



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 670

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 11/12

C 07 C 1/24

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 232 877 2
(31) 24353A/80

(22) 28.08.81
(32) 29.08.80

(44) 03.08.83
(33) IT

(71) siehe (73)
(72) PREVEDELLO, ALDO; PLATONE, EDOARDO; MORELLI, MORELLO; IT;
(73) ANIC SPA, PALERMO, IT
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2,5-DIMETHYL-2,4-HEXADIEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien für die Anwendung als wertvolles Zwischenprodukt bei der Synthese von Pyrethroiden. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien auf einfache und wirtschaftliche Weise in guter Ausbeute gewonnen werden kann. Erfindungsgemäß wird 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien durch Dehydratisierung von 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol in flüssiger Phase hergestellt. Die Reaktion findet durch In-Kontakt-Bringen von 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol, geschmolzen oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, mit Säure, Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur von 80 bis 160°C und Abdestillieren des Wassers aus dem Reaktionsmilieu nach Maßgabe seiner Bildung statt. Der Druck kann zwischen 1 und 10 atm betragen.

232877 2

1

Berlin, den 11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien in flüssiger Phase, ausgehend von 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol.

2,5-Dimethyl-2,4-hexadien ist ein Produkt von großer Wichtigkeit, da es ein Zwischenprodukt bei der Synthese von Pyrethroiden darstellt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist eine Anzahl von Syntheseverfahren für 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien bekannt. Unter diesen können die folgenden genannt werden:

- (1) aus 2,5-Dibrom-2,5-dimethylhexan durch Entfernung von Bromwasserstoff;
- (2) aus 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran durch Erhitzen in geschlossenem Rohr bei 180 bis 190 °C mit der 5fachen Menge 1%igem HCl;

232877 2 - 2 -

(3) durch Isomerisierung von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien in Gegenwart von alkoholischen Lösungen von Alkalien bei 180°C;

(4) aus 1-Brom-2-methyl-1-propan in Gegenwart von Natrium in Benzol bei 55 bis 65°C;

(5) durch Isomerisierung von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien an Aluminiumoxid bei 365°C oder an Mischungen von Cr_2O_3 - Al_2O_3 bei 250°C;

(6) aus 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien durch Erhitzen mit 4-Toluolsulfonsäure zum Sieden.

Diese Methoden sind jedoch ziemlich speziell und haben nur geringe Bedeutung vom kommerziellen Standpunkt aus und sind hauptsächlich für Herstellungen im Laboratoriumsmaßstab geeignet.

Es gibt auch Herstellungsmethoden für 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, ausgehend von 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol (DHAD), welches dasselbe Ausgangsmaterial ist, wie es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird.

Jedoch sind diese Methoden beschwerlich, teuer und wenig selektiv und umfassen die Schritte, das DHAD über katalytische Betten von Aluminiumoxid, imprägniert mit Orthophosphorsäure, oder auf Aluminiumoxid oder auf Mischungen von Aluminiumoxid und Chromtrioxid bei Temperaturen von 200 bis 300°C fließen zu lassen.

Unter solchen Bedingungen können außer 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien andere unerwünschte C_8H_{14} -Isomere gebildet werden.

Andererseits ist es bekannt (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VI/3, Seiten 528-535), daß Diole mit 2 Hydroxylgruppen, welche durch 4 Kohlenstoffatome ge-

232877 2 -3-

11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

trennt sind, wie 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol, leicht Tetrahydrofurane bilden durch intramolekulare Cyclisierung unter Entfernung von Wasser.

Insbesondere ist die Bildung von 2,2,5,5-Tetramethyl-tetrahydrofuran durch Behandlung von DHAD mit wäßrigen Lösungen von Phosphorsäure oder Kaliumbisulfat unter Rückflußbedingungen oder auch mit verdünnter Schwefelsäure in der Literatur beschrieben (vergleiche W. Reppe, Annalen der Chemie, Band 596, Seite 110 (1955)).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem auf einfache und wirtschaftliche Weise 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien in guter Ausbeute hergestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, besondere Bedingungen aufzufinden, unter denen aus 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol in guten Ausbeuten und mit guter Selektivität 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien hergestellt werden kann. Erfindungsgemäß erfolgt die Reaktion in flüssiger Phase und unter Bedingungen, welche viel milder sind als diejenigen, welche die oben erwähnten Verfahren kennzeichnen, und unter Verwendung derselben Ausgangsverbindung.

