



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 662 344 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 49/497
C 07 C 49/647

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4643/84

㉔ Anmeldungsdatum: 27.09.1984

㉔ Priorität(en): 28.09.1983 JP 58-179986

㉔ Patent erteilt: 30.09.1987

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1987

㉔ Inhaber:
Mitsubishi Chemical Industries Limited,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

㉔ Erfinder:
Tamura, Mitsuhiro,
Kita-Kyushu-shi/Fukuoka-ken (JP)
Katsumata, Haruo,
Kita-Kyushu-shi/Fukuoka-ken (JP)
Urakawa, Kiyoharu,
Kita-Kyushu-shi/Fukuoka-ken (JP)
Ohtani, Yoshiaki, Nakama-shi/Fukuoka-ken (JP)

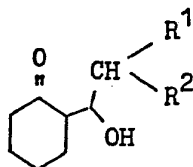
㉔ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanon und/oder 2-Alkyliden-cyclohexanon.**

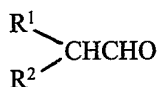
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanons und/oder eines 2-Alkyliden-cyclohexanons. Erfindungsgemäss wird die Umsetzung von Cyclohexanon mit einem aliphatischen Aldehyd in einem heterogenen System aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion durchgeführt. Auf diese Weise gelingt es, das 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanon und/oder das 2-Alkyliden-cyclohexanon mit hoher Selektivität zu erhalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanons der Formel

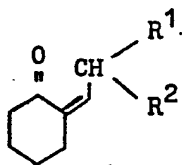


wobei jeder der Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyclohexanon mit einem aliphatischen Aldehyd der folgenden Formel

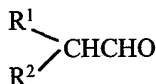


wobei R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, bei einer Temperatur von unterhalb 50 °C in Gegenwart einer Base in einem heterogenen System aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion umgesetzt, welche erhalten wurde durch Vermischen von Wasser mit Cyclohexanon und einem aliphatischen Aldehyd in der Weise, dass die Emulsion 1 Gew.-Teil einer organischen Phase, zusammengesetzt im wesentlichen aus dem Cyclohexanon und dem aliphatischen Aldehyd, und 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer wässrigen Phase, enthaltend die Base, umfasst.

2. Verfahren zur Herstellung eines 2-Alkylidencyclohexanons der Formel



wobei jeder der Reste R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyclohexanon mit einem aliphatischen Aldehyd der folgenden Formel



wobei R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C in Gegenwart einer Base in einem heterogenen System aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion umgesetzt, welche erhalten wurde durch Vermischen von Wasser mit Cyclohexanon und einem aliphatischen Aldehyd in der Weise, dass die Emulsion 1 Gew.-Teil einer organischen Phase, zusammengesetzt im wesentlichen aus dem Cy-

clohexanon und dem aliphatischen Aldehyd, und 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer wässrigen Phase, enthaltend die Base, umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 0 bis weniger als 50 °C beträgt.

(II) 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 70 bis 100 °C beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem aliphatischen Aldehyd um Isobutylaldehyd oder n-Butylaldehyd handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem aliphatischen Aldehyd um Isobutylaldehyd handelt.

15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man pro 1 Mol Cyclohexanon von 0,05 bis 0,8 Mol aliphatischen Aldehyd verwendet.

(I) 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man pro 1 Mol aliphatischer Aldehyd 20 von 0,1 bis 10 Mol Base einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass pro 1 Gew.-Teil organischer Phase von 1 bis 10 Gew.-Teile wässriger Phase vorliegen.

25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Basenkonzentration in der wässrigen Phase 1 bis 10 Gew.-% beträgt.

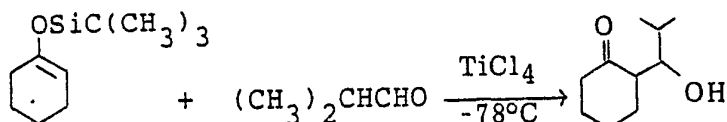
30 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanon (im folgenden auch vereinfacht als «Hydroxyalkyl-cyclohexanon» bezeichnet) und/oder von 2-Alkyliden-cyclohexanon (im folgenden auch vereinfacht als «Alkyliden-cyclohexanon» bezeichnet). Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem die gewünschten Produkte in guter Ausbeute unter weitgehender Vermeidung einer Bildung von Nebenprodukten erhalten werden, indem man die Umsetzung von Cyclohexanon mit einem aliphatischen Aldehyd unter speziellen 40 Bedingungen durchführt.

