

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

177546

Bejelentés napja: 1977. IV. 6.

(BA—3529)

Elsőbbségei: 1976. IV. 8. (P 26 15 308.2) Német Szövetségi Köztársaság
1976. VI. 5. (P 26 25 540.3) Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: 1981. V. 28.

Megjelent: 1983. III. 31.

Nemzetközi osztályozás:
C 07 C 49/00

Feltalálók:

dr. Nissen Axel vegyész, Leimen,
dr. Woerz Otto vegyész, Ludwigshafen,
dr. Heilen Gerd vegyész, Ludwigshafen,
dr. Fliege Werner vegyész, Otterstadt,
dr. Wittwer Arnold vegyész, Ludwigshafen,
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen am Rhein,
Német Szövetségi Köztársaság

Eljárás ketonok előállítására

1

A találmány tárgya eljárás több szénatomot tartalmazó ketonok előállítására úgy, hogy egy aldehidet egy ketonnal hidrogén jelenlétében olyan katalizátor-rendszeren reagáltatunk, amely egyrészt a ritka földfémek oxidjait vagy sóit és másrészt az elemek periódusos rendszerének VIII. csoportjába tartozó fémeket tartalmazza.

Általánosan ismeretes, hogy az acetone vagy más keton dimerizációja vagy az aldehidek dimerizációja hidrogénező körülmények között egy lépésben úgy hajtható végre, hogy telített, több szénatomot tartalmazó karbonilvegyület keletkezik.

Ennek az eljárásnak a gyakorlati kivitelezésénél a reakció egyszerű végrehajtását biztosító szilárdágy-katalizátorokat részesítik előnyben. Mind gázfázisban, mind folyadékfázisban végbemenő reakciókat ismertettek; ezek közül a folyadékfázisban való reagáltatás előnyösebb, mivel így a kontaktanyag hosszabb élettartama érhető el; ennek különösen akkor van jelentősége, amikor drága katalizátorokat, például nemesfém katalizátorokat használnak.

Ilyen összefüggésben például a következő szabadalmi leírásokat, illetve nyilvánossághozott szabadalmi bejelentéseket idézzük:

2023 512 és 2 022 365 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozott irat, 1 238 453 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás, 1 530 898 számú franciaországi szabadalmi leírás és 3 379 766 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, továbbá az 1 579 809 számú és 2 019 319 számú franciaországi szabadalmi leírások és az 1 936 203 és 1 951 357 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások.

2

Ezzel szemben az irodalomban az aldehideknek ketonokkal kondenzáló-hidrogénező körülmények között végrehajtott szelektív reakciójára vonatkozó adatokat csak elvétve találunk.

A 3 316 303 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban több szénatomos ketonoknak kevés szénatomos ketonokból való előállítását ismertetik, olyan aldehidekkel való reagáltatás útján, amelyek a karbonilcsoport α -helyzetén csak egy hidrogénatomot tartalmaznak; a reakció az elemek periódusos rendszerének II. csoportjába tartozó fémek, ólmot, mangánt vagy kobaltot tartalmazó, olajban oldható, kondenzációs katalizátor és egy hidrogénező katalizátor, például molibdén-szulfid, nikkel, higany vagy kobalt karbonizáló katalizátor jelenlétében megy végbe. Ezen szabadalmi leírás szerint azok az aldehidek, amelyek a karbonilcsoport α -helyzetében egynél több hidrogénatomot tartalmaznak, ketonokkal nem reagáltathatók, mert az aldehid-dimerek keletkezése lényegesen nagyobb sebességgel következik be, mint a keton kondenzációja az aldehiddel. De még a ketonoknak a csak egy α -hidrogénatomot tartalmazó aldehidekkel való, itt leírt reakciójában is, a kívánt több szénatomos ketonok csak nagyon kevésbé szelektíven állíthatók elő. Így például a 3 316 303 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a 2-metil-propanol és acetone reakciójában a metilizoamilketone acetone-ra vonatkoztatott 45%-os szelektivitással, illetve 2-metil-propanolra vonatkoztatott 25%-os szelektivitással keletkezik, amikor az acetone-ra vonatkoztatott átalakulás 55%.

A reakciótermékek összetételéből világosan kitűnik, hogy az ebben a reakcióban rossz szelektivitással kapott metilizoamilketon kitermelés mire vezethető vissza:

1. Az alkalmazott karbonilvegyület jelentős része alkoholá hidrogéneződik, és ezáltal a további aldolreakció számára elvész. (Az izopropanol acetonnal vonatkoztatott szelektivitása mintegy 30%.)