232877 2

⁴
~~-3a-~~

11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt, indem 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol, geschmolzen oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, mit Säuren oder wäßrigen Lösungen davon in Kontakt gebracht wird, die so erhaltene Mischung zum Rückfluß erhitzt und das Wasser nach Maßgabe seiner Bildung in dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird, wobei die organischen Produkte, welche mit dem Wasser abdestilliert werden, zu der Reaktionsmischung recycliert werden.

Die Reaktion kann sowohl unter atmosphärischen Drücken als auch unter positiven Drücken bis zu Werten von 10 bar durchgeführt werden; es ist jedoch bevorzugt, unter Umgebungsdrücken zu arbeiten und in einer Umgebung, welche

232877 2 - ⁵/₄ -

durch Stickstoff inert gemacht ist, so daß eine etwaige mögliche Polymerisation des betreffenden Diens vermieden wird.

Unter atmosphärischem Druck liegt die Reaktionstemperatur in dem Bereich von 80 bis 160°C, vorzugsweise 100 bis 140°C, im Einklang mit der Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Entfernung von fast der theoretischen Menge des Wassers in Zeiten, welche von wenigen Minuten bis einigen Stunden variieren können, je nach der Konzentration der Säure, der Größe der Reaktionsgefäße und den Erhitzungsbedingungen.

Die Säuren (oder Derivate davon oder Substanzen, welche freie Säuren liefern können bzw. Säuren freisetzen können), welche für die Reaktion der Dehydratisierung von DHAD verwendet werden können, können Glieder, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Borsäure, Bromwasserstoffsäure, Jod, Phosphorpentoxid, Kaliumbisulfat, Oxalsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und Toluolsulfonsäure, sein.

Die besten Ergebnisse können mit Derivaten der Phosphorsäure erreicht werden, wie 85%iger Phosphorsäure, 99%iger Phosphorsäure und Polyphosphorsäure.

Das Verhältnis Säure/DHAD ist äußerst kritisch in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um sehr kurze Reaktionszeiten zu erhalten, wurde festgestellt, daß es nützlich ist, die Säure in einer Konzentration in dem Bereich von 1 und 50 Gew.%, bezüglich DHAD, zu verwenden, wobei der bevorzugte Bereich von 3 bis 30% beträgt. Die DHAD-Dehydratationsreaktion kann mit oder ohne ein Lösungsmittel durchgeführt werden.

232877 2 - ⁶/₅ -

Die Verwendung eines Lösungsmittels ist vorzugsweise gegen solche Lösungsmittel gerichtet, welche einen Siedepunkt beträchtlich über dem Siedepunkt des Wassers haben, wie beispielsweise Vaselineöl, Decalin, Cymol und dergl..

Bei der Erforschung der näheren Einzelheiten des Verfahrens kann die Reaktion von einem der drei folgenden Wege zur Auswahl begonnen werden:

(a) DHAD und die betreffende Säure werden in der Kälte vermischt, wonach das Reaktionsgemisch erhitzt wird;

(b) die Säure wird zu dem geschmolzenen DHAD zugesetzt;

(c) das geschmolzene DHAD wird zu der erhitzten Säure zugegeben.

In allen drei Fällen stellt sich, während noch unter Rückflußbedingungen und bei atmosphärischen Drucken gearbeitet wird, die Temperatur des Reaktors von selbst ein, als Folge der Bildung der Dehydratationsprodukte, welche genau eine Funktion der Zusammensetzung der Mischung als solcher ist.

Um unerwünschte Oligomerisationsreaktionen von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien auszugleichen bzw. zu unterbinden, kann die Reaktion in Gegenwart von Antioxidantien durchgeführt werden, wie 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, β,β' -Bis-(2-hydroxy-3-tert.-butyl-5-methyl-benzylthio)-diäthyläther, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), Hydrochinon-monomethyläther und Hydrochinon. Bei Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt der Reaktion von der Phosphorsäure durch Dekantieren abgezogen und getrocknet, vorzugsweise auf wasserfreiem Natriumcarbonat, zur Entfernung restlicher Spuren von Acidität, filtriert und dann fraktioniert destilliert.

232877 2 ~~7~~

11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

An dem Rohprodukt der Reaktion werden nach Abfiltrieren des Natriumcarbonats die Ausbeuten, Umwandlungen und Selektivitäten gaschromatographisch in Gegenwart eines geeigneten, internen Standards (m-Xylol im typischen Fall) bestimmt. Die Nebenprodukte der Reaktion bestehen vorwiegend aus Oligomeren von Dimethylhexadien und Spuren von Tetramethyl-tetrahydrofuran und C_8H_{14} -Isomeren.