Hydroxyalkyl-cyclohexanone und Alkyliden-cyclohexanone sind brauchbare Zwischenprodukte auf dem Gebiet der organischen Chemie. So werden beispielsweise 2-(1-Hydroxyisobutyl)-cyclohexanon und 2-Isobutyliden-cyclohexanon 45 als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran verwendet, welches wiederum ein wichtiges Zwischenprodukt für 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-methylcarbamate darstellt. Die letztgenannte Verbindung ist ein Insektizid mit einem breiten 50 Wirkungsspektrum, das unter dem Handelsname Carbofuran bekannt ist (siehe europäische Patentanmeldung 90976).

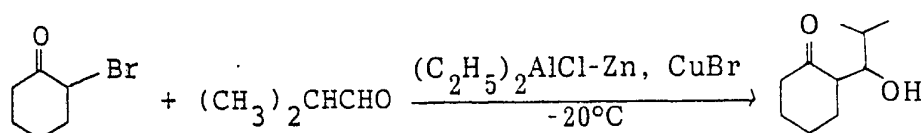
Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung eines 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanons und/oder eines 2-Alkyliden-cyclohexanons vorgeschlagen worden. Die folgenden 55 Reaktionen sind beispielsweise bekannt für die Herstellung des 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanons.

(i) MUKAIYAMA et al., J. Am. Chem. Soc. 96, 7503 (1974)

60



(ii) NOZAKI et al., Bull. Chem. Soc. Jap. 53, 3301 (1980)



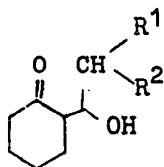
Diese Reaktionen sind jedoch unter praktischen Gesichtspunkten nicht sehr brauchbar, da sie spezielle Reagentien erfordern oder bei einer äusserst niedrigen Temperatur durchgeführt werden.

In Chemical Abstracts 57, 11 042e, ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von 2-Isobutyliden-cyclohexanon beschrieben. Dabei wird Cyclohexanon und Isobutylaldehyd der Aldol-Kondensation und Dehydratisierung unterworfen, und zwar in Gegenwart einer Base in einem homogenen Reaktionssystem, wobei ein Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird. Bei diesem Verfahren wird jedoch nachteiligerweise nur eine geringe Ausbeute von 41% erzielt.

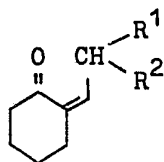
Es ist bisher kein vollständig zufriedenstellendes Verfahren zur Herstellung der gewünschten Produkte bekannt.

Von den Erfindern wurden umfangreiche Untersuchungen im Hinblick auf die Herstellung von 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanon und/oder 2-Alkyliden-cyclohexanon durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Selektivität hinsichtlich des gewünschten Produktes in bemerkenswerter Weise verbessert werden kann und die Bildung der als Nebenprodukte anfallenden, hochkondensierten Produkte in bemerkenswerter Weise unterdrückt werden kann, indem man die Aldol-Kondensation von Cyclohexanon und einem aliphatischen Aldehyd und/oder die Dehydratationsreaktion des resultierenden Hydroxyalkyl-cyclohexanons in einem heterogenen System aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion durchführt.

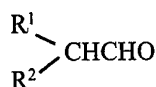
Erfindungsgemäss wird somit ein Verfahren zur Herstellung eines 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanons der folgenden Formel



wobei jeder der Reste R¹ und R², die gleich oder verschieden sein können, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder zur Herstellung eines 2-Alkyliden-cyclohexanons der folgenden Formel



wobei R¹ und R² die vorstehende Bedeutung haben, geschaffen, bei dem Cyclohexanon mit einem aliphatischen Aldehyd der folgenden Formel



wobei R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base umsetzt, und zwar in einem heterogenen System aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion, die erhalten

wurde durch Vermischen von Wasser mit Cyclohexanon und einem aliphatischen Aldehyd in der Weise, dass die Emulsion 1 Gew.-Teil einer organischen Phase umfasst, welche im wesentlichen aus dem Cyclohexanon und dem aliphatischen Aldehyd zusammengesetzt ist, sowie 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer wässrigen Phase, welche die Base enthält.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