2. A reakciótermékek mintegy 25%-át magas forráspontú anyagként kapják, ezt az acetonnal reakciószármazékként azonosították (önkondenzáció). A szabadalmi leírás 7. példájában kapott desztillációs maradék már 53%-ot tett ki. Ez a mellékreakció annál nagyobb súllyal esik latba, mivel technikai okok következtében az acetont főlegesen kell alkalmazni.

Mivel az aldehidek és ketonok hidrogénező körülmények közötti kondenzációjával kapott számos reakciótermék nagy jelentőségű — ezek közül megemlítjük például a lakkiparban oldószerként kívánatos és a kaucsukfeldolgozásban alkalmazott vegyszerek elővegyületeként használt metilizoamilketont, valamint az illatosító anyagként használt 4-fenil-bután-2-ont — a találmány célja olyan katalizátorrendszer kidolgozása volt, amely lehetővé teszi, hogy az aldehideket és ketonokat kondenzáló-hidrogénező körülmények között jó szelektivitással, azaz a karbonilcsoportok hidrogéneződésével nagyobb mennyiségű alkohol keletkezésének elkerülésével és az egyes karbonilvegyületek magasabb forráspontú dimerizált termékei nagyobb mennyiségben való keletkezésének elkerülésével, több szénatomos ketonokká kondenzáljuk.

Meglepetésszerűen azt találtuk, hogy a ketonokat és aldehideket hidrogén jelenlétében nagyon jó szelektivitással lehet több szénatomos ketonokká alakítani, ha a reakciót az elemek periódusos rendszerének VIII. csoportjába tartozó fémeket és a ritka földfémek oxidjait tartalmazó katalizátorrendszer jelenlétében hajtjuk végre.

Ennek megfelelően a találmány tárgya eljárás több szénatomos ketonok előállítására úgy, hogy egy I általános képletű aldehidet — ebben a képletben R^1 1—8 szénatomos, különösen 1—5 szénatomos, egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot, adott esetben 1—5 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy alkoxicsoportokat is tartalmazhatnak — egy II általános képletű ketonnal — ebben a képletben R^2 1—8 szénatomos, különösen 1—5 szénatomos alkilcsoportot, adott esetben 1—5 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy alkoxicsoportokat is tartalmazhatnak — hidrogén és egy kondenzáló, valamint hidrogénező tulajdonságú katalizátor-rendszer jelenlétében 80 °C-tól 280 °C-ig terjedhető hőmérsékleten reagáltatunk, és a reakciót olyan katalizátor-rendszer jelenlétében hajtjuk végre, amely egyrészt a ritka földfémek egy oxidját vagy sóját vagy a ritka földfémek oxidjai és sói keverékét, másrészt az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjának egy vagy több fémét tartalmazza.

A 2257675 számú német szövetségi köztársaságbeli nyilvánossághozzátal irat ismertet ugyan egy olyan eljárást az α -helyzetű ketonok alkilezésére, amelyben a ketont primer alkohollal fém-rez és/vagy fém-ezüstöt tartalmazó katalizátoron reagáltatják, de az ilyen eljárás szerint dolgozva — még akkor is, ha a katalizátort az alkáli és/vagy alkáliföldfém-oxidjaival együtt használják és/vagy katalizátorgyorsítóként ritka földfémeket alkalmaznak is

— a több szénatomos ketonok rossz kitermeléssel vagy rossz szelektivitással állíthatók elő.

Ezzel szemben a találmány szerinti reakció az [A] reakciósema értelmében jó kitermeléssel és jó szelektivitással megy végbe. A kiindulási vegyületeként szükséges I általános képletű aldehidek, valamint a II általános képletű ketonok ismert, a kereskedelmi forgalomban beszerezhető vegyületek.

Az I általános képletű lehetséges aldehidek közül a következőket említjük meg: acetaldehid, propanol, butanol, 2-metil-propanol, 2-metil-butanol, 3-metil-butanol, pentanal, 2-metil-pentanal, 2-etihexanal, formilciklohexán, benzaldehid, p-hidroxi-benzaldehid, p-hidroxi-m-metoxi-benzaldehid és p-terc-butyl-benzaldehid.