Die Reaktion ist durch die Anmelder hinsichtlich DHAD sorgfältig studiert worden aufgrund des großen praktischen Interesses des 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiens. Es ist jedoch ersichtlich, daß ein ähnliches Verhalten mit Alkoholen von ähnlicher Struktur (1,4-Di-tert.-diolen) erzielt werden kann, und daher ist es durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich, 2,5-Diäthyl-2,4-hexadien, 2-Äthyl-5-methyl-2,4-hexadien, 2,5-Biphenyl-2,4-hexadien, Tetraphenylbutadien und dergleichen wirksam herzustellen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

B e i s p i e l 1

In einen 250-ml-Kolben, der einen magnetischen Rührer, ein Thermometer, Marcusson-Kopf mit Blasenkondensator und einen elektrischen Erhitzer hat, werden 68,2 g DHAD und 7,1 g (10,4 Gew.-%, bezüglich DHAD) 85%iger Phosphorsäure gegeben. Es wird erhitzt und, beginnend mit der Zeitzählung vom Beginn der Kondensation der Dämpfe an, nach etwa 3 h ist eine Wassermenge abdestilliert, welche leicht oberhalb der

232877 2

⁸
~~5a~~

11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

Theorie liegt (2 Mol 2 H₂O/Mol DHAD), wobei der Überschuß aufgrund des Wassers, welches in der 85%igen Phosphorsäure enthalten ist, zustandekommt. Nach Beendigung des Tests wird die Phosphorsäure, welche anfänglich in der Reaktionsmischung vollständig löslich war, von der Mischung abgetrennt und bildet ein rötliches Öl.

232877 2 ⁹
- 7 -

Die organische Phase wird von dem Phosphorsäure-Rückstand physikalisch abgetrennt, auf einer kleinen Menge von wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet und auf einem Filter gesammelt. Die Ausbeute an 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien wird gaschromatographisch bestimmt an einer Apiezon L-Säule mit einer Höhe von 3 m und bei 130°C und ist 65 Mol-%. Die Umwandlung von DHAD ist 100%, die Selektivität ist 65%. Der Phosphorsäure-Rückstand wird bei einem nachfolgenden Test wiederverwendet. Es werden 68,5 g (zusätzlich) DHAD zugesetzt und das Erhitzen wird wieder begonnen. Dieselbe Menge Wasser, wie zuvor während der 3 h gebildet, wird nun etwas früher (2 h) erhalten. Die organische Phase wird wieder abgetrennt, 68,5 g zusätzliches DHAD werden zu dem Öl, das verblieb, zugesetzt, und das Erhitzen wird noch einmal begonnen und nach 2 h ist die Dehydratation wirksam beendet.

B e i s p i e l 2

Unter Verwendung derselben Vorrichtung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird der Kolben mit 70,9 g DHAD und 3,6 g (5,07 Gew.%, verglichen mit 10,4 Gew.% gemäß Beispiel 1) 85%iger Phosphorsäure beschickt. Es wird erhitzt und nach 7 h sind nur 2/3 der theoretischen Wassermenge abdestilliert, und das Reaktionsgemisch ist noch homogen. Auf diese Weise wird die Bedeutung der Verwendung einer geeigneten Menge Säure aufgezeigt, damit eine annehmbare Reaktionszeit erzielt wird.

B e i s p i e l 3

Unter Verwendung der gleichen Vorrichtung, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird der Kolben mit 71,3 g DHAD und 2,1 g 85%iger Phosphorsäure (2,9 Gew.%, bezogen auf DHAD) beschickt. Die Mischung wird erhitzt und nach 14 h sind nur 2/3 der theoretisch erwarteten Menge Wasser abdestilliert

und das Reaktionsgemisch ist noch homogen. Die entscheidende Bedeutung der angewandten Menge Säure in bezug auf die Reaktionszeit ist weiterhin offensichtlich.

B e i s p i e l 4

Ein 250 ml Kolben, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Tropftrichter, enthaltend 7 g 85%ige Phosphorsäure, einem magnetischen Rührer und der üblichen Vorrichtung zur Abdestillation von Wasser, wenn es gebildet wird, wird mit 70 g DHAD beschickt. Durch elektrisches Erhitzen schmilzt das DHAD und wird auf 160°C gebracht, wonach die Phosphorsäure in das Reaktionsgefäß gegossen wird. Es wird in dem Reaktionsgefäß sofort ein Temperaturabfall beobachtet zusammen mit einer sofortigen Entwicklung von Wasser. Die Reaktion ist nach 70 min beendet. Die Ausbeute beträgt 66 Mol-% an 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, die Umwandlung ist 100 Mol-% und die Selektivität gegen 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien ist 66 Mol-%.