Die erfindungsgemässe Umsetzung, d.h. die Umsetzung, bei der der aliphatische Aldehyd der Formel (I) an das Cyclohexanon addiert wird unter Bildung des 2-(1-Hydroxyalkyl)-cyclohexanons der Formel (II), stellt eine sog. Aldol-Kondensation dar. Diese Umsetzung wird daher in der vorliegenden Beschreibung als «Kondensation oder Kondensationsreaktion» bezeichnet, obwohl es sich korrekterweise um eine Additionsreaktion handelt.

Als spezielle Beispiele des aliphatischen Aldehyds der Formel (I) als dem Ausgangsmaterial für das erfindungsgemässe Verfahren seien beispielsweise erwähnt: Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butylaldehyd, Isobutylaldehyd und 2-Ethylbutylaldehyd. Isobutylaldehyd und n-Butylaldehyd sind dabei besonders bevorzugt.

Andererseits umfassen die Hydroxyalkyl-cyclohexanone der Formel (II) und/oder die Alkyliden-cyclohexanone der Formel (III), welche erfindungsgemäss erhalten werden, verschiedene Verbindungen, und zwar abhängig von dem als Ausgangsmaterial eingesetzten aliphatischen Aldehyd der Formel (I). Als spezielle Beispiele des Hydroxyalkyl-cyclohexanons seien erwähnt: 2-(1-Hydroxyethyl)-cyclohexanon, 2-(1-Hydroxypropyl)-cyclohexanon, 2-(1-Hydroxybutyl)-cyclohexanon, 2-(1-Hydroxysobutyl)-cyclohexanon und 2-(1-Hydroxy-2-ethylbutyl)-cyclohexanon. Dabei sind 2-(1-Hydroxybutyl)-cyclohexanon und 2-(1-Hydroxysobutyl)-cyclohexanon besonders bevorzugt.

Als spezielle Beispiele des Alkyliden-cyclohexanons seien erwähnt: 2-Ethyliden-cyclohexanon, 2-Propyliden-cyclohexanon, 2-Butyliden-cyclohexanon, 2-Isobutyliden-cyclohexanon und 2-(2-Ethylbutyliden)-cyclohexanon. Dabei sind 2-Butyliden-cyclohexanon und 2-Isobutyliden-cyclohexanon besonders bevorzugt.

Das Molverhältnis des aliphatischen Aldehyd zu dem Cyclohexanon bei der Kondensationsreaktion der vorliegenden Erfindung beträgt 0,05 bis 0,8:1, vorzugsweise 0,1 bis 0,7:1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6:1. Die Umsetzung kann selbstverständlich auch ausserhalb der genannten Bereiche durchgeführt werden. Falls jedoch das Molverhältnis des aliphatischen Aldehyds zu dem Cyclohexanon gross wird, nimmt die Bildung von Nebenprodukten, wie 2,6-Bis-(1-hydroxyalkyl)-cyclohexanon und/oder 2,6-Dialkyliden-cyclohexanon zu und die Selektivität für das angestrebte Produkt nimmt ab, was unvorteilhaft ist. Das Gemisch aus Cyclohexanon und dem aliphatischen Aldehyd stellt eine organische Phase dar, wobei eine überschüssige Menge an Cyclohexanon als Lösungsmittel dient. Folglich ist kein spezielles organisches Lösungsmittel für die Kondensationsreaktion erforderlich.

Bei den erfindungsgemässen Kondensations- und Dehydratationsreaktionen liegt eine wässrige Phase mit einem Gehalt einer Base im Reaktionssystem vor, und zwar derart, dass das Reaktionssystem eine Emulsion wird und die Um-

setzung in einem heterogenen System durchgeführt wird.