Keton-alkotórészként például acetonnal, bután-2-on, 3-metil-bután-2-on, 4-metil-pentán-2-on, 5-metil-hexán-2-on, heptán-2-on, metil-ciklohexil-keton, 4-metoxi-bután-2-on, 4-fenil-bután-2-on, acetofenon, p-metoxi-acetofenon alkalmazható.

Ha olyan ketont használunk, amely a karbonilcsoport-hoz α -helyzetben metilcsoportot is, metilén-csoportot is tartalmaz, akkor a találmány szerinti reakcióban az aldehid megtámadása csaknem kizárólag a metilcsoporton következik be. A metilén-csoporttal való reagálás útján keletkezett izomer termékek mennyisége csak 1—3%.

A találmány értelmében alkalmazott katalizátorrendszer egyrészt a ritka földfémek egy oxidját vagy sóját vagy a ritka földfémek oxidjai vagy sói keverékét és másrészt a periódusos rendszer VIII. csoportjának egy vagy több fémét tartalmazza.

A ritka földfémek oxidjaként a találmány értelmében a lantan [La], cérium [Ce], praeodimium [Pr], neodimium [Nd], samárium [Sm], európium [Eu], gadolinium [Gd], terbium [Tb], diszprózium [Dy], holmium [Ho], erbium [Er], túlium [Tm], ytterbium [Yb] és lutecium [Lu] oxidjait soroljuk fel.

Előnyös ritka földfémoxidok a következők:

La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 és Ho_2O_3 , különösen a CeO_2 , Pr_2O_3 és Nd_2O_3 .

A találmány szerinti eljárás értelmében a katalizátorok a fent említett ritka földfémoxidokat tiszta állapotban vagy több ritka földfémoxid keveréként, technikailag elkülönített alakban tartalmazzák. Az oxidokat mint ilyeneket használhatjuk, előnyösen azonban iners vivőanyagon alkalmazzuk.

Az iners vivőanyag alumíniumoxid-, horzsakő- vagy széntabletta, illetve alumíniumoxid-, horzsakő- vagy széngranulátum, alumíniumszilikát, magnéziumszilikát, zeolit vagy szilíciumdioxid, például kovasav, diatomaföld lehet.

Előnyösen γ -alumíniumoxid, böhmít ($\gamma-AlOOH$) vagy aktív-szén-alapú vivőanyagot használhatunk. A ritka földfémoxid és a vivőanyag mennyisége közötti arány nem döntő jelentőségű tényező, és tág határok között változtatható. Célszerűen az oxid 0,2—20 súlyszázalék mennyiségben van jelen.

Ez az eljárás csaknem ugyanolyan jó eredménnyel hajtható végre akkor is, ha a ritka földfémoxid vagy az ilyen oxidok keveréke helyett egy ritka földfém sóját vagy ilyen sók keverékét használjuk a katalizátorrendszer alkotórészeként.

A találmány szerint alkalmazható sokban kationként mindazok a ritka földfémek alkalmasak, amelyek oxidjait fentebb felsoroltuk.

Az eddigi megfigyelések szerint az anionok kémiai természetét az eljárás sikerét semmi felismerhető módon nem befolyásolja. Ennek megfelelően mind szervetlen, mind szerves sók alkalmazhatók, de gazdaságossági okokból előnyös a kereskedelemben kapható sókat, például nitrátokat, szulfátot, foszfátot, kloridot, karbonátot, acetátot, oxalátot és sztearátot, különösen nitrátot, karbonátot, acetátot és sztearátot használni. Szerves sókként általában az 1—18 szénatomos alkilkarbonsavak vagy a 2—6 szénatomos α , ω -alkiléndikarbonsavak vehetők figyelembe, tehát a már említett vegyületeken kívül például a propionát, butirát, valerát, szukcinát és adipát lehet alkalmas.

Ezenkívül a fenolátok és toluolszulfonátok is használhatók. Továbbá a találmány keretei között a ritka földfémek hidroxidjai és bázisok oxidjai, valamint az oxo- és hidroxidok szintén sókként tekinthetők. A tiszta sók helyett a gyakran könnyen hozzáférhető sóhidrátok is használhatók. A ritka földfém-sók és a periódusos rendszer VIII. csoportjából fémek közötti súlyarányra értelemszerűen a ritka földfém-oxidokra megadott értékek érvényesek. Mivel nyilvánvaló, hogy csak a ritka földfémkationok számítanak, és nem az, hogy az anionos rész oxidjellegű vagy sójellegű-e, ezért a ritka földfém-oxidok és a periódusos rendszer VIII. csoportjából fémek esetére megadott 400:1-től 1:150-ig terjedő arányt a sók anionjai többnyire nagyobb mól-súlyainak megfelelően át kell számítani. Hasonlóképpen nagyobb lesz a katalizátorkeverék mennyisége is. Ha például oxidok esetében 9 g cérium(IV)-oxidból és 1 g palládiumból álló 10 g katalizátorkeverék alkalmasnak bizonyult, úgy cérium(IV)-szulfát-hidrát $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ használatkor kerekén 21 g ilyen sót kell alkalmazni, és így a katalizátorkeverék mennyisége a palládiummal együtt 22 g-ot tesz ki.

