



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.²: C 07 C 47/20

12 PATENTSCHRIFT A5

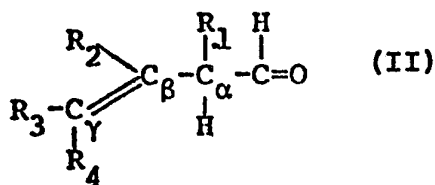


615 898

21 Gesuchsnummer:	5098/75	73 Inhaber:	Teijin Limited, Osaka (JP)
22 Anmeldungsdatum:	22.04.1975	72 Erfinder:	Mataro Ichikawa, Iwakuni-shi/Yamaguchi-ken (JP) Osamu Kobayashi, Iwakuni-shi/Yamaguchi-ken (JP) Kazuhiko Soma, Kawasaki-shi/Kanagawa-ken (JP) Tatuyuki Naruchi, Iwakuni-shi/Yamaguchi-ken (JP) Yoshiyuki Yamanaka, Iwakuni-shi/Yamaguchi-ken (JP) Nobuo Suzuki, Iwakuni-shi/Yamaguchi-ken (JP)
30 Priorität(en):	22.04.1974 JP 49-44402 22.04.1974 JP 49-44403 30.09.1974 JP 49-111643	74 Vertreter:	Bovard & Cie., Bern
24 Patent erteilt:	29.02.1980		
45 Patentschrift veröffentlicht:	29.02.1980		

54 Verfahren zur Herstellung von beta,gamma-ungesättigten Aldehyden.

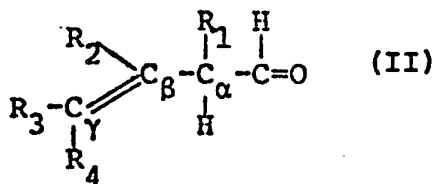
57 Es werden β,γ -ungesättigte Aldehyde der Formel II hergestellt



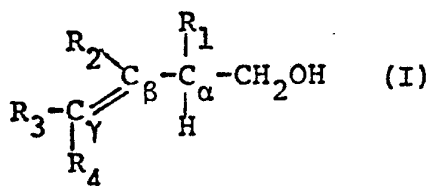
worin R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Methylgruppe, und R_4 Wasserstoff oder einen linearen oder cyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl darstellen, durch Dehydrieren eines entsprechenden β , γ -ungesättigten Alkohols. Der Alkohol wird in Form seines Dampfes über einen Kupferkatalysator mit einer spezifischen Oberfläche von 0,01 bis 1,5 m²/g bei einer Temperatur von 150 bis 300°C geleitet. Der als Ausgangsstoff eingesetzte Alkohol, kann hergestellt werden durch Umsetzung eines entsprechenden Olefins mit p-Formaldehyd.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung β,γ -ungesättigter Aldehyde der Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R_4 Wasserstoff oder einen linearen oder cyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl darstellen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen β,γ -ungesättigten Alkohol der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die oben genannte Bedeutung haben, in Form seines Dampfes über einen Kupfer-Katalysator mit einer spezifischen Oberfläche von 0,01 bis 1,5 m²/g bei einer Temperatur von 150 bis 300° C leitet.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 180 bis 280° C durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter Konstanthalten des Gewichts des β,γ -ungesättigten Alkohols pro Gewichtsteil des Katalysators pro Stunde bei 0,01 bis 1,0 g/g · Std., durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in Gegenwart von Dampf durchgeführt wird.

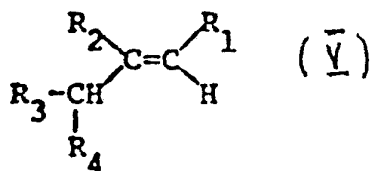
6. Verfahren gemäss Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des genannten Dampfes zwischen 2 und 50 Mol pro Mol des β,γ -ungesättigten Alkohols beträgt.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene β,γ -ungesättigte Carbonylverbindung von einer als Nebenprodukt anfallenden β,γ -gesättigten Carbonylverbindung durch Destillation in Gegenwart von Wasser abgetrennt wird.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von Wasser zwischen 0,02 und 50 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil des Gemisches zu Beginn beträgt.

9. Verfahren gemäss den Patentansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Destillation bei einer Temperatur zwischen 10 und 200° C durchgeführt wird.

10. Anwendung des Verfahrens gemäss Patentanspruch 1 auf Ausgangsstoffe der Formel (I), die erhalten werden durch Umsetzung eines Olefins der Formel



mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd liefernden Verbindung, bei einer Temperatur von 180 bis 400° C nach Vorerhitzen des Formaldehyds oder einer Formaldehyd liefernden Verbindung auf eine Temperatur von 80 bis 150° C.

11. Anwendung gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass mit p-Formaldehyd umgesetzt wird.

12. Anwendung gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorerhitzen auf eine Temperatur von 100 bis 140° C erfolgt.

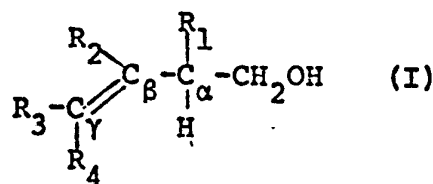
13. Anwendung gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 200 bis 340° C durchgeführt wird.

14. Anwendung gemäss Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Olefins mindestens 2 Mol pro Mol Formaldehyd beträgt.

