



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 49/203
C 07 C 45/54



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

634 287

⑳ Gesuchsnummer:	14081/77	㉚ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	17.11.1977		
㉓ Priorität(en):	20.11.1976 DE 2652863 02.07.1977 DE 2729975	㉛ Erfinder:	Dr. Heinrich Pasedach, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. Rudolf Mohr, Lampertheim (DE) Dr. Axel Nissen, Leimen (DE)
㉔ Patent erteilt:	31.01.1983		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	31.01.1983	㉜ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-2-hepten-6-on.

⑤⑦ 2-Methyl-2-hepten-6-on wird durch Umsetzen von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit Acetessigsäurealkylestern bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von organischen Aluminiumverbindungen hergestellt. Das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester setzt man bei Temperaturen von 140 bis 180°C im Molverhältnis 0,8 : 1 bis 2,0 : 1 so um, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht länger als 2 Stunden mehr als 15 Gew.-% beträgt.

2-Methyl-2-hepten-6-on ist ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung von Riechstoffen und Vitaminen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-2-hepten-6-on durch Umsetzen von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit Acetessigsäurealkylestern bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von organischen Aluminiumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 140 bis 180 °C im Molverhältnis 0,8:1 bis 2,0:1 so umsetzt, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht länger als 2 Stunden mehr als 15 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester im Molverhältnis 1:1 bis 1,5:1 umsetzt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester so umsetzt, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht länger als 1 Stunde mehr als 15 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester so umsetzt, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 140 bis 180 °C im Molverhältnis 1,1:1 bis 1,5:1 in dem Masse in eine Lösung der Aluminiumverbindung in 2-Methyl-2-hepten-6-on einträgt, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Aluminiumverbindung Aluminiumtriphenolat verwendet.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-2-hepten-6-on durch Umsetzen eines Acetessigsäurealkylesters mit 2-Methyl-3-buten-2-ol bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von organischen Aluminiumverbindungen wie Aluminiumtrialkoholat, Aluminiumalkylacetoacetat oder Aluminiumtrioxyalat.

Dieses Verfahren, sieht man von den erfindungsgemässen Verbesserungen ab, ist aus der Arbeit von Teisseire et al. in «Recherches» Juni 1956, S. 31, bekannt, jedoch erhält man hierbei die für technische Synthesen gänzlich unzulänglichen Ausbeuten von nur etwa 56%. Setzt man hingegen anstelle von einem Acetessigsäurealkylester Diketen mit dem 2-Methyl-3-buten-2-ol in Gegenwart von Aluminiumtriisopropylat um, so erzielt man 2-Methyl-2-hepten-6-on in Ausbeuten von 83% (vgl. «Advances in Organic Chemistry», Band II, 1960, S. 246). Der letztgenannten Arbeit ist dementsprechend auch zu entnehmen, dass bei der Herstellung von 2-Methyl-2-hepten-6-on als Ausgangsverbindung dem Diketen der Vorzug vor einem Acetessigsäurealkylester zu geben sei. Diese Empfehlung ist für den Labormassstab sicher berechtigt, jedoch für die industrielle Herstellung des Methylheptenons nicht akzeptabel. Die Unbeständigkeit des Diketens erfordert allein aus Sicherheitsgründen einen grossen apparativen Aufwand. Darüberhinaus müssen für die Erzielung der hohen Ausbeuten sowie für einen gleichmässigen Betrieb der Anlage Vorkehrungen getroffen werden, die den Ausbeutevorteil weitgehend wieder aufwiegen. Weiterhin ist aus der deutschen Patentschrift 1 068 696 bekannt, 2-Me-

thyl-2-hepten-6-on durch Einführen von 2-Methyl-3-buten-2-ol in ein auf 160 bis 250 °C vorgewärmtes Reaktionsgemisch, bestehend aus einem Acetessigsäurealkylester, einem Gemisch aus einem Acetessigsäurealkylester und einem inerten Lösungsmittel oder einem Gemisch aus dem 2-Methyl-3-buten-2-ol mit einem Acetessigsäurealkylester und einem Lösungsmittel, herzustellen. Jedoch auch nach diesem Verfahren werden nur Ausbeuten von 63 bis 66% der Theorie, bezogen auf umgesetzten Acetessigsäurealkylester erhalten.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, das Methylheptenon aus Acetessigsäurealkylestern und 2-Methyl-3-buten-2-ol wirtschaftlicher als bisher herzustellen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man 2-Methyl-2-hepten-6-on durch Umsetzen von 2-Methyl-3-buten-2-ol mit Acetessigsäurealkylestern bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart einer organischen Aluminiumverbindung in sehr hohen Ausbeuten erhält, wenn man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 140 bis 180 °C im Molverhältnis 0,8:1 bis 2,0:1, vorzugsweise 1:1 bis 1,50:1 so umsetzt, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht länger als 2 Stunden, vorzugsweise nicht länger als 1 Stunde, mehr als 15 Gew.-% beträgt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht mehr als 5 Gew.-% beträgt.