Als Base, welche als Katalysator dient, können ein Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat eines Alkalimetalls wirksam eingesetzt werden. Es ist ferner möglich, ein Erdalkalimetallhydroxid zu verwenden. Besonders bevorzugt ist ein Alkalimetallhydroxid. Im allgemeinen wird die Base in einer Menge von 0,1 bis 10 Mol, bezogen auf 1 Mol des aliphatischen Aldehyds, eingesetzt. Die Basenkonzentration in der wässrigen Phase beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%.

Bei der vorliegenden Erfindung wird das Gewichtsverhältnis der wässrigen Phase zu der organischen Phase als Wasserphasenverhältnis bezeichnet. Falls das Wasserphasenverhältnis 0,5 bis 20 beträgt, liegt das Reaktionssystem im allgemeinen als Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ vor und es ist unter diesen Bedingungen möglich, die erfindungsgemässe heterogene Reaktion durchzuführen. Das Wasserphasenverhältnis beträgt vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 2 bis 8. Je grösser das Wasserphasenverhältnis ist, umso grösser werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Kondensations- und Dehydratationsreaktionen. Folglich wird auch die Selektivität hinsichtlich des gewünschten Produktes besser. Der Grund für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle eines grossen Wasserphasenverhältnisses ist vermutlich folgender.

Bei der erfindungsgemässen Reaktion handelt es sich um eine Reaktion in einem heterogenen System. Dieses umfasst eine wässrige Phase und die organische Phase. Demgemäss kommt es mit zunehmender Wassermenge dazu, dass das Reaktionssystem als Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ vorliegt, bei dem die Kontaktfläche an der Grenzfläche zunimmt, was wiederum hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge hat.

Falls jedoch das Wasserphasenverhältnis zu gross ist, treten Schwierigkeiten auf. Die Abtrennung der flüssigen Schicht von der wässrigen Schicht bei der Isolierung des gewünschten Produktes nach der Umsetzung wird schwierig oder das gewünschte Produkt neigt dazu, sich in der wässrigen Phase aufzulösen, was ebenfalls unerwünscht ist. Falls andererseits das Wasserphasenverhältnis zu klein ist, liegt das Reaktionssystem als Emulsion vom Wasser-in-Öl-Typ vor, was eine Verringerung der Ausbeute an angestrebtem Produkt zur Folge hat und was naturgemäss unerwünscht ist. Es wird angenommen, dass bei dem heterogenen Reaktionssystem der vorliegenden Erfindung die Ausbeute an angestrebtem Produkt in empfindlicher Weise beeinflusst wird durch die Verteilungskoeffizienten von z.B. dem Ausgangsmaterial-Aldehyd, dem gewünschten Produkt und den Nebenprodukten in der organischen und wässrigen Phase des Reaktionssystems.

Die Reaktionstemperatur wird in einem Bereich von nicht über 150 °C gewählt. Falls man die Umsetzung bei einer relativ niedrigen Temperatur durchführt, wird das Hydroxyalkyl-cyclohexanon erhalten als Produkt der Kondensation von Cyclohexanon mit dem aliphatischen Aldehyd. Falls man die Umsetzung bei einer relativ hohen Temperatur durchführt, laufen die Kondensations- und die Dehydratationsreaktion in einer einzigen Stufe ab, und man erhält das Alkyliden-cyclohexanon. Um das Hydroxyalkyl-cyclohexanon als Hauptkomponente des Produkts zu erhalten, sollte die Reaktionstemperatur im allgemeinen weniger als 50 °C betragen, vorzugsweise von 0 bis weniger als 50 °C, insbesondere bevorzugt von 5 bis 40 °C. Falls die Reaktionstemperatur zu gering ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf praktisch nicht mehr brauchbare Werte verringert.

Falls man andererseits das Alkyliden-cyclohexanon als Hauptkomponente des Produktes in einer einzigen Stufe von Kondensations- und Dehydratationsreaktionen erhalten

will, sollte die Reaktionstemperatur im allgemeinen 50 bis 150 °C betragen, vorzugsweise 70 bis 100 °C, insbesondere bevorzugt 75 bis 96 °C (d.h. dem azeotropen Siedepunkt eines Gemisches von Wasser und Cyclohexanon). Je höher die Temperatur ist, umso grösser wird die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Menge an Nebenprodukten, wie einem 2,6-Dialkyliden-cyclohexanon, zu. Falls ferner bei der hohen Temperatur das Wasserphasenverhältnis zu gross ist, steigt die Menge des Nebenproduktes, z.B. des 2,6-Dialkyliden-cyclohexanons, ebenfalls an. Folglich ist es bei dem heterogenen Reaktionssystem der Erfindung erforderlich, zweckentsprechende Reaktionsbedingungen auszuwählen, und zwar unter Berücksichtigung der Gesamteffekte von Reaktionstemperatur und Wasserphasenverhältnis.

