach dem Stand der Technik in wesentlich verbesserten Ausbeuten von 85 bis 90 % erhalten.

Die Lösung von Dimethylformamid-dimethylacetal in Methanol kann auch unmittelbar für weitere synthetische Reaktionen verwendet werden. So ist es beispielsweise möglich, durch Erwärmen mit primären Aminen die entsprechenden Formamide in einfacher Weise zu erhalten.

Die Erfindung soll an einem Beispiel näher erläutert werden.

Beispiel:

292,4 g (4 Mol) Dimethylformamid und 504,5 g (4 Mol) Dimethylsulfat werden zur Herstellung des Komplexes I vermischt, wobei sich das farblose, trübe Reaktionsgemisch innerhalb von 2 bis 3 h auf etwa 70°C erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht erhält man den Komplex I in praktisch quantitativer Ausbeute als gelb bis rosa gefärbte Flüssigkeit. Unter Rühren tropft man zu dem Komplex I 1,3 l einer Lösung aus Natriummethylat und Methanol so hinzu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 20°C praktisch nicht übersteigt. Die Reaktion setzt sofort unter Abscheidung von unlöslichem Natriummethylsulfat ein.

Ist alles zutropft, wird sehr schnell und unter starkem Rühren ein Gemisch aus Dimethylformamid-dimethylacetal und Methanol im Temperaturbereich von 65 bis 70°C abdestilliert. Nachdem die Hauptmenge übergegangen ist, läßt man zu dem Rückstand unter ständigem Erwärmen etwa 1,5 l Methanol zutropfen. Wenn nichts mehr übergeht, wird die Destillation beendet und der Destillationsrückstand verworfen. Aus dem Methanol-Dimethylformamid-dimethylacetal-Gemisch erhält man durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne reines Dimethylformamid-dimethylacetal in 85 %iger Ausbeute.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur destillativen Aufbereitung von Dimethylformamiddimethylacetal, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch Reaktion von Dimethylformamid, Dimethylsulfat und Methanol-Natriummethylatlösung erhaltene Gemisch rasch und unter starkem Rühren bei 65 bis 70°C destilliert und nach Übergang der Hauptmenge Destillat zum Reaktionsgemisch Methanol als Schleppmittel in die Destillationsblase zutropfen läßt und das so erhaltene Gemisch aus Methanol und Dimethylformamiddimethylacetal fraktioniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Lösung von Dimethylformamiddimethylacetal in Methanol durch Erwärmen mit primären Aminen die entsprechenden Formamidine erhalten werden.

Bericht über die Veröffentlichungen zum Stand der Technik

1. H. Bredereck und Mitarbeiter
Angewandte Chemie 73, 493 (1961)
Chem. Ber. 101, 41 (1968)

2. Z. Arnold und H.J. Kornilow
Collect. czech. chem. Comm. 29, 645 (1964)

3. J. Gloede, L. Haase und H. Groß
Z.f.Chemie 9, 201 (1969)