Praktisch erreicht man die erfindungsgemässen Bedingungen auf einfache Weise z. B. dadurch, dass man in einem Reaktionsgefäss mit Fraktionierkolonne eine Lösung der Aluminiumverbindung in Acetessigsäurealkylester, in einem Gemisch aus Acetessigsäurealkylester und geringen Mengen Methylbutenol, in einem hochsiedenden inerten Lösungsmittel wie Tetralin oder Dimethylformamid oder in einer hochsiedenden schwachen Base wie z. B. Chinolin oder Dimethylanilin oder aber in einer kleinen Menge des Reaktionsproduktes 2-Methyl-2-hepten-6-on, vorlegt und zu dieser Lösung bei der Reaktionstemperatur nach Massgabe der fortschreitenden Reaktion Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester in einem solchen Molverhältnis einführt, dass innerhalb von 2 Stunden, vorzugsweise innerhalb von 1 Stunde ein molarer Überschuss an Methylbutenol im Reaktionsgemisch vorhanden ist, wobei man darauf achten muss, dass der bei der Umsetzung gebildete Alkohol am Kopf der Fraktionierkolonne möglichst ohne erhebliche Beimengungen an Methylbutenol abdestilliert.

Das Fortschreiten der Reaktion kann anhand der Kohlendioxidentwicklung und/oder anhand der Menge des vom Acetessigsäurealkylester abgespaltenen Alkanol verfolgt werden. Die Konzentration des Acetessigsäurealkylesters im Reaktionsgemisch kann durch gaschromatographische Analyse bestimmt werden.

Ein einfaches Einführen des Acetessigsäurealkylesters in überschüssiges, die Aluminiumverbindung enthaltendes, Methylbutenol bei der Reaktionstemperatur ist dagegen nicht möglich, da das 2-Methyl-3-buten-2-ol einen Siedepunkt von nur 98 °C besitzt und die Umsetzung erst ab 140 °C einsetzt.

Eine besonders vorteilhafte Durchführungsweise des erfindungsgemässen Verfahrens liegt vor, wenn man das Methylbutenol und den Acetessigsäurealkylester bei Temperaturen von 140 bis 180 °C im Molverhältnis 1,1:1 bis 1,5:1 in dem Masse in eine Lösung der Aluminiumverbindung in 2-Methyl-2-hepten-6-on einträgt, dass die Konzentration an Acetessigsäurealkylester im Reaktionsgemisch nicht mehr als 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als etwa 5 Gew.-% beträgt.

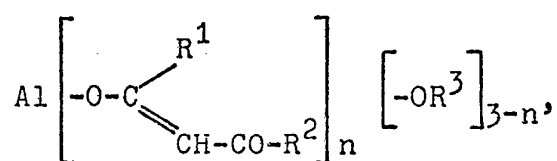
Unter den erfindungsgemässen Reaktionsbedingungen wird die Umsetzung so geführt, dass im Reaktionsgemisch praktisch kein Methylbutenolacetoacetat nachweisbar ist,

was für die Erzielung der erfindungsgemässen hohen Ausbeuten wesentlich ist.

Die Reaktion gelingt prinzipiell mit beliebigen Acetessigsäurealkylestern, jedoch werden der Methylester und der Äthylester sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus verfahrenstechnischen Gründen bevorzugt, da diese Alkohole niedriger siedend als das 2-Methyl-3-buten-2-ol ($K_p = 98^\circ\text{C}$) und somit durch fraktionierte Destillation laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können.