A periódusos rendszer VIII. csoportjából fémek közé tartozik a vas (Fe), ruténium (Ru), ozmium (Os), kobalt (Co), nikkel (Ni), ródium (Rh), palládium (Pd), irídium (Ir), és platina (Pt). Az előnyös VIII. csoportbeli fémek közül megemlítjük a palládiumot, platinát, nikkelt, kobaltot és ruténiumot, különösen előnyös a palládium és a platina.

A periódusos rendszer VIII. csoportjának fémait szintén egymagukban vagy keverékként használhatjuk. A fémeket mint olyanokat használhatjuk, előnyösen azonban iners vivőanyagokon alkalmazzuk őket. A vivőanyagra vonatkoztatott VIII. csoportbeli fém mennyiségének szintén nincs döntő fontossága, és a határok között változtatható. Célszerű lehet például nikkel és kobalt esetében az 1—30 súlyszázalék, és a többi fém esetében a 0,05—5 súlyszázalék arány.

Iners vivőanyagként lényegileg a fentebb a ritka földfém-oxidok vivőanyagaiként felsoroltak, különösen tehát alumíniumoxid vagy szén vehetők figyelembe. A ritka földfém-oxidokat és a periódusos rendszer VIII. csoportjából fémeket természetesen nem okvetlenül kell ugyanolyan vivőanyagra és nem okvetlenül kell egy és ugyanazon vivőanyagra felvinni. Ugyancsak lehetséges az is, hogy az egyes aktív alkotórészeket előbb mindegyiket külön vigyük fel a vivőanyagra, és az egyes alkotórészeket csak a reaktorban keverjük össze.

A találmány szerinti eljárásban csak az a lényeges, hogy a reaktorban mind a ritka földfém-oxidok, mind a periódusos rendszer VIII. csoportjából fémek megfelelő mennyiségben legyenek jelen.

A ritka földfém-oxidok aránya a VIII. csoport fémjeihez viszonyítva nem jelent döntő fontosságú tényezőt. Ez az

arány 400:1 és 1:150 között, előnyösen 200:1 és 1:150 között, különösen 50:1 és 1:10 között lehet.

A találmány szerinti reakciót előnyösen folyadékfázisban, folyamatos vagy szakaszos eljárással hajtjuk végre. Technikai szempontból célszerű nyugvó katalizátorágyat, a reagáló anyagokkal átáramoltatva használni, vagy a reakciót szuszpenziós eljárással végrehajtani.

Szakaszos működtetés esetén a katalizátort célszerűen olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy a hatékony alkotórész a keverékadagra számított 0,001—100, előnyösen 0,01—10s% mennyiségben legyen jelen. Folyamatos működés esetén a betáplálás kontaktanyag literenként és óránként 0,01—100, előnyösen 0,1—10 liter legyen.

A 80 °C-tól 280 °C-ig, előnyösen 140 °C-tól 220 °C-ig terjedhető reakcióhőmérséklet elérésére alacsony forráspontú adagok esetén olyan nyomáson kell dolgozni, hogy egyrészt a rendszer gőznyomása kiegyenlítődhessen, másrészt a hidrogénezésre szükséges hidrogént bevezetni és reagáltatni lehessen. Célszerűen 15—40 atm nyomáson, előnyösen 20—30 atm nyomáson dolgozunk. Ennél nagyobb nyomás nem lenne ugyan hátrányos, de nincs rá szükség. A nyomás felső határát csupán gazdaságossági szempontok határozzák meg.

Ezzel összefüggésben figyelemreméltó, hogy dacára a VIII. csoport fémjei használatának a reakcióra szükséges hőmérsékleten az aldehidek dekarbonilezése mellékreakcióként nem figyelhető meg, pedig az 1917244 számú német szövetségi közzétételi irat és H. E. Exchinazi közleménye [Bull. Soc. Chim. Fr., 19, 967 (1952)] szerint ez jelentékeny mértékben várható lenne. Ennek alapján feltehető, hogy itt a periódusos rendszer VIII. csoportjából fémek katalitikus aktivitását a ritka földfém-oxidok bizonyos mértékben befolyásolják.