Die Reaktionszeit wird je nach Wunsch festgelegt, und zwar unter Berücksichtigung des Molverhältnisses von aliphatischem Aldehyd zu Cyclohexanon, des Wasserphasenverhältnisses, der Basenkonzentration und der Reaktionstemperatur sowie in Abhängigkeit von dem gewünschten Produkt. Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen 30 Minuten bis 6 Stunden. Falls lediglich die Kondensationsreaktion bei einer relativ niedrigen Temperatur durchgeführt werden soll, wird die Reaktionszeit vorzugsweise auf einen Bereich von 1 bis 5 Stunden eingestellt. Falls hingegen die Kondensation und Dehydratation in einer einzigen Stufe bei relativ hoher Temperatur durchgeführt werden, ist es unter industriellen Gesichtspunkten vorteilhaft, die Reaktionszeit in einem Bereich von 1 bis 3 Stunden einzustellen.

Bei der erfindungsgemässen Umsetzung handelt es sich um eine Reaktion in einem heterogenen System. Folglich ist es im Sinne einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wichtig, die Kontaktfläche zu steigern. Ein unzureichend durchmischter Zustand, bei dem die organische Schicht und die wässrige Schicht unabhängig nebeneinander vorliegen, d.h. der Zustand, bei dem die wässrige Schicht und die organische Schicht voneinander getrennt sind, ist unerwünscht. Es ist folglich notwendig, in einem ausreichenden Mass zu rühren oder auf andere Weise für eine zweckentsprechende Durchmischung des Reaktionssystems zu sorgen, so dass das gesamte Reaktionssystem in Form einer einheitlichen Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ vorliegt.

Nach der Umsetzung wird das gewünschte Produkt nach herkömmlichen chemischen Verfahren isoliert. Das Reaktionsgemisch wird beispielsweise stehengelassen, damit sich zwei Schichten ausbilden, und zwar aus der Wasserphase und der organischen Phase. Anschliessend wird die organische Phase von der wässrigen Phase abgetrennt und das gewünschte Produkt wird aus der organischen Schicht isoliert. Die Temperatur für die Abtrennung liegt auf einem Niveau der oben erwähnten Reaktionstemperatur. Vor der Trennung von organischer Schicht und wässriger Schicht kann das Reaktionsgemisch durch Zusatz einer anorganischen Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, und einer organischen Säure, wie Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phthalsäure oder Oxalsäure, neutralisiert werden. In einem solchen Fall wird jedoch die wässrige Phase nach der Neutralisation verworfen und das gewünschte Produkt aus der organischen Schicht durch Destillation isoliert.

Falls andererseits die Neutralisation nach der Abtrennung durchgeführt wird, kann lediglich die organische Phase mit einer beliebigen, zweckentsprechenden Säure, vorzugsweise Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phthalsäure oder Oxalsäure, neutralisiert werden. Auf diese Weise kann die Einstellung des pH-Wertes leicht durchgeführt werden. In diesem Fall kann die wässrige Schicht verworfen werden. Sie

kann jedoch auch wiederverwendet werden, indem man sie als Quelle für die wässrige Phase des heterogenen Reaktionssystems zurückführt. Eine derartige Kreislaufführung ist unter industriellen Gesichtspunkten vorteilhaft.

Die organische Phase enthält nach der Neutralisation ein Hydroxyalkyl-cyclohexanon und/oder ein Alkyliden-cyclohexanon, nichtumgesetztes Cyclohexanon, hochsiedende Nebenprodukte, wie 2,6-Bis-(1-hydroxyalkyl)-cyclohexanon und/oder 2,6-Dialkyliden-cyclohexanon, und zwar in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, sowie 4 bis 5% Wasser. Eine solche organische Phase wird zunächst einer Destillation unterworfen, um das Cyclohexanon zurückzugewinnen. Anschliessend wird das restliche Gemisch fraktioniert destilliert. Dabei wird das gewünschte Produkt von den hochsiedenden Nebenprodukten abgetrennt und isoliert.