Die anzuwendende Methylbutenolmenge beträgt in der Regel mindestens 1,1 Mol pro Mol Acetessigsäurealkylester. Sie hängt von der Trennfähigkeit der Fraktionierkolonne ab. Je besser die Trennfähigkeit der Kolonne, umso geringer sind die Methylbutenolmengen, die beim Abdestillieren des Alkohols mit ausgeschleust werden. Im allgemeinen werden etwa 1,2 bis 1,5 Mol pro Mol Acetessigester benötigt.

Als organische Aluminiumverbindungen kommen für das erfindungsgemässe Verfahren im allgemeinen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R^1 und R^2 Alkyl oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppen bedeuten, R^3 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, in Betracht. Es handelt sich im allgemeinen also um niedere Aluminiumtrialkoholate wie Aluminiumtrimethylat, -triäthylat, -triisopropylat, -tri-*sek.*-butylat sowie um Verbindungen, die bei der Umsetzung der genannten Aluminiumtrialkoholate mit stöchiometrischen Mengen von Acetylacetonat, Alkylacetoacetat oder Alkylmalonat unter Alkoholabspaltung gebildet werden. Genannt seien beispielsweise Aluminiumtriacetoacetat, Aluminiumtriacetylacetonat, Aluminiummonoacetoacetat-diäthylat, Aluminiumdiacetoacetat-monoäthylat, Aluminiummonoacetoacetat-diisopropylat; Aluminiumdiacetoacetat-monoisopropylat. Bevorzugt verwendet man die Aluminiumtrialkoholate, insbesondere das Aluminiumtriisopropylat.

Es wurde ferner gefunden, dass man bei diesem Verfahren ein besonders reines 2-Methyl-2-hepten-6-on erhält, wenn man als organische Aluminiumverbindung die für derartige Umsetzungen bisher noch nicht eingesetzten Aluminiumtriaryloxylate verwendet.

Als Aluminiumtriaryloxylate bezeichnen wir die Aluminiumsalze von aromatischen Hydroxyverbindungen, wie Aluminiumtriphenolat, Aluminiumtrikresolate, Aluminiumtrixenolate, Aluminiumtrinaphtholate, deren Arylreste auch durch niedere Alkyl- oder Alkyloxygruppen, d. h. Alkyl- oder Alkyloxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Hydroxygruppen oder Phenyl substituiert sein können. Mit besonderem Vorteil verwendet man das relativ leicht zugängliche Aluminiumtriphenolat.

Die Menge der Aluminiumverbindung wird allgemein so bemessen, dass ihre Konzentration im Reaktionsgemisch 0,05 Gew.-% Al nicht unterschreitet und zu Beginn der Reaktion 6 Gew.-% Al nicht überschreitet. Bezogen auf umzusetzenden Acetessigsäurealkylester werden im allgemeinen etwa 1 bis 5 Gew.-% an der Aluminiumverbindung benötigt. Für das bevorzugt verwendete Aluminiumtriisopropylat sind z. B. Mengen von etwa 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den umzusetzenden Acetessigsäurealkylester erforderlich. Die Umsetzung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchge-

führt werden. Zweckmässigerweise arbeitet man unter Normaldruck. Erhöhter Druck von etwa 1 bis 10 atü bietet aber in technischen Apparaten oft Vorteile, da durch diese Massnahme im Reaktionsgemisch bequem eine höhere Konzentration am leichter siedenden Methylbutanol aufrechterhalten werden kann. Gleichzeitig erreicht man eine bessere Trennung von Methanol und Methylbutenol in der Fraktionierkolonne, die unter Atmosphärendruck durch die freiwerdende Kohlensäure erschwert ist.

Durch die Anwendung erhöhten Druckes kann die anzuwendende Methylbutenolmenge beträchtlich reduziert werden. Erhöhter Druck von 1 bis 10 atü gestattet ausserdem eine Anhebung der Reaktionstemperatur auf 170 bis 180 $^\circ\text{C}$. Die Chargendauer wird erheblich verkürzt und dadurch die Kapazität der Anlage beträchtlich erhöht. Bei den kürzeren Reaktionszeiten wird das Aluminiumalkoholat weniger in seiner Wirksamkeit geschädigt.