A találmány szerinti eljárás segítségével lehetővé válik számos, például lakkoldószerként vagy illatosító anyagként kívánatos, több szénatomos keton jó kitermeléssel és jó szelektivitással és egyúttal a technika eddigi állása szerint lehetségesnél egyszerűbb és gazdaságosabb módon való előállítás.

A következő példák a találmányt közelebbről szemléltetik. A hőmérsékleti adatokat Celsius-fokban adjuk meg.

1. példa

Készülékként kontakt-tablettákkal töltött 4,5 cm átmérőjű, 3 literes csőreaktort használunk.

A kontakt-tabletták átmérője 4 mm, és összetétele a következő: 10s% nikkel, 10 s% kobalt és 10 s% neodímium-oxid γ -alumíniumoxidon (a neodímium-oxid 95% Nd_2O_3 -ot tartalmaz, a többi más ritka földfém-oxid). A kontaktanyagot 180° hőmérsékleten és 18 atm. össznyomású hidrogén atmoszférában kontakt literenként és óránként 1 liter 62 s% acetontól és 38 s% metilpropanalból álló keveréket vezetünk át. A reakciótermék a következő vegyületeket tartalmazza:

aceton	34,6 s%
metilpropanal	6,2 s%
izopropanol	0,8 s%
metilpropanol	3,4 s%
4-metilpentán-2-on	0,7 s%
4-metil-3-pentén-2-on	0,4 s%
5-metilhexán-2-on	34,3 s%
5-metilhexán-2-ol	0,3 s%
5-metil-3-hexén-2-on	6,1 s%

A reakciótermék összetételét gázkromatográfias elemzéssel határozzuk meg.

2. példa

Az 1. példában leírt készüléket a következő összetételű kontakt-tablettákkal töltöttük meg: 5 s% cérium(IV)oxid és 0,5 s% palládium γ -alumíniumoxidon (a cérium (IV)-oxid 95% CeO_2 -ot tartalmaz, a többi más ritka földfém oxid). Ezen a tölteten át a következő táblázatban felsorolt három különböző hőmérsékleten és 18 atm össznyomású hidrogénatmoszférában katalizátor-literenként és óránként 1 liter, 65,8 s% acetontól és 34,2 s% benzaldehiddől álló keveréket vezetünk át. A reakciótermékben a következő vegyületeket találjuk:

	180° s%	150° s%	220° s%
Aceton	49,2	58,2	45,3
Izopropanol	—	—	0,5
4-Metilpentán-2-on	0,2	—	2,5
4-Metil-3-pentén-2-on	0,2	0,1	0,2
Benzaldehid	1,4	13,2	0,8
Benzilalkohol	0,4	—	2,9
4-Fenilbután-2-on	33,2	13,0	36,4
4-Fenilbután-2-ol	—	—	0,5
4-Fenil-3-butén-2-on	3,9	10,1	0,4
1,5-Difenilpentán-3-on	—	—	—
1,5-Difenil-1-pentén-3-on	5,2	3,2	6,9
1,5-Difenil-1,4-pentadién-3-on	—	—	—

3. példa

Az 1. példában leírt készüléket a következő összetételű katalizátorral töltjük meg: 5 s% praeodímiiumoxid és 0,5 s% palládium γ -alumíniumoxid (a praeodímiiumoxid 95 s% Pr_2O_3 -ot tartalmaz, a többi más ritka földfémoxid). Ezen a tölteten át 180° hőmérsékleten a táblázatban látható össznyomású hidrogénatmoszférában katalizátor-literenként és óránként 1 liter, 68 s% bután-2-onból és 32 s% n-pentanalból álló keveréket vezetünk át.