Die Destillation wird unter atmosphärischem Druck oder unter verringertem Druck durchgeführt, vorzugsweise unter einem verringerten Druck von 1 bis 100 mmHg. Das in der organischen Phase enthaltene Wasser wird zusammen mit Cyclohexanon azeotrop abdestilliert. Das zurückgewonnene Cyclohexanon kann so, wie es ist, der erfindungsgemässen Umsetzung zugeführt werden. Mittels des obigen Destillationsverfahren können das Cyclohexanon, das Hydroxyalkyl-cyclohexanon, das Alkyliden-Cyclohexanon und die hochsiedenden Nebenprodukte relativ leicht voneinander getrennt werden. Man kann das gewünschte Produkt in einer Reinheit von mindestens 98% erhalten.

Da erfindungsgemäss die Umsetzung in einem heterogenen System abläuft, wobei eine wässrige alkalische Lösung eingesetzt wird, ist es nicht erforderlich, spezielle organische Lösungsmittel oder spezielle Reaktanten einzusetzen. Das gewünschte Produkt kann mittels einer einfachen Verfahrensweise mit guter Selektivität erhalten werden. Durch zweckentsprechende Auswahl des Wasserphasenverhältnisses, des Molverhältnisses von aliphatischem Aldehyd zu Cyclohexanon, der Reaktionstemperatur und dergl. ist es ferner möglich, die Selektivität für das angestrebte Produkt auf so hohe Werte wie 80%, gegebenenfalls über 90%, zu steigern, und zwar bezogen auf den aliphatischen Aldehyd und/oder Cyclohexanon.

Darüber hinaus ist die Reaktionsgeschwindigkeit des aliphatischen Aldehyds hoch. Eine Rückgewinnungsstufe für den aliphatischen Aldehyd kann daher entfallen. Man kann somit das Hydroxyalkyl-cyclohexanon und/oder Alkyliden-cyclohexanon auf industriell vorteilhafte Weise erhalten. Es braucht lediglich das im Überschuss eingesetzte Cyclohexanon zurückgewonnen und im Kreislauf geführt zu werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

In einen 1 l Trennkolben, der mit einem Mantel ausgerüstet ist sowie mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Thermometer und einem Tropftrichter, gibt man 767 ml einer wässrigen Natriumhydroxidlösung mit einer Konzentration von 2,5 Gew.-%. Die Innentemperatur wird auf 90 °C gesteigert und 192 g einer Mischung von Isobutylaldehyd (IBD) und Cyclohexanon (CHN) (IBD/CHN-Molverhältnis = 0,3) werden innerhalb kurzer Zeit in den Kolben eingespeist. Dieser Zeitpunkt wird als Beginn der Reaktion angenommen. Nachdem die Umsetzung 1 h unter ausreichendem Rühren fortgesetzt wurde, wird das Reaktionsgemisch stehengelassen und die organische Schicht von der wässrigen Schicht getrennt. Die organische Phase und die wässrige Phase werden jeweils analysiert. Die Ergebnisse

sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Analysen wurden folgendermassen durchgeführt.

5 Organische Phase

Eine Menge der organischen Phase im Bereich von 0,2 bis 0,25 g wird genau eingewogen und in einen 10 ml Messkolben eingefüllt. Eine Ethanollösung, enthaltend 40 mg n-Heptanol, wird als interne Standardsubstanz zugesetzt. Anschliessend werden einige wenige kleine Stücke Trockeneis zur Neutralisierung zugegeben. Nachfolgend wird Ethanol zugesetzt, um das Gesamtvolumen auf 10 ml zu bringen.

15 Wässrige Phase

Etwa 20 g der wässrigen Phase werden genau eingewogen und in einen 25 ml Messkolben eingefüllt. Eine Ethanollösung, enthaltend 40 mg n-Heptanol, als interne Standardsubstanz wird zugesetzt. Anschliessend wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure zur Einstellung des pH-Wertes auf 7 zugegeben und das Gesamtvolumen auf 25 ml gebracht.