Die Aufarbeitung der Umsetzungsgemische erfolgt zweckmässigerweise destillativ indem man zunächst das Methylbutenol und leichtsiedende Nebenprodukte abtrennt und danach das Methylheptenon einer fraktionierten Destillation unterwirft, wobei sich jeder gewünschte Reinheitsgrad erzielen lässt. Will man das erhaltene Methylheptenon als Lösungsmittel für die erfindungsgemässe Umsetzung einsetzen, so ist eine vorherige destillative Reinigung nicht erforderlich. Man verwendet dann einfach das zumindest zu 85 Gew.-% aus reinem Methylheptenon bestehende Rohmethylheptenon. Als Rückstand erhält man die Aluminiumverbindung sowie ggf. das hochsiedende Lösungsmittel. Dieser Rückstand kann für weitere Reaktionsansätze verwendet werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens erhält man 2-Methyl-2-hepten-6-on in den unerwartet hohen Ausbeuten von über 90% der Theorie. Durch die erfindungsgemässen Massnahmen wird demnach die üblicherweise bei dieser Reaktion auftretende Bildung von Verharzungsprodukten, die Bildung grösserer Mengen von Aceton und Isopren sowie die Bildung des nur unvollkommen in Methylheptenon überführbaren Prenylacetoacetats verhindert.

Die erfindungsgemässe Verwendung von Aluminiumsalzen aromatischer Hydroxylverbindungen anstelle der üblicherweise verwendeten Aluminiumsalze aliphatischer Hydroxylverbindungen ist sehr vorteilhaft, da hierbei eine in Mengen bis zu 3% auftretende, bisher noch nicht näher untersuchte, schwer abtrennbare Verunreinigung des Methylheptenons nicht mitgebildet wird, wodurch die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sehr vereinfacht wird, was besonders wichtig ist, da Methylheptenon im allgemeinen als hochreine Ware angeboten wird, wie sie für die Weiterverarbeitung zu Riechstoffen oder Vitaminen notwendig ist.

2-Methyl-2-hepten-6-on ist ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung von Riechstoffen und Vitaminen, wie Vitamin A.

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäss mit angeschlossener Destillationskolonne werden 10 g Aluminiumtriisopropylat in 50 g 2-Methyl-2-hepten-6-on gelöst, die Lösung auf eine Temperatur von 148 bis 151 $^\circ\text{C}$ erwärmt, und hierin im Laufe von 12 Stunden in konstantem Zulaufverhältnis gleichzeitig 464 g (4 Mol) Acetessigsäuremethylester und 430 g (5 Mol) 2-Methyl-3-buten-2-ol eingetragen. Gleichzeitig wird das gebildete Methanol abdestilliert.

Nach beendeter Methanol- und CO_2 -Entwicklung wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet. Man erhält 99 g unumgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol sowie 497 g 2-Methyl-2-hepten-6-on vom Siedepunkt $K_{p30} = 78^\circ\text{C}$. Die

Ausbeute an Methylheptonon beträgt 447 g = 92% der Theorie, bezogen auf umgesetztes Methylbutenol bzw. 88,7% der Theorie auf eingesetzten Acetessigsäuremethylester.

Das Reaktionsgemisch zeigt während der Umsetzung folgende Zusammensetzung in Gew.-% (Gaschromatographische Analyse: Säulenmaterial OV17, Temperatur 100 °C und anschliessend 130 °C).

Nach Std. Reaktionszeit	2-Methyl- 3-buten-2-ol %	Acetessigsäure- methylester %	2-Methyl- 2-hepten-6-on %	Methylbutenol- acetoacetat	Prenylaceto- acetat
1	10,6	2,4	86,4	—	—
3	11,9	1,0	83,1	—	—
6	14,4	2,6	82,9	—	—
9	11,4	1,0	87,5	—	—
12	10,2	0,8	89,2	—	—
Ende	11,1	0	88,5	—	—

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsapparatur werden 10 g Aluminiumtriisopropylat zusammen mit 50 g (0,43 Mol) Acetessigsäuremethylester auf 147 bis 153 °C erhitzt und im Laufe von 16 Stunden in konstantem Zulaufverhältnis gleichzeitig 414 g (3,57 Mol) Acetessigsäuremethylester und 430 g (5 Mol) 2-Methylbuten-3-ol-2 eingetragen.

Die Methanolbildung ist 1 Stunde nach Zulaufende abgeschlossen, und etwa 1 bis 2 Stunden nach Zulaufende kommt auch die Kohlensäureentwicklung zum Stillstand.

Die destillative Aufarbeitung des ausreagierten Gemisches ergibt 90 g unumgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol sowie 20 442 g 2-Methyl-2-hepten-6-on sowie 17 g Aceton und 22 g Isopren.