B e i s p i e l 5

Ein 1 l Kolben, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, Thermometer und Tropftrichter, wird mit 340 g DHAD beschickt, während der Trichter mit 34 g 85%iger Phosphorsäure beschickt wird. Der Kolben wird dann in ein thermostatisches Bad gegeben, das anfänglich auf 179 bis 180°C eingestellt ist.

Sobald die Temperatur des geschmolzenen DHAD 155 bis 160°C erreicht, wird die 85%ige Phosphorsäure in den Kolben gegossen. Während der nachfolgenden Dehydratisierungsreaktion beträgt die Temperatur zwischen ursprünglich 155°C und 118°C. Nach etwa 15 h ist die theoretische Menge Wasser abdestilliert. Ausbeute = 67 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-

232877 2 - ¹¹9 -

hexadien; Umwandlung = 100 Mol%; Selektivität = 67 Mol-%.

Beispiel 6

Ein 500 ml Kolben, der elektrisch beheizt ist und mit einem Glasflügelrührer, einem Thermometer, einem Marcusson-Kopf mit Blasenkondensator ausgestattet ist, wird gleichzeitig mit 136 g DHAD, 13,6 g 85%iger Phosphorsäure und 150 ml Vaselineöl beschickt. Das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt und die theoretische Menge Wasser wird in 3 h gesammelt. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien wird aus dem Vaselineöl durch Destillation abgetrennt und die Ausbeute ist 69 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien; Umwandlung = 100 Mol-%; Selektivität = 69 Mol-%.

Beispiel 7

Ein elektrisch beheizter 250 ml Kolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Marcusson-Kopf mit Blasenkondensor, wird mit 100 g DHAD und 10 g 99%iger Phosphorsäure beschickt, und dieses Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von etwa 400 min wird die theoretische Menge Wasser abdestilliert. Ausbeute = 67 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien; Umwandlung = 100 Mol-%; Selektivität = 67 Mol-%.

Beispiel 8

Unter Verwendung derselben Vorrichtung, wie in Beispiel 7 beschrieben, werden 67,6 g DHAD und 6,8 g Polyphosphorsäure eingegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß erhitzt und die theoretische Menge Wasser wird in 170 min abdestilliert. Ausbeute = 55 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien; Umwandlung = 100 Mol-%; Selektivität = 55 Mol-%.

232877 2 - ¹²10 -

B e i s p i e l 9

Ein 5 l Kolben, ausgestattet mit einem Marcusson-Kopf mit Blasenkondensor, wird mit 2500 g DHAD, 250 g 85%iger Phosphorsäure und 5 g 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon beschickt. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden gebracht und nach etwa 15 h ist im wesentlichen die theoretische Menge Wasser gesammelt. Das Rohprodukt der Reaktion wird wie üblich verarbeitet. Es wird eine Ausbeute von 80 Mol-% (Umwandlung = 100 Mol-%) 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien erhalten. Das Rohprodukt wird der Destillation unter Atmosphärendruck unterworfen. Durch Verwendung einer 20-Platten-Kolonne ist es möglich, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien mit einer Reinheit von über 99% (Kp. 136 bis 136,5°C) zu erhalten.

B e i s p i e l 10

Ein 1 l Kolben, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, Thermometer, Marcusson-Kopf mit Blasenkondensor und einem ummantelten Tropftrichter, wird mit 15 g 85%iger Phosphorsäure und 1,5 g 2,4-Di-tert.-butyl-hydrochinon beschickt, während der Tropftrichter mit 292 g (2 Mol) DHAD und 1,5 g 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon beschickt wird. Während DHAD im ummantelten Trichter geschmolzen wird, wird ein Ölbad auf 175 bis 179°C erhitzt. Der Kolben wird in das Ölbad eingetaucht, wonach das DHAD während 60 min eingefüllt wird. Während der Zugabe wird die Temperatur auf etwa 115°C gehalten und nach Beendigung der Zugabe von DHAD wird das Gemisch während weiterer 10 min erhitzt, während welcher Zeit die Temperatur in dem Kolben auf 118°C steigt. Das Reaktionsgemisch wird dann gekühlt und in der üblichen Weise verarbeitet. Ausbeute = 70 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien; Umwandlung = 100 Mol-%; Selektivität = 70 Mol-% (ml destilliertes Wasser während der Reaktion = 65).