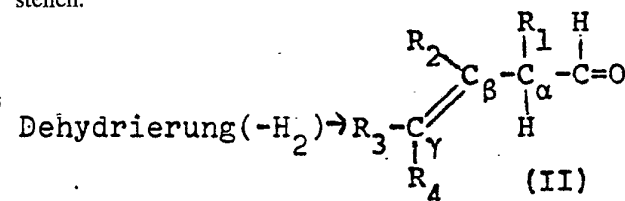
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung β,γ -ungesättigter Aldehyde aus β,γ -ungesättigten Alkoholen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von β,γ -ungesättigten Aldehyden der Formel (II) durch Dehydrieren von β,γ -ungesättigten Alkoholen der Formel (I), wie im folgenden Reaktionsschema beschrieben.

Reaktionsschema



worin R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Methylgruppe, und R_4 Wasserstoff oder einen linearen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoffrest oder Phenyl, enthaltend 1 bis 6 C-Atome, darstellen.

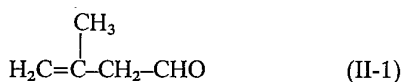


worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die in oben stehender Formel (I) genannte Bedeutung haben.

Hoch selektive Verfahren zur Herstellung gesättigter Aldehyde durch Dehydrieren der korrespondierenden gesättigten Alkohole sind bekannt. Ebenso kennt man Verfahren zur Herstellung α,β -ungesättigter Aldehyde durch Dehydrierung von α,β -ungesättigten Alkoholen. Bei der Dehydrierung von α,β -ungesättigten Alkoholen werden jedoch auch gesättigte Aldehyde als Nebenprodukte gebildet und die Selektivität des Verfahrens ist gering.

Bei der Dehydrierung von β,γ -ungesättigten Alkoholen durch herkömmliche Verfahren werden nicht nur gesättigte Aldehyde, sondern auch α,β -ungesättigte Aldehyde als Nebenprodukte gebildet, was es sehr schwierig macht, β,γ -ungesättigte Aldehyde zu erhalten.

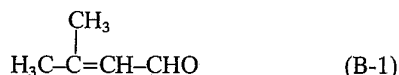
Unseres Wissens findet sich die einzige Beschreibung der Dehydrierung von β,γ -ungesättigten Alkoholen in der US-PS 2 042 220. In Beispiel 2 dieser oben erwähnten US-PS wird die Herstellung von 2-Methyl-1-buten-4-al der Formel



durch Kontaktieren von 2-Methyl-1-buten-4-ol der Formel



mit einem Kupfer-Katalysator und zusammen mit Luft, beschrieben. Bei dem auf diese Weise erhaltenen Produkt handelt es sich jedoch nicht um eine Verbindung der Formel (II-1), sondern, wie in [Chemical Communication 1395 (1970)] beschrieben, um 2-Methyl-2-buten-4-al der Formel

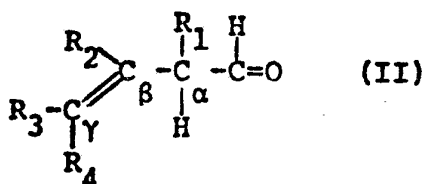


einen α,β -ungesättigten Aldehyd.

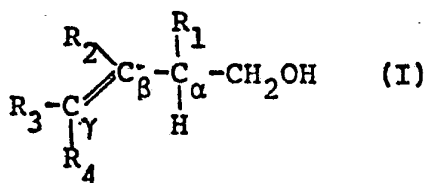
Andererseits beinhaltet die DL-OLS 2 020 865 ein Verfahren zur Herstellung α,β -ungesättigter Aldehyde in hoher Ausbeute durch Kontaktieren von β,γ -ungesättigten Aldehyden mit einem gemischten Katalysator, bestehend aus Zinkoxid, metallischem Kupfer, Silber und/oder Zink und einem metallischen Oxid eines Übergangselements, sagt jedoch nichts aus über die Bildung von β,γ -ungesättigten Aldehyden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung β,γ -ungesättigter Aldehyde der Formel (II) mit hoher Selektivität und grosser Ausbeute aus β,γ -ungesättigten Alkoholen der Formel (I). Bei diesem Verfahren wird die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie gesättigter Aldehyde und α,β -ungesättigter Aldehyde weitgehend ausgeschlossen. Eine bevorzugte Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht in der Verwendung von β,γ -ungesättigten Alkoholen als Ausgangsprodukte hergestellt nach einem verbesserten Verfahren.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung β,γ -ungesättigter Aldehyde der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die für Formel (I) genannte Bedeutung haben, ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen β,γ -ungesättigten Alkohol der Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Methylgruppe, und R_4 Wasserstoff oder einen linearen oder cyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff, enthaltend 1 bis 6 C-Atome oder Phenyl, darstellen, in Form eines Dampfes über einen Kupfer-Katalysator mit spezifischer Oberfläche von 0,01 bis 1,5 m²/g bei einer Temperatur von 150 bis 300°C, leitet, wobei das gewünschte Produkt der Formel (II) mit hoher Selektivität erhalten wird.

Bei dem Verfahren sollte die Sauerstoff-Konzentration nicht mehr als 1/10 Mol pro Mol β,γ -ungesättigtem Alkohol betragen und sollte so niedrig wie möglich gehalten werden.

Es ist von Vorteil, wenn die Reaktion überhaupt in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird. Wie aus unseren Arbeiten hervorging, ist die Bildung eines α,β -ungesättigten Aldehyds der Formel (B-1) als Hauptprodukt in Beispiel 2 von US-PS 2 042 220 wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei Durchführung der Reaktion eine stöchiometrische Menge (äquimolarer Anteil) bezogen auf den als Ausgangsprodukt verwendeten β,γ -ungesättigten Alkohol der Formel (I-1) Sauerstoff an der Reaktion beteiligt war.