A reakciótermék összetétele a következő:

Példa	Katalizátor	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
4.	Pr_2O_3^* 10% Pd/C	0,6	54,7	2,7	—	0,7	1,2	0,4	35,1	4,1	—
5.	Nd_2O_3^* Ir	0,1	50,1	1,9	—	0,7	2,1	1,8	37,2	4,0	—
6.	Gd_2O_3^* Pt	0,2	49,6	4,7	—	1,9	1,7	1,5	28,0	12,5	—
7.	Sm_2O_3^* Ru	0,4	59,9	6,4	—	0,4	1,7	2,3	29,0	1,7	—
8.	CeO_2 Rh	3,0	57,7	7,8	0,2	0,4	1,0	4,7	15,8	13,5	—
9.	Ho_2O_3^* 10% Pd/C	0,4	53,8	6,1	—	0,8	1,2	1,3	28,4	2,6	—
10.	La_2O_3 Pt	0,1	59,1	6,7	—	0,8	1,3	1,2	20,3	8,6	—
11.	ZnO 10% Pd/C	0,5	45,5	1,2	0,1	4,1	0,9	10,5	30,9	2,0	—
(összehasonlító példa)											

* Az oxidok 95%-a a megnevezett oxid, a maradék másféle ritka földfémoxid.

12. példa

5 s% praeodímiiumoxidot és 0,5 s% palládiumot γ -aluminiumoxidon tartalmazó katalizátor fölött az 1. példában megadott reakciókörülmények között 73 s% acetontól és 27 s% 3-metil-butanalból álló keveréket vezetünk át.

A reakciótermék összetétele a következő:

1-butén	0,1 s%
aceton	55,6 s%
3-metilbutanal	1,6 s%
izopropanol	0,1 s%
3-metil-butanol	0,4 s%
4-metil-pentán-2-on	0,4 s%
4-metil-3-pentén-2-on	0,1 s%
6-metil-heptán-2-on	33,0 s%
6-metil-3-heptén-2-on	1,8 s%
6-metilheptán-2-ol	— s%

13. példa

58 g acetont és 34 g 4-metoxi-benzaldehid keverékét azonos mennyiségű praeodímiiumoxidból és 10%-os palládium-szénből álló 3 g katalizátorkeverékkel együtt 30 atm hidrogénnyomáson 2 óra hosszat 180°-on melegítjük. A reakcióterméket gázkromatográfiásan elemezzük. A termék a keletkezett víz figyelembevétele nélkül a következő összetételű:

aceton	60,8 s%
4-metoxi-benzaldehid	0,4 s%
4-metilpentán-2-on	3,9 s%
4-metil-3-pentén-2-on	0,5 s%
4-metoxi-benzilalkohol	0,2 s%
4-(4-metoxifenil)-bután-2-on	25,6 s%
4-(4-metoxifenil)-3-butén-2-on	4,2 s%

14. példa

96 g acetofenont és 15 g n-butanalt keverékét azonos mennyiségű praeodímiiumoxidból és 10 s% palládium-szénből álló 3 g katalizátorkeverékkel együtt 30 atm hidrogénnyomáson 2 óra hosszat 180°-on melegítjük. A keletkezett vizet figyelembe nem véve, a reakciótermék összetétele a következő:

acetofenon	70,5 s%
n-butanal	0,9 s%
n-butanol	0,2 s%
1-feniletanol	0,2 s%
1-fenilhexanon	20,2 s%
1-fenil-2-hexanon	2,1 s%

15. példa

91 g 5-metil-hexán-2-on és 15 g n-butanalt keverékét azonos mennyiségű neodímiiumoxidból és 1 s%-os platina-szénből álló 3 g katalizátorkeverékkel együtt 30 atm hidrogénnyomáson 2 óra hosszat 180°-on melegítjük. A reakciótermék a keletkezett víz figyelembevétele nélkül a következő összetételű:

5-metil-hexán-2-on	64,5 s%
n-butanal	2,8 s%
5-metil-hexán-2-ol	0,1 s%
n-butanol	0,2 s%
2-metil-dekán-5-on	28,3 s%
2-metil-6-decén-5-on	2,8 s%

16. példa

58 g acetont és 30 g 2-metil-benzaldehid keverékét azonos mennyiségű praeodímiiumoxidból és 10 s%-os palládium-szénből álló 2,5 g katalizátorkeverékkel együtt 30 atm hidrogénnyomáson 2 óra hosszat 180°-on melegítjük. A reakcióterméket gázkromatográfiásan elemezzük, és az összetételt a víz figyelembevétele nélkül a következőnek találjuk:

aceton	52,6 s%
2-metil-benzaldehid	4,6 s%
4-metilpentán-2-on	2,1 s%
4-metil-3-pentén-2-on	0,5 s%
2-metil-benzilalkohol	0,3 s%
izopropanol	0,2 s%
4-(2-metilfenil)-bután-2-on	29,8 s%
4-(2-metilfenil)-3-butén-2-on	1,7 s%

17. példa

58 g acetont és 42,5 g terc-butil-benzaldehid keverékét azonos mennyiségű neodímiiumoxidból és 10 s%-os palládium-szénből álló katalizátorkeverékkel együtt 25 atm hidrogénnyomáson 4 óra hosszat 190°-on melegítjük. A reakcióterméket gázkromatográfiásan elemezzük és a keletkezett vizet figyelembe nem véve, a következő összetételűnek találjuk:

aceton	41,6 s%
4-terc-butil-benzaldehid	0,6 s%
4-metil-pentán-2-on	3,6 s%
4-metil-3-pentén-2-on	0,8 s%
4-terc-butil-benzilalkohol	0,6 s%
izopropanol	0,4 s%
4-(4-terc-butilfenil)-bután-2-on	39,2 s%
4-(4-terc-butilfenil)-3-butén-2-on	2,6 s%

18. példa

58 g acetont és 30,5 g 4-hidroxi-benzaldehid keverékét azonos mennyiségű praeodímiiumoxidból és 10 s%-os palládium-szénből álló katalizátorkeverékkel együtt 30 atm hidrogénnyomáson 2 óra hosszat 180°-on melegítjük. A reakcióterméket gázkromatográfiásan elemezzük és a keletkezett vizet figyelmen kívül hagyva a következő összetételűnek találjuk:

aceton	50,8 s%
4-hidroxi-benzaldehid	1,0 s%
4-metil-pentán-2-on	2,0 s%
4-metil-3-pentén-2-on	0,4 s%
4-hidroxi-benzilalkohol	0,1 s%
izopropanol	0,2 s%
4-(4-hidroxifenil)-bután-2-on	29,7 s%
4-(4-hidroxifenil)-3-butén-2-on	2,0 s%

19—27. példák

1 g ritka földfémsót (lásd a táblázatot) és 90 s% aktiv-szénből és 10 s%-os palládiumból álló 1 g hordozókatalizátort tartalmazó katalizátorkeverék jelenlétében 31,3 g acetont és 12,5 g n-pentanalt 30 atm hidrogénnyomáson 2 óra hosszat 170°-on melegítünk.

A reakcióterméket a keletkezett víz figyelmen kívül hagyásával gázkromatográfiásan vizsgáljuk. A következő táblázatban a reakciótermék egyes alkotórészeit s%-ban adjuk meg. Az egyes alkotórészeket a 4—11. példákban megadott módon jelöljük.

Példa	Katalizátor	A	B	C	D	E	F	G	H	I
19.	Neodímiumoxalát	0,3	61,3	12,2	0,2	0,1	2,4	2,5	15,3	1,8
20.	Neodímiumszukcinát	0,2	59,8	12,8	0,5	0,3	1,6	1,5	16,4	0,9
21.	Neodímiumsztearát	0,2	52,4	0,8	0,2	0,1	1,8	0,7	33,2	1,0
22.	Lantánnitrát	0,3	53,0	0,6	0,3	0,2	2,6	1,8	20,1	12,8
23.	Lantánklorid	0,3	57,4	9,7	0,4	0,3	3,8	1,3	17,9	1,2
24.	Prazeodímium-izo- valerát	0,2	54,0	2,3	0,2	0,3	2,4	1,8	23,6	6,1
25.	Neodímiumkarbonát	0,2	54,6	3,6	0,2	0,4	1,8	1,7	24,3	5,2
26.	Prazeodímiumacetát	0,2	54,5	2,4	0,1	0,3	1,6	1,2	25,6	6,3
27.	Lantánszulfát	0,3	57,2	10,3	0,3	0,4	4,2	3,1	15,2	0,7

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás legalább 5 szénatomot tartalmazó ketonok előállítására valamely I általános képletű aldehidnek — ebben a képletben R^1 egyenes vagy elágazó szénláncú, 1—8 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, 1—4 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoportot is tartalmazhatnak — valamely II általános képletű ketonnal — ebben a képletben R^2 egyenes vagy elágazó szénláncú, 1—8 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, 1—4 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoportot is tartalmazhatnak — hidrogén és kondenzáló, valamint hidrogénező tulajdonságú katalizátor-rendszer jelenlétében magasabb hőmérsékleten végzett reagáltatásával azzal jellemezve, hogy az I és a II általános képletű vegyületet valamely ritka földfém oxidját vagy sóját vagy ritka földfémek oxidjainak vagy sóinak keverékét, és az elemek periódusos rendszerének VIII. csoportjába tartozó egy vagy több fémot adott esetben iners hordozón tartalmazó katalizátor-rendszer jelenlétében 80 és 280 °C között reagáltatjuk. (Elsőbbsége: 1977. április 6.)