Die Ausbeute an Methylheptonon beträgt 88,6% der Theorie, bezogen auf umgesetztes Methylbutenol und 87,7%, bezogen auf eingesetzten Acetessigsäuremethylester.

25 Das Reaktionsgemisch zeigt während der Umsetzung folgende Zusammensetzung in Gew.-%. (Gaschromatographische Analyse: Säulenmaterial OV17, Temperatur 100 °C und 130 °C)

Nach Std. Reaktionszeit	2-Methyl- 3-buten-2-ol	Acetessigsäure- methylester	2-Methyl- 2-hepten-6-on	Methylbutenol- acetoacetat	Prenylaceto- acetat
2	11,1	7,8	81,1	—	—
4	8,2	4,9	86,9	—	—
7	6,2	0,3	93,5	—	—
11	12,5	3,0	84,5	—	—
14	13,6	5,2	81,2	—	—
Ende	10,0	0	90,0	—	—

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsapparatur werden 5 g Aluminiumtriisopropylat zusammen mit 100 g (0,86 Mol) Acetessigsäuremethylester und 28 g (0,33 Mol) Methylbutenol auf 150 bis 154 °C erwärmt und zu der erhaltenen Lösung im Verlauf von 2 Stunden 47 g (0,54 Mol) Methylbutenol dazugegeben. Das gebildete Methanol wird abdestilliert. Anschliessend wird im Laufe von 14 Stunden ein Gemisch aus 364 g (3,14 Mol) Acetessigsäuremethylester und 355 g (4,12 Mol) Methylbutenol eingetragen.

Bei der destillativen Aufarbeitung des ausreagierten Gemisches erhält man 444 g 2-Methyl-2-hepten-6-on, 88 g unumgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol sowie 15 g Aceton und 4 g Isopren als Nebenprodukte. Die Ausbeute an Methyl-45 heptonon beträgt 88,8% der Theorie, bezogen auf eingesetzten Acetessigsäuremethylester.

Das Reaktionsgemisch zeigt während der Umsetzung folgende Zusammensetzung in Gew.-%. (Gaschromatographische Analyse: Säulenmaterial OV17, Temperatur 100 °C 50 und 130 °C.)

Nach Std. Reaktionszeit	2-Methyl- 3-buten-2-ol %	Acetessigsäure- methylester %	2-Methyl- 2-hepten-6-on %	Methylbutenol- acetoacetat %	Prenylaceto- acetat %
2	11,1	13,2	75,7	—	—
4	7,2	5,7	86,1	—	—
6	8,2	4,3	87,5	—	—
12	10,3	3,5	86,2	—	—
16	9,1	0	90,9	—	—

Beispiel 4

In der in Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsapparatur werden 7,5 g Aluminiumtriisopropylat zusammen mit 50 g eines Reaktionsproduktes, welches 42 g 2-Methyl-2-hepten-6-on und 5 g 2-Methyl-3-buten-2-ol enthält, auf 150 °C er-

wärmt und im Laufe von 18 Stunden das Gemisch aus 464 g 65 Acetessigsäuremethylester und 430 g 2-Methyl-3-buten-2-ol eingetragen. Bei der destillativen Aufarbeitung des ausreagierten Gemisches erhält man 490 g 2-Methyl-2-hepten-6-on, 95 g nicht umgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol sowie 13 g

Aceten und 4 g Isopren. Die Ausbeute (448 g) beträgt 89% der Theorie auf eingesetztem Acetessigsäuremethylester und 90,1% auf umgesetztes Methylbutenol bezogen.

Das Reaktionsgemisch zeigt während der Umsetzung folgende Zusammensetzung. (Gaschromatographische Analyse: Säulenmaterial OV17, Temperatur 100 °C und 130 °C.)