Analysen

Die organische Phase und die wässrige Phase, welche auf die vorstehende Weise vorbereitet wurden, werden mittels Gaschromatographie unter folgenden Bedingungen analysiert.

| | |
|--------------------|-----------------------------------|
| 30 Säule | PEG 20 M (10%) |
| Säulentemperatur | 50 bis 200 °C 4 °C/min |
| Detektortemperatur | 250 °C |
| Trärgas | 80 ml/min N ₂ |
| Wasserstoff | 0,6 kg/cm ² Überdruck |
| 35 Luft | 1,0 kg/cm ² Überdruck. |

In Tabelle 1 steht BCHN für 2-Isobutyliden-cyclohexanon und DBCHN für 2,6-Diisobutyliden-cyclohexanon.

Beispiele 2 bis 10

Die Umsetzung des Beispiels 1 wird wiederholt. Dabei werden jedoch die Bedingungen hinsichtlich Aldehyd-/CHN-Molverhältnis, Wasserphasenverhältnis (Gewichtsverhältnis), Konzentration der wässrigen alkalischen Lösung (Gew.-%), Temperatur und/oder Reaktionszeit durch die in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen ersetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11

Die Umsetzung erfolgt gemäss Beispiel 2. Es wird jedoch n-Butylaldehyd anstelle von Isobutylaldehyd verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Im Falle des Beispiels 11 in Tabelle 1 steht BCHN für 2-n-Butyliden-cyclohexanon und DBCHN für 2,6-Di-n-butyliden-cyclohexanon.

Vergleichsbeispiel 1

Die Umsetzung erfolgt gemäss Beispiel 2. Dabei wird jedoch das Wasserphasenverhältnis auf 0,2 geändert, d.h. es liegt ausserhalb des erfindungsgemässen Bereichs. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Selektivität für 2-Isobutyliden-cyclohexanon ist niedrig, und zwar geringer als 50%.

Tabelle 1

| Bsp. | Reaktionsbedingungen | | | | | Reaktionsergebnisse | | | | |
|-----------|---|--|---|---------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------------|-------|
| | Aldehyd/ CHN (Mol- ver- hÄltn.) | Wasser- phasen- verhÄltn. (Gew. Verh.) | Konzent- rat. d. wÄssr. alkal. Lösung (Gew.-%) | Temp. (°C) | Zeit (h) | restl. Alde- hyd (Mol- %) | Selektivität (%), bez. auf Aldehyd | | Selektivität (%), bez. auf CHN | |
| | | | | | | | BCHN | DBCHN | BCHN | DBCHN |
| 1 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 90 | 1 | 0,6 | 91,2 | 4,1 | 91,3 | 2,0 |
| 2 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 80 | 1 | 2,1 | 93,2 | 3,5 | 92,7 | 2,3 |
| 3 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 70 | 1 | 3,2 | 80,9 | 2,3 | 83,4 | 1,2 |
| 4 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 70 | 3 | 0,6 | 94,1 | 4,7 | 96,2 | 2,4 |
| 5 | 0,3 | 2,0 | 2,5 | 80 | 1 | 3,3 | 85,5 | 5,0 | 79,9 | 2,2 |
| 6 | 0,3 | 8,0 | 2,5 | 80 | 1 | 0,4 | 93,7 | 4,9 | 92,1 | 2,2 |
| 7 | 0,1 | 4,0 | 2,5 | 80 | 1 | 0,1 | 97,9 | 2,0 | 99,0 | 1,0 |
| 8 | 0,6 | 4,0 | 2,5 | 80 | 1 | 3,1 | 86,9 | 6,0 | 90,6 | 3,4 |
| 9 | 0,8 | 4,0 | 2,5 | 80 | 1 | 5,4 | 82,2 | 8,0 | 88,8 | 6,5 |
| 10 | 0,3 | 4,0 | 5,0 | 80 | 1 | 0,6 | 93,5 | 3,5 | 94,9 | 1,8 |
| 11 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 80 | 1 | 2,5 | 92,8 | 3,5 | 91,5 | 1,9 |
| Vgl. B. 1 | 0,3 | 0,2 | 2,5 | 80 | 1 | 10,5 | 47,4 | 3,7 | 45,8 | 1,7 |