2. Eljárás legalább 5 szénatomot tartalmazó ketonok előállítására valamely I általános képletű aldehidnek — ebben a képletben R^1 egyenes vagy elágazó szénláncú, 1—8 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, 1—4 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoportot is tartalmazhatnak — valamely II általános képletű ketonnal — ebben a képletben R^2 egyenes vagy elágazó szénláncú, 1—8 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, 1—4 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoportot is tartalmazhatnak — hidrogén és kondenzáló, valamint hidrogénező tulajdonságú katalizátor-rendszer jelenlétében magasabb hőmérsékleten végzett reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy az I és II általános képletű vegyületet valamely ritka földfém oxidját vagy ritka földfémek oxidjainak keverékét és az elemek periódusos rendszerének VIII. csoportjába tartozó egy vagy több fémot adott esetben iners hordozón tartalmazó katalizátor-rendszer jelenlétében 80 és 280 °C között reagáltatjuk. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

3. Eljárás legalább 5 szénatomot tartalmazó ketonok előállítására valamely I általános képletű aldehidnek —

ebben a képletben R^1 egyenes vagy elágazó szénláncú, 1—8 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, 1—4 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoportot is tartalmazhatnak — valamely II általános képletű ketonnal — ebben a képletben R^2 egyenes vagy elágazó szénláncú, 1—8 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot, 1—4 szénatomos alkilcsoportokkal szubsztituált fenilcsoportot jelent, és ezek a csoportok iners szubsztituensként hidroxil- vagy 1—4 szénatomos alkoxycsoportot is tartalmazhatnak — hidrogén és kondenzáló, valamint hidrogénező tulajdonságú katalizátor-rendszer jelenlétében magasabb hőmérsékleten végzett reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy az I és II általános képletű vegyületet valamely ritka földfém sóját vagy ritka földfémek sóinak keverékét és az elemek periódusos rendszerének VIII. csoportjába tartozó egy vagy több fémot adott esetben iners hordozón tartalmazó katalizátor-rendszer jelenlétében 80 és 280 °C között reagáltatjuk. (Elsőbbsége: 1976. június 5.)

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja azzal jellemezve, hogy a katalizátor-rendszer ritka földfém oxidként Pr_2O_3 -t és/vagy Nd_2O_3 -t és/vagy CeO_2 -t tartalmaz. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja azzal jellemezve, hogy a katalizátor-rendszer a ritka földfémek oxidját vagy a ritka földfémek oxidjainak keverékét iners hordozón tartalmazza. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja azzal jellemezve, hogy az iners hordozón a ritka földfém oxidjának vagy a ritka földfémek oxidjai keverékének mennyisége 0,2—20%. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja azzal jellemezve, hogy a katalizátor-rendszer az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó fémként palládiumot és/vagy platínát tartalmaz. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja azzal jellemezve, hogy a katalizátor-rendszer a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fémot vagy fémeket iners hordozón tartalmazza. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

9. A 8. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja azzal jellemezve, hogy a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fém mennyisége az iners hordozón 0,05—30 s%. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

10. Az 5. vagy 8. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja azzal jellemezve, hogy iners hordozóként alumíniumoxidot vagy aktív szenet használunk. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

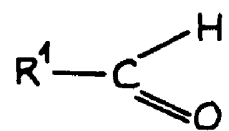
11. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja azzal jellemezve, hogy az I általános képletű aldehidet és a

II általános képletű ketont 140 és 220 °C között reagáltatjuk. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

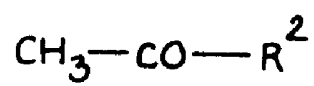
12. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja azzal jellemezve, hogy az I általános képletű aldehidet és a

5 II általános képletű ketont folyékony fázisban reagáltatjuk. (Elsőbbsége: 1976. április 8.)

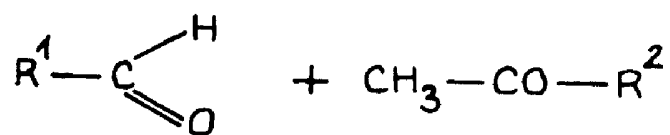
1 lap rajz



I



II



[A]