Beispiele für β,γ -ungesättigte Alkohole der Formel (I), wie sie als Ausgangsprodukte in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet wurden, sind die folgenden:

- 1-Buten-4-ol,
- 2-Methyl-1-buten-4-ol,
- 2,3-Dimethyl-1-buten-4-ol,
- 3-Methyl-1-buten-4-ol,
- 2-Penten-5-ol,
- 2-Methyl-2-penten-5-ol,
- 3-Methyl-2-penten-5-ol,
- 3-Hexen-6-ol,
- 3-Methyl-3-hexen-6-ol,
- 4-Methyl-3-hexen-6-ol,
- 4-Methyl-1,3-hexadien-6-ol,
- 5-Methyl-4-hepten-7-ol,
- 2,4-Dimethyl-3-hexen-7-ol,
- 2,4-Dimethyl-1,3-hexadien-7-ol,
- 6-Methyl-5-octen-8-ol,
- 2,5-Dimethyl-4-hepten-7-ol,
- 2,5-Dimethyl-2,4-heptadien-7-ol,
- 2,6-Dimethyl-2,4-heptadien-7-ol,
- 2,6-Dimethyl-5-octen-8-ol,
- 2,6-Dimethyl-2,5-octadien-8-ol,
- 1-Cyclohexyl-1-buten-4-ol,
- 1-Cyclohexyl-2-methyl-1-buten-4-ol,
- 1-Phenyl-1-buten-4-ol, und
- 1-Phenyl-2-methyl-1-buten-4-ol.

In der allgemeinen Formel (I) bedeutet R_4 vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, enthaltend 1 bis 3 C-Atome. Im besonderen wurde das, der Formel (I) entsprechende, 2-Methyl-1-buten-4-ol, bei dem R_1 Wasserstoff, R_2 eine Methylgruppe und R_3 und R_4 Wasserstoff darstellen, bevorzugt; diese Verbindung ist leicht zugänglich durch Reaktion von Isobuten von Formaldehyd bei erhöhter Temperatur.

Der in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendete Katalysator bestand aus metallischem Kupfer, mit spezifischer Oberfläche von 0,01 bis 1,5 m²/g. Spezifische Oberflächen, die kleiner waren als 0,01 m²/g sind unerwünscht, da der Katalysator in diesem Fall eine zu geringe Aktivität aufweist.

Falls die spezifische Oberfläche des Kupfer-Katalysators mehr als 1,5 m²/g betrug, war der Anteil des als unerwünschtes Nebenprodukt anfallenden, α,β -ungesättigten Aldehyds grösser und ebenso der Anteil des als unerwünschtes Nebenprodukt anfallenden gesättigten Aldehyds.

Der für das erfindungsgemässe Verfahren verwendete Kupfer-Katalysator kann auf verschiedene Art und Weise, wie z. B. durch Luftoxidation eines pulverförmigen, linearen oder netzförmigen metallischen Kupferpräparats bei erhöhter Temperatur, wobei Kupferoxid gebildet wird und anschliessendes Formen und Reduzieren, hergestellt werden. Eine weitere Methode zur Herstellung des gewünschten Katalysators besteht in der Kalzinierung einer Kupferverbindung, die durch Erhitzen in Kupferoxid übergeführt werden kann, wie z. B. Kupferhydroxid, basisches Kupfercarbonat oder Kupfernitrat, und, je nach Wunsch, anschliessendem Formen und Reduzieren. Schliesslich besteht ein Verfahren zur Herstellung der gewünschten Katalysatoren darin, dass ein Produkt, das aus Kupfer aus einem inerten Trägerstoff, wie z. B. Siliziumcarbid

oder Diatomeenerde in der gleichen Weise wie oben beschrieben behandelt wurde.

Wenn der Katalysator durch Luftoxidation eines pulverförmigen, linearen oder netzförmigen metallischen Kupferprodukts hergestellt wurde, bewirkte eine Oxidation der gesamten Oberfläche mit den Hohlräumen, dass der Katalysator eine hohe Aktivität aufwies und während langer Zeit wirksam blieb. In diesem Fall benötigte man höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten bei grösserem Durchmesser des pulverförmigen, linearen oder netzförmigen metallischen Kupferprodukts.

Bei langer Dauer des erfindungsgemässen Verfahrens sank die Aktivität des verwendeten Kupfer-Katalysators. Dieser kann jedoch leicht wieder in herkömmlicher Weise aktiviert werden, wie z. B. durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff und anschliessender Reduktion mit einem Reduktionsmittel wie Wasserstoff.

Die Dehydrierungs-Reaktion des erfindungsgemässen Verfahrens wird bei Temperaturen zwischen 150 und 300°C, vorzugsweise zwischen 180 und 280°C und im besonderen zwischen 220 und 270°C, durchgeführt. Bei Temperaturen, die niedriger sind als 150°C nahm die Ausbeute von β,γ -ungesättigtem Aldehyd pro Gewichtsteil Katalysator ab. Andererseits verkürzte sich die Lebensdauer des Katalysators bei Anwendung von Temperaturen über 300°C und es fanden zusätzlich unerwünschte Nebenreaktionen statt.

Die geeignete WHSV (Gewichtsanteil des β,γ -ungesättigten Alkohols im Ausgangsprodukt pro Gewichtsteil Katalysator und pro Stunde) betrug 0,01 bis 1,0 g/g · Std., und schwankte je nach Struktur und Molekulargewicht des β,γ -ungesättigten Alkohols, der Form des Katalysators, der Aktivität des Katalysators, bezogen auf seine spezifische Oberfläche, seine Form oder die Reinheit des Kupfers, der Konzentration (Partialdruck), des verwendeten β,γ -ungesättigten Alkohols, des Reaktionsdrucks, usw.