Beispiel 12

In einem 1 l Trennkolben, der mit einem Heizmantel ausgerüstet ist sowie mit einem Rührer, einem Rückflusskühler, einem Thermometer und einem Tropftrichter, gibt man 767 ml einer wässrigen Natriumhydroxidlösung mit einer Konzentration von 2,5 Gew.-%. Die Innentemperatur wird bei 40 °C gehalten und es werden 192 g einer Mischung von Isobutylaldehyd und Cyclohexanon (IBD/CHN-Molverhältnis = 0,3) innerhalb kurzer Zeit in den Kolben eingespeist. Dieser Zeitpunkt wird als Beginn der Reaktion angenommen. Nachdem die Umsetzung 1 h unter ausreichendem Rühren fortgeführt wurde, wird das Reaktionsgemisch stehengelassen. Die organische Schicht wird von der wässrigen Schicht getrennt. Die organische Phase und die wässrige Phase werden jeweils analysiert, wobei man die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse erhält. Die Analysen werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.

In Tabelle 2 steht HBCHN für 2-(1-Hydroxyisobutyl)-cyclohexanon und BCHN für 2-Isobutyliden-cyclohexanon.

Beispiele 13 bis 16

Die Umsetzungen werden gemäss Beispiel 12 durchgeführt. Dabei werden jedoch die Reaktionsbedingungen hinsichtlich Aldehyd/CHN-Molverhältnis, Wasserphasenverhältnis (Gewichtsverhältnis), Temperatur und/oder Reaktionszeit entsprechend den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen geändert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 17

Die Umsetzung wird gemäss Beispiel 12 durchgeführt. Dabei wird jedoch n-Butylaldehyd anstelle von Isobutylaldehyd eingesetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 30 °C eingestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Im Falle des Beispiels 17 in Tabelle 2 steht jedoch HBCHN für 2-(1-Hydroxy-n-butyl)-cyclohexanon und BCHN für 2-n-Butyliden-cyclohexanon.

Tabelle 2

| Reaktionsbedingungen | | | | | | | Reaktionsergebnisse | | | Selektivität (%), bez. auf CHN | | |
|----------------------|------------------------------------|---|--|----------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------|-----------------------------|-----------------------------------|------|-----------------------------|
| Bsp. Nr. | Aldehyd/ CHN (Mol- verh.) | Wasser- phasen- verh. (Gew. Ver- höltn.) | Konz. d. wässr. alk. Lösung (Gew.- %) | Temp. (°C) | Zeit (h) | restl. Aldehyd (Mol.- %) | Selektivität (%), bez. auf Aldehyd | | | Selektivität (%), bez. auf CHN | | |
| | | | | | | | Mono-Addukt HBCHN | BCHN | Di-Ad- dukt ⁺ | Mono-Addukt HBCHN | BCHN | Di-Ad- dukt ⁺ |
| 12 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 40 | 1 | 3,6 | 87,8 | 3,8 | 0,7 | 92,4 | 4,0 | 0,4 |
| 13 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 30 | 1 | 6,9 | 89,6 | 1,7 | 0,3 | 95,4 | 1,8 | 0,1 |
| 14 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 20 | 5 | 2,5 | 88,3 | 2,6 | 0,5 | 93,8 | 2,8 | 0,3 |
| 15 | 0,1 | 4,0 | 2,5 | 30 | 1 | 4,2 | 91,7 | 1,4 | 0,1 | 96,1 | 1,4 | 0,1 |
| 16 | 0,3 | 8,0 | 2,5 | 30 | 1 | 3,0 | 86,6 | 4,9 | 1,1 | 91,5 | 5,2 | 0,6 |
| 17 | 0,3 | 4,0 | 2,5 | 30 | 1 | 3,7 | 86,7 | 3,4 | 0,8 | 93,0 | 3,6 | 0,4 |

⁺ das Di-Addukt stellt das entsprechende 2,6-Bis-(1-hydroxyalkyl)-cyclohexanon und 2,6-Di-alkyliden-cyclohexanon dar.