232877 2 - ¹³/₁₄ -

Beispiel 11

Unter Verwendung derselben Vorrichtung, wie in Beispiel 10 beschrieben, wird der Kolben mit 17,3 g 75%iger Phosphorsäure und 1,5 g 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon beschickt, während der Tropftrichter mit 292 g (2 Mol) DHAD und 1,5 g 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon beschickt wird. Während das DHAD in dem ummantelten Trichter geschmolzen wird, wird ein Ölbad auf 175 bis 179°C erhitzt. Der Kolben wird in das Ölbad getaucht, wonach DHAD während 85 min eingefüllt wird; während der Zugabe wird die Temperatur bei etwa 110 bis 117°C gehalten. Nach Beendigung der Zugabe von DHAD wird das Gemisch während 20 zusätzlicher Minuten weitererhitzt, während die Temperatur des Kolbens auf 118°C steigt. Das Reaktionsgemisch wird dann gekühlt und in üblicher Weise verarbeitet. Ausbeute = 65 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien; Umwandlung = 100 Mol-%; Selektivität = 65 Mol-% (ml abdestilliertes Wasser während der Reaktion = 63).

Beispiel 12

Unter Verwendung derselben Vorrichtung, wie in Beispiel 10 beschrieben, wird der Kolben mit 15,3 g 85%iger Phosphorsäure und 0,3 g Hydrochinon beschickt, während der Trichter mit 292 g (2 Mol) DHAD beschickt wird. Während das DHAD in dem ummantelten Trichter geschmolzen wird, wird ein Ölbad auf 180°C erhitzt. Der Kolben wird in das Ölbad getaucht, wonach DHAD während 113 min eingefüllt wird. Während der Zugabe wird die Temperatur auf etwa 118 bis 122°C gehalten. Die Reaktionsmischung wird während weiterer 10 min weitererhitzt und in der üblichen Weise verarbeitet. Ausbeute = 66 Mol-% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien; Umwandlung = 100 Mol-%; Selektivität = 66 Mol-%.

232877 2

¹⁴
- 12 -B e i s p i e l 13 (Vergleichsbeispiel)

Ein 1 l Kolben, ausgestattet mit einem Blasenkondensator, Thermometer und magnetischem Rührer, wird mit 320 g DHAD und 32 g 85%iger Phosphorsäure beschickt. Das Erhitzen zum Rückfluß wird begonnen und das möglicherweise durch Dehydratisierung von DHAD gebildete Wasser wird mit der Apparatur nicht entfernt, sondern verbleibt innerhalb des Reaktionsmilieus. Nach 11 h wird das Gemisch gekühlt, die organische Phase wird von dem Wasser getrennt, über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet und analysiert. Das Gemisch besteht im wesentlichen aus Tetramethyl-tetrahydrofuran (etwa 70 Gew.%), 7% 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien und 10% eines ungesättigten Alkohols mit einem Molekulargewicht von 128, stammend von DHAD durch Verlust von 1 Mol Wasser.

232877 2

¹⁵
~~13~~

11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, gekennzeichnet dadurch, daß es die folgenden Schritte umfaßt: In-Kontakt-Bringen von 2,5-Dimethylhexan-2,5-diol in flüssiger Phase mit einer Säure (oder einem Derivat davon oder einer Substanz, welche freie Säuren liefert) oder einer wäßrigen Lösung davon, Erhitzen der so erhaltenen Mischung, Abdestillieren des gebildeten Wassers, Recyclieren der organischen Phase und schließlich Abtrennen des erhaltenen Produkts aus der Reaktionsmischung.
2. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionstemperatur in dem Bereich von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 100 bis 140 °C, liegt.
3. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien gemäß den vorhergehenden Punkten, gekennzeichnet dadurch, daß der Druck in dem Bereich von 1 bis 10 bar liegt.
4. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Säure ein Glied, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorpentoxid, Schwefelsäure, Borsäure, Bromwasserstoffsäure, Jod, Kaliumbisulfat, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, ist.

232877 2 ¹⁶
~~14~~

11.1.1982

AP C 07 C/232 877/2

59 655 12

5. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien gemäß Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Säure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 85%iger Phosphorsäure, 99%iger Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und 75%iger Phosphorsäure.
6. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien gemäß der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Säure in einer Menge zwischen 1 und 50 Gew.-%, in bezug auf das 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol, vorzugsweise zwischen 3 und 30 Gew.-%, verwendet wird.