Ferner kann nach dem erfindungsgemässen Verfahren die aktive Lebenszeit des Katalysators merklich dadurch verlängert werden, dass der Katalysator in der Dampfphase mit dem β,γ -ungesättigten Alkohol entsprechend Formel (I) mit Wasserdampf, entsprechend dem erfindungsgemässen Verfahren, in Kontakt gebracht wird. Demzufolge kann bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens in Gegenwart von Wasserdampf, die Reaktion unter Aufrechterhaltung der gewünschten Umwandlung zu den β,γ -ungesättigten Aldehyden, während einer langen Zeitperiode erfolgen. Dies ergab eine erhöhte Selektivität der gewünschten β,γ -ungesättigten Aldehyde der Formel (II) sowie eine erhöhte Ausbeute.

Bei Verwendung von Wasserdampf, wie oben erwähnt, sollten der β,γ -ungesättigte Alkohol und der Wasserdampf gleichzeitig in der Dampfphase und bei den oben beschriebenen Temperaturen mit dem Kupfer-Katalysator in Kontakt gebracht werden.

Der bevorzugte Anteil von Wasserdampf beträgt zwischen 2 und 50 Mol, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Mol pro Mol des β,γ -ungesättigten Alkohols. Falls der Anteil des Wasserdampfes kleiner als die oben erwähnte untere Grenze dafür war, trat der erwünschte Effekt der eben durch die Verwendung von Wasserdampf erzielt wird, in zu kleinem Umfang auf, und wenn andererseits der Anteil Wasserdampf grösser war als die oben erwähnte obere Grenze dafür, verringerte sich die Ausbeute des β,γ -ungesättigten Aldehyds pro Gewichtsteil des Katalysators pro Zeiteinheit in unerwünschter Weise.

Das erfindungsgemässe Verfahren wurde in der Weise durchgeführt, dass der β,γ -ungesättigte Alkohol, mit oder ohne Wasserdampf, in der Dampfphase mit dem Katalysator und bei den oben erwähnten Temperaturen, in Kontakt gebracht wurde. Der Partialdruck des verwendeten β,γ -ungesättigten

Alkohols im erfindungsgemässen Verfahren betrug 0,01 bis 0,2 atm., vorzugsweise 0,02 bis 0,15 atm. Falls der Partialdruck des verwendeten β,γ -ungesättigten Alkohols 0,2 atm. überstieg, nahm der Anteil unerwünschter Nebenprodukte, wie z. B. gesättigter Aldehyde, merklich zu. Bei kleinerem Partialdruck als 0,01 atm. trat der Nachteil auf, dass ein besseres Vakuum oder ein grösserer Anteil Trägergas verwendet werden musste.

Der bei Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendete Reaktionsdruck war entweder gleich dem normalen Atmosphärendruck oder erhöht bzw. vermindert bezogen auf den Atmosphärendruck, und wurde dadurch eingestellt, dass nach Einstellen des Partialdrucks des verwendeten β,γ -ungesättigten Alkohols zusätzlich Wasserdampf oder ein anderes Trägergas mit wechselndem Partialdruck verwendet wurde.

Als Trägergas kann irgend ein Gas verwendet werden, das nicht selbst mit dem β,γ -ungesättigten Alkohol eine Reaktion eingeht und das zudem den Ablauf der Reaktion nicht beeinflusst. Beispiele für solche Trägergase sind verdünnte Gase wie z. B. Helium oder Argon, Stickstoff, Kohlendioxid, Alkohole wie Methanol, Carbonylverbindungen wie Aceton, gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Methan, Äthan, Propan, Butan oder Cyclohexan und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen, Acetylen, Propylen oder Benzol.

Um den gewünschten β,γ -ungesättigten Aldehyd in hoher Ausbeute nach dem erfindungsgemässen Verfahren zu erhalten, ist es wünschenswert, den Katalysator und die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass der Grad der Konversion ein vernünftiges Mass erreicht. Bei hohem Konversionsgrad, steigt der Anteil unerwünschter Nebenprodukte wie gesättigter Alkohole an und ebenso der Anteil von α,β -ungesättigten Aldehyden nimmt oft zu. Obschon die Selektivität der gewünschten β,γ -ungesättigten Aldehyde bei niedrigem Konversionsgrad höher ist, beträgt der für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Konversionsgrad zwischen 15 und 60%, vorzugsweise zwischen 25 und 55%.

Das erfindungsgemässe Verfahren macht es demzufolge möglich, β,γ -ungesättigte Aldehyde der Formel (II) aus den entsprechenden β,γ -ungesättigten Alkoholen der Formel (I) in hoher Ausbeute zu erhalten. Im Gegensatz dazu besteht das in US-PS 2 042 220 beschriebene Verfahren in einer Herstellung der ungesättigten Aldehyde durch Kontaktieren der ungesättigten Alkohole zusammen mit Sauerstoff mit Kupfer bei hohen Temperaturen und damit in der Oxidation der Alkohole. In Beispiel 2 der oben erwähnten US-PS wird die Reaktion von 2-Methyl-1-buten-4-ol, das ein β,γ -ungesättigter Alkohol ist, beschrieben. Wir haben dieses Beispiel unter Verwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen nachvollzogen und die von uns erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden zum Vergleich angegeben (Referenz – Beispiel 3). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass als hauptsächliches Reaktionsprodukt 2-Methyl-2-buten-4-al, was den α,β -ungesättigten Aldehyd bedeutet, auftrat, und dass die Selektivität für das β,γ -ungesättigte Produkt niedrig ist, und dass ferner die Aktivität des Katalysators rasch reduziert wird und damit der Konversionsgrad nach 3- bis 6stündiger Reaktion nur noch 4% betrug. Im Gegensatz dazu wurde, entsprechend einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, wie später gezeigt werden soll, bei dem die Reaktion in Gegenwart von Wasserdampf bei derselben Temperatur und unter Verwendung desselben Katalysators wie im oben erwähnten Referenz-Beispiel ein Ansatz zur Reaktion gebracht, bei dem der Konversionsgrad nach 48- bis 72stündiger Reaktionsdauer immer noch 43% betrug.

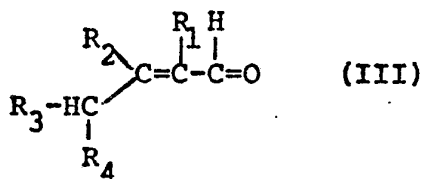
Beim Abkühlen des hergestellten Produkts wurde ein öliges Produkt erhalten. Bei Verwendung von Wasserdampf erhielt man nach Abkühlen ein öliges Produkt und daneben

eine zweite wässrige Phase. Das ölige Produkt wurde anschliessend abgetrennt und in herkömmlicher Weise aufgearbeitet. Da in der daneben erhaltenen wässrigen Phase immer noch ein kleiner Anteil des Reaktionsprodukts zusammen mit dem nichtumgesetzten β,γ -ungesättigten Alkohol gelöst war, wurde diese wässrige Phase vorzugsweise wieder in das erfindungsgemässe Dehydrierungsverfahren eingesetzt (Aufarbeiten und Reinigen der rohen β,γ -ungesättigten Aldehyde).

Das ölige Reaktionsprodukt, enthielt zusätzlich zu den β,γ -ungesättigten Aldehyden der Formel (II), Nebenprodukte wie

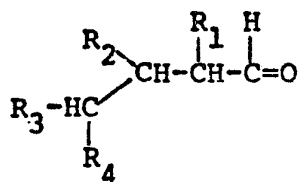
A. nichtumgesetzter β,γ -ungesättigter Alkohol der Formel (I),

B. einen α,β -ungesättigten Aldehyd der Formel



worin R_1, R_2, R_3 und R_4 die oben genannte Bedeutung haben und

C. einen gesättigten Aldehyd der Formel



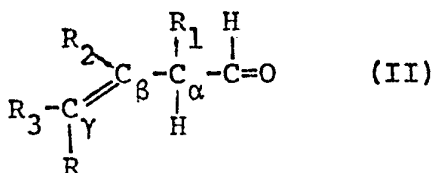
worin R_1, R_2, R_3 und R_4 die in oben stehender Formel (I) genannte Bedeutung haben.

Von diesen Nebenprodukten kann der nichtumgesetzte ungesättigte Alkohol A und der α,β -ungesättigte Aldehyd B von dem als Hauptreaktionsprodukt erhaltenen β,γ -ungesättigten Aldehyd durch Destillation abgetrennt werden, da zwischen den Siedepunkten der erwähnten Produkte deutliche Unterschiede bestehen. Da der gesättigte Aldehyd C einen Siedepunkt aufweist, der sehr nahe bei demjenigen des gewünschten Reaktionsprodukts liegt, ist es jedoch sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, diesen genannten gesättigten Aldehyd vom β,γ -ungesättigten Aldehyd durch Destillation zu trennen.

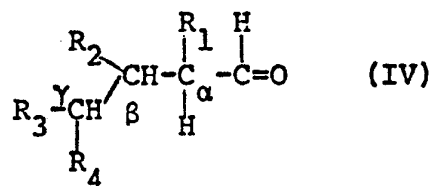
Zum Beispiel enthält das Reaktionsprodukt, wie es bei der Dehydrierung von 2-Methyl-1-buten-4-ol als ungesättigtem Alkohol der Formel (I) erhalten wird, als Nebenprodukt Isovaleraldehyd (IVA) entsprechend dem gesättigten Aldehyd C zusätzlich zu 2-Methyl-1-buten-4-al (MBA) als Hauptprodukt. Die Siedepunkte dieser Produkte liegen wie unten erwähnt nahe beieinander.

Produkte	Standard-Smp. (760 mmHg)
MBA	95 bis 96° C
IVA	94 bis 95° C

Unsere Nachforschungen ergaben jedoch, dass bei Destillation eines Gemisches, das Wasser und zusätzlich mindestens einen β,γ -ungesättigten Aldehyd der Formel



worin R_1, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Methylgruppe, und R_4 Wasserstoff oder einen linearen oder cyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, enthaltend 1 bis 6 C-Atome oder Phenyl, darstellen, und einen gesättigten Aldehyd der Formel



worin R_1, R_2, R_3 und R_4 die für oben stehende Formel (II)

genannte Bedeutung haben, enthielt, die oben genannte β,γ -ungesättigte Carbonylverbindung von der oben genannten β,γ -gesättigten Carbonylverbindung abgetrennt werden konnte.

Ferner liegen die Siedepunkte des nichtumgesetzten β,γ -ungesättigten Alkohols A und des α,β -ungesättigten Aldehyds B, enthaltend im Reaktionsprodukt der oben erwähnten

erfindungsgemässen Hydrierungsreaktion, sehr nahe beieinander und die beiden Produkte waren demzufolge sehr schwierig durch Destillation zu trennen. Die Verwendung der oben beschriebenen Destillationsmethode unter Verwendung von

Wasser macht es jedoch auch hier möglich, den nichtumgesetzten β,γ -ungesättigten Alkohol A und den α,β -ungesättigten Aldehyd B voneinander zu trennen und zusätzlich diese beiden Verbindungen A und B vollständig von dem, als gewünschtes Reaktionsprodukt erhaltenen, β,γ -ungesättigten

Aldehyd der Formel (II) abzutrennen.

Demzufolge können, bei Anwendung der oben erwähnten Destillationsmethode auf das bei Durchführung der Dehydrierung, erhaltene Reaktionsprodukt, nicht nur der nichtumgesetzte β,γ -ungesättigte Alkohol A, sondern auch andere Nebenprodukte wie B und C, leicht vom gewünschten Endprodukt abgetrennt werden und dadurch kann der gereinigte β,γ -ungesättigte Aldehyd der Formel (II) leicht isoliert werden.

Der Anteil von Wasser kann in einem weiten Bereich variieren, je nach Destillationstemperatur, Zusammensetzung der Ausgangsprodukte, usw. Normalerweise beträgt die verwendete Menge Wasser zwischen 0,02 und 50 Gewichtsteilen, vorzugsweise zwischen 0,05 und 20 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil des Gemisches von dem ausgegangen wird. Wenn der Anteil von Wasser die oben erwähnte obere Grenze übersteigt, wird die Menge der zu destillierenden Lösung sehr gross, was zur Folge hat, dass der Durchmesser der Destillationskolonne ebenfalls sehr gross gewählt werden muss, was eine deutliche Kostensteigerung zur Folge hätte. Andererseits wird, bei Verwendung eines Anteils von Wasser, der kleiner ist als die oben erwähnte untere Grenze dafür, die Trennung der β,γ -ungesättigten Aldehyde der Formel (II) von den gesättigten Aldehyden der Formel (IV) zu klein und eine vollständige Trennung der genannten Produkte durch Destillation wird dadurch verunmöglicht.

Der Wasseranteil kann zum Gemisch gegeben werden, bevor dieses in die Destillationsanlage gegeben wird, oder er kann während der Destillation auf halber Höhe der Destillationskolonne oder an deren unterem Ende zugegeben werden.

Nach Abkühlen des Destillats trennt sich dieses in eine ölige und in eine wässrige Phase. Da die wässrige Phase einen Teil des nichtumgesetzten β,γ -ungesättigten Alkohols in gelöster Form enthält, ist es von Vorteil, das ölige Produkt von der wässrigen Phase abzutrennen und die letztgenannte in einer geeigneten Höhe wieder in die Destillationskolonne einzuleiten.

Bei der oben beschriebenen Ausführungsform, bei der Wasser zusätzlich in dem der Destillation unterworfenen Ge-

misch vorhanden war, handelt es sich nur um ein Beispiel und es kann irgendein Destillationsverfahren, bei dem Wasser verwendet wird, zur Anwendung gelangen.

Die Destillationstemperatur beträgt normalerweise zwischen 10 und 200°C, vorzugsweise zwischen 20 und 180°C und im besonderen zwischen 20 und 150°C. Da jedoch die thermische Stabilität der β,γ -ungesättigten Aldehyde der Formel (II) nicht sehr gross ist, kann manchmal schon bei einer Temperatur von mehr als 180°C, im besonderen von mehr als 200°C, eine Zersetzung eintreten, wodurch eine gewisse Vorsicht bei der Durchführung der genannten Destillation empfehlenswert ist.

Der bei Durchführung der Destillation verwendete Druck, kann entweder Atmosphärendruck oder ein erhöhter bzw. erniedrigter Druck bezogen auf Atmosphärendruck, sein. Der Druckabfall wird durch den Typ der Destillationskolonne vorgegeben, und der Destillationsdruck wird vorzugsweise so eingestellt, dass man die oben erwähnte gewünschte Destillationstemperatur erreicht.

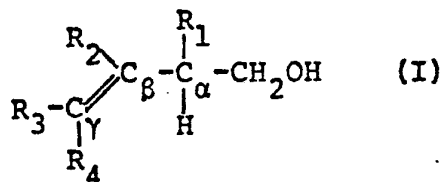
Bei Anwendung des Destillationsverfahrens auf das erhaltene Reaktionsprodukt wird zuerst ein gesättigter Aldehyd der Formel (IV), anschliessend ein β,γ -ungesättigter Aldehyd der Formel (II), ein α,β -ungesättigter Aldehyd der Formel (III) und schliesslich der nichtumgesetzte β,γ -ungesättigte Alkohol der Formel (I) in dieser Reihenfolge abdestillieren.

Bei Anwesenheit eines oxidierenden Gases in der Destillationsapparatur, kann in einigen Fällen eine Zersetzung des β,γ -ungesättigten Aldehyds der Formel (II) und des gesättigten Aldehyds der Formel (IV) eintreten und es ist demzufolge vorteilhaft, ein inertes Gas wie Stickstoff, Helium oder Argon anstelle von Luft zu verwenden. Die erwähnte Destillation kann unter Verwendung der verschiedensten Destillationsapparaturen, wie einer leeren oder gepackten Kolonne oder einer Flüssigfilm-Kolonne, durchgeführt werden.

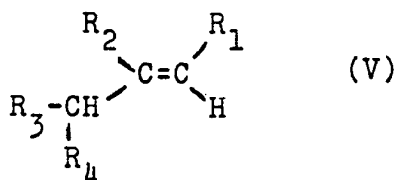
Ferner erfolgt die Destillation entweder kontinuierlich oder batchweise. Das bei der Durchführung des Destillationsverfahrens erhaltene Destillat bildet zwei flüssige Phasen, eine organische Phase und eine wässrige Phase. Die organische Phase kann direkt in einen nachfolgenden Reaktionsschritt eingesetzt werden, während die abgetrennte wässrige Phase wieder in die Destillationskolonne eingeführt oder anders verwendet werden kann (Herstellung von β,γ -ungesättigten Alkoholen, wie sie als Ausgangsprodukte Verwendung finden).

Die als Ausgangsprodukt verwendeten β,γ -ungesättigten Alkohole der Formel (I), wie sie für die Durchführung der Dehydrierungsreaktion verwendet werden, können auf irgend eine Weise hergestellt worden sein.

Immerhin haben unsere Nachforschungen ergeben, dass die β,γ -ungesättigten Alkohole der Formel



worin R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R_4 Wasserstoff oder einen linearen oder cyclischen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, enthaltend 1 bis 6 C-Atome oder Phenyl, darstellen, vorzugsweise durch Reaktion eines Olefins der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die für oben stehende Formel (I) genannte Bedeutung haben, mit Formaldehyd oder einem zur Bildung von Formaldehyd geeigneten Derivat bei einer Temperatur von 180 bis 400°C und in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder in Gegenwart eines nichtwässrigen organischen Lösungsmittels, nach vorgängigem Erhitzen des Formaldehyds oder des Derivats auf eine Temperatur zwischen 80 und 150°C, hergestellt werden.

Verfahren zur Herstellung von β,γ -ungesättigten Alkoholen durch Reaktion von Olefinen mit Formaldehyd oder seinen Polymeren sind bekannt. So wird z. B. US-PS 2 335 027 und in Journal of the American Chemical Society, Band 77, Seite 4666 bis 4668 (1955) die Reaktion von Diisobutylene oder β -Pinen mit Formaldehyd beschrieben; Journal of the American Chemical Society, Band 77 (1955), Seite 78 bis 80 beschreibt die Reaktion von Isobutylene mit Formaldehyd; und in der US-PS 2 308 192 wird dieselbe Reaktion unter Verwendung von Trioxymethylen beschrieben. Ferner beinhaltet die DL-DAS 1 618 098 in Beispiel 6 die Synthese von 3-Methylbuten-3-ol durch die Reaktion von Isobutylene mit Trioxan, unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, wobei jedoch die Selektivität nur 48% beträgt.

Unsere Nachforschungen ergaben, dass beim Mischen eines Olefins mit einem Aldehyd und nachfolgendem Erhitzen des Gemisches auf gewünschte Reaktionstemperatur zur Herstellung des gewünschten ungesättigten Alkohols, dieser Alkohol nur mit einer Selektivität von etwa 50% erhalten werden kann und dass, bei Verwendung eines Polymeren des Aldehyds, anstelle des Aldehyds, ein sandförmiger, braun oder schwarz gefärbter Feststoff in grosser Menge als Nebenprodukt anfällt, der manchmal Zu- oder Ableitungen verstopfen kann und damit ein kontinuierliches Verfahren verunmöglicht.

Mit dem Ziel diese genannten Nachteile zu umgehen wurde gefunden, dass bei Verwendung von Formaldehyd oder eines Derivats, das Formaldehyd bilden kann, und bei vorgängigem Erhitzen auf eine geeignete Temperatur der ungesättigte Alkohol mit hoher Selektivität (mehr als 70%) erhalten werden kann.

Das für das erfindungsgemässe Verfahren als Ausgangsprodukt verwendete Olefin der Formel (V) kann irgendeines, dem β,γ -ungesättigten Alkohol der Formel (I) entsprechenden sein. Besonders bevorzugt ist Isobutylene.

Als genanntes Derivat, das Formaldehyd bilden kann, kommt irgendein Derivat in Frage, wie z. B. ein Formaldehyd-Polymer, das bei den gewählten Reaktionsbedingungen Formaldehyd abspaltet. Es kann irgendein Formaldehyd oder -derivat, das Formaldehyd bilden kann, verwendet werden, jedoch eignet sich besonders ein Formaldehyd-Polymer.

Beispiele für bevorzugte Formaldehyd-Polymere sind Trioxan, Tetraoxymethylen und p-Formaldehyd. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von p-Formaldehyd, da dieses leicht zu handhaben ist und eine grosse Stabilität aufweist. Ferner ist es leicht erhältlich und kann ohne Vorbehandlung direkt in das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis zwischen Olefin und Formaldehyd steht im engen Zusammenhang mit der Ausbeute des gewünschten ungesättigten Alkohols. Demzufolge beträgt dieses Verhältnis zwischen Olefin (Mole) und Aldehyd (1 Mol) vorzugsweise mindestens 2.

Bei Verwendung eines Formaldehyd-Polymeren versteht man unter dem molekularen Anteil die Anzahl Mole des Aldehyds, die bei der Zersetzung gebildet wird. So entspricht z. B. 1 Mol Trioxan 3 Molen Formaldehyd.

Das bevorzugte Verhältnis zwischen Olefin und Aldehyd beträgt mindestens $3n$, im besonderen mindestens $4n$ und ganz besonders bevorzugt wird ein Verhältnis zwischen 5 und $18n$. Ein Verhältnis in dieser Grössenordnung erlaubt die Herstel-

lung der gewünschten ungesättigten Alkohole in hoher Reinheit und mit sehr grosser Ausbeute.

Falls das molare Verhältnis zwischen Olefin und Formaldehyd kleiner ist als 2n, wird der Anteil an unerwünschten Nebenprodukten sehr gross und die resultierenden ungesättigten Alkohole weisen einen niedrigen Reinheitsgrad auf und werden in sehr niedriger Ausbeute gewonnen. Andererseits besteht keine bestimmte obere Grenze für das genannte molare Verhältnis, es ist jedoch wünschenswert, dass dieses Verhältnis bis zu 100n, vorzugsweise bis zu 50n beträgt. Die Verwendung eines zu grossen Anteils von Olefin ist unwirtschaftlich.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird der Formaldehyd oder das entsprechende Polymere vorgängig der Reaktion auf eine Temperatur zwischen 80 und 150° C erhitzt. Bei Anwendung von Temperaturen, die niedriger sind als 80° C, konnte kein vorteilhafter Effekt beobachtet werden und die Selektivität erreichte keine 50%. Beim Überschreiten der Temperatur von 150° C erreichte man ebenfalls nur eine Selektivität, die kleiner war als 50%. Die bevorzugte Temperatur für das vorgängige Erhitzen beträgt zwischen 100 und 140° C, im besonderen zwischen 110 und 135° C. Die Dauer des vorgängigen Erhitzens kann entsprechend der angewendeten Temperatur variieren und beträgt normalerweise zwischen einer Minute und mehreren Stunden, vorzugsweise 5 bis 120 Minuten und im besonderen 10 bis 60 Minuten.

Bei Verwendung eines nichtwässrigen organischen Lösungsmittels kann das vorgängige Erhitzen des Aldehyds oder seines Polymeren in diesem Lösungsmittel oder in einem Gemisch des Aldehyds oder seines Polymeren mit dem Olefin oder in einem Gemisch des Aldehyds oder seines Polymeren, des Olefins und des Lösungsmittels erfolgen. Besonders bevorzugt ist ein Vorgehen, bei dem der Formaldehyd oder sein Polymeres zusammen mit dem Olefin vorgängig erhitzt wird, worauf das Gemisch weiter bis auf die, für die nachfolgende Reaktion nötige Reaktionstemperatur erhitzt wird.

Die Durchführung des genannten vorgängigen Erhitzens kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. So kann z. B., wenn Formaldehyd oder sein Polymeres zusammen mit dem Lösungsmittel und/oder dem Olefin erhitzt werden soll, ein gerührtes Reaktionsgefäss, ein Einrohr-Wärmeaustauscher oder ein Mehrfachrohr-Wärmeaustauscher verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur für das erfindungsgemässe oben erwähnte Verfahren beträgt zwischen 180 und 400° C, vorzugsweise zwischen 200 und 340° C. Die Verweilzeit im Reaktionsgefäss oder Reaktionszeit ist hauptsächlich von der Reaktionstemperatur abhängig, beträgt jedoch normalerweise zwischen einer Minute und 30 Stunden, vorzugsweise zwischen 5 Minuten und 10 Stunden und im besonderen zwischen 10 Minuten und 5 Stunden. Der Reaktionsdruck wird so gewählt, dass das Reaktionsgemisch in flüssiger Phase vorliegt, wobei dieser Reaktionsdruck hauptsächlich eine Funktion der Reaktionstemperatur und des molaren Verhältnisses von Olefin zu Formaldehyd oder zu dem Derivat, das Formaldehyd bilden kann, ist.

Die gewünschten ungesättigten Alkohole können bei Durchführung der genannten Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators gewonnen werden, wobei dieses Vorgehen bevorzugt ist. Es gibt jedoch keine Gründe, die gegen die Verwendung eines solchen Katalysators sprechen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann wie oben erwähnt, in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden oder es kann ein nichtwässriges organisches Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für solche nichtwässrige organische Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform oder 1,2-Dichloräthan, Äther, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Paradiosan oder Tetrahydropyran, Fettsäuren wie Essigsäure, Ester wie Äthylacetat, aliphatische Koh-

lenwasserstoffe wie Hexan, Octan oder n-Heptan, alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol und Dioxane wie p-Dioxan.

Besonders bevorzugt ist die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens unter Verwendung eines nichtwässrigen Lösungsmittels.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann entweder batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemässe Verfahren näher erläutern, ohne es jedoch in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1 und Referenz-Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens unter Verwendung eines Kupferkatalysators mit variierender spezifischer Oberfläche. Die Herstellung der Katalysatoren und ihre Ausführungsform waren die folgenden:

A. Herstellung der Katalysatoren

(i) Katalysator, verwendet in Beispiel 1-(1)

Dieser Katalysator besteht in einem drahtförmigen Stück Kupferoxid mit einem Durchmesser von 0,8 mm und einer Länge von 5 bis 10 mm, der durch Erhitzen eines drahtförmigen metallischen Stücks Kupfer in Luft erhalten wurde.

(ii) Katalysator, verwendet in Beispiel 1-(2)

Ein netzförmiges Stück Kupferoxid, auf eine Grösse von 2 × 8 mm geschnitten, erhalten durch Kalzinieren eines Kupfernetzes von 80 Mesh in Luft bei 800° C und während 3 Stunden.

(iii) Katalysator, verwendet in Beispiel 1-(3)

Dieser Katalysator wurde erhalten durch Formen eines 150-Mesh-Kupferpulvers unter Druck in Plättchen mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 3 mm und durch anschliessendes Kalzinieren der erhaltenen Plättchen in Luft bei 800° C und während 5 Stunden.

(iv) Katalysator, verwendet in Beispiel 1-(4)

Dieser Katalysator wurde hergestellt durch Kalzinieren eines 150-Mesh-Kupferpulvers in Luft bei 800° C und während 3 Stunden, worauf das kalzinierte Pulver zu Plättchen vom Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst wurde.

(v) Katalysator, verwendet in Beispiel 1-(5)

Dieser Katalysator wurde durch Kalzinieren eines 100-Mesh-Kupferpulvers in Luft von 800° C und während 3 Stunden, worauf das kalzinierte Pulver zu Plättchen vom Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst wurde.

(vi) Katalysator, verwendet im Referenz-Beispiel 1-(1)

Dieser Katalysator wurde durch Kalzinieren von Kupferhydroxid in Luft von 600° C während 3 Stunden in Kupferoxid umgewandelt, worauf das erhaltene Produkt in Plättchen vom Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst wurde.

(vii) Katalysator, verwendet im Referenz-Beispiel 1-(2)

Dieser Katalysator wurde durch Kalzinieren von basischem Kupfercarbonat in Luft von 500° C während 3 Stunden hergestellt, worauf das so erhaltene Kupferoxid unter Druck in Plättchen vom