Nach Std. Reaktionszeit	2-Methyl- 3-buten-2-ol %	Acetessigsäure- methylester %	2-Methyl- 2-hepten-6-on %	Methylbutenol- acetoacetat %	Prenylaceto- acetat %
2	9,8	5,7	84,5	—	—
4	8,7	4,3	87,0	—	—
7	11,1	3,7	85,2	—	—
10	7,9	2,9	89,2	—	—
13	8,3	2,7	89,0	—	—
16	9,2	2,3	88,5	—	—
18	8,7	0	91,3	—	—

Beispiel 5

In einem Reaktionsgefäß mit angeschlossener Destillationskolonne wird eine Mischung aus 15 g Aluminiumtri-phenolat, 78 g (0,67 Mol) Acetessigsäuremethylester und 72 g (0,84 Mol) 2-Methyl-3-buten-2-ol auf 145 °C erwärmt. Zu der erhaltenen Lösung wird im Laufe von 9,5 Stunden ein Gemisch aus 386 g (3,33 Mol) Acetessigsäuremethylester und 358 g (4,16 Mol) 2-Methyl-3-buten-2-ol gleichmässig zugegeben. Das dabei gebildete Methanol wird laufend abdestilliert.

Nach beendeter Methanol- und CO₂-Entwicklung wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet. Man erhält 79 g unumgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol zurück sowie 451 g 2-Methyl-2-hepten-6-on. Die Ausbeute an 2-Methyl-2-hepten-6-on beträgt 89,5%, bezogen auf Acetessigsäuremethylester und 87,8%, bezogen auf 2-Methyl-3-buten-2-ol.

ne werden 464 g Acetessigsäuremethylester zusammen mit 10 g Aluminiumtriisopropylat auf 170 °C erhitzt und im Laufe von 6 Stunden 430 g 2-Methyl-3-buten-2-ol eingeführt.

Am Kopf der Kolonne werden dabei 253 g eines Destillats erhalten, welches 130 g Methanol, 39 g Aceton, 17 g Isopren und 60 g 2-Methyl-3-buten-2-ol enthält. Nach beendeteter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden lang weiter erhitzt und die Kohlensäureentwicklung zum Stillstand kommt.

Man erhält bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches 325 g 2-Methyl-2-hepten-6-on und 50 g 2-Methyl-3-buten-2-ol. Die Ausbeute beträgt 64%, bezogen auf Acetessigsäuremethylester und 67,9% auf umgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol (327 g).

Das Reaktionsgemisch zeigt während der Umsetzung folgende Zusammensetzung. (Gaschromatographische Analyse: Säulenmaterial OV17, Temperatur 100 °C und 130 °C.)

Vergleichsbeispiel
a) In einem Rührgefäß mit aufgesetzter Destillierkolonne

Nach Std. Reaktionszeit	2-Methyl- 3-buten-2-ol %	Acetessigsäure- methyl %	2-Methyl- 2-hepten-6-on %	Methylbutenol- acetoacetat %	Prenylaceto- acetat %
1	7,0	78,3	12,5	2,1	—
2	6,2	52,6	30,0	2,5	—
3	5,8	32,5	61,2	1,4	—
4	11,0	23,1	63,2	2,1	—
6	15,6	10,7	72,3	2,5	—
8	8,7	0	90,0	0	—

Vergleichsbeispiel

b) In einem Rührgefäß mit aufgesetzter Destillierkolonne werden 464 g Acetessigsäuremethylester auf 155 °C erhitzt und im Laufe von 6 Stunden 430 g 2-Methyl-3-buten-2-ol eingeführt.

Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches erhält man 64 g unumgesetztes 2-Methyl-3-buten-2-ol,

351 g 2-Methyl-2-hepten-6-on und 41 g Prenylacetoacetat. Die Ausbeute beträgt 69,7% der Theorie, bezogen auf umgesetzten Acetessigsäuremethylester und 65,7% der Theorie, bezogen auf umgesetztes Methylbutenol.

Das Reaktionsgemisch zeigt während der Umsetzung folgende Zusammensetzung in Gew.-%. (Gaschromatographische Analyse: Säulenmaterial OV17, Temperaturen 100 °C und 130 °C.)

Nach Std. Reaktionszeit	2-Methyl- 3-buten-2-ol %	Acetessigsäure- methylester %	2-Methyl- 2-hepten-6-on %	Methylbutenol- acetoacetat %	Prenylaceto- acetat %
1	11,1	68,6	13,9	5,3	0
2	9,5	56,4	26,5	7,2	1,9
3	7,1	42,3	39,9	7,6	2,4
4	7,9	29,1	51,3	6,7	4,3
5	9,6	22,6	59,7	4,6	3,1
6	9,1	15,8	62,8	6,0	5,2
8	6,9	7,6	74,3	3,8	6,5
Ende	7,0	0	87,1	0	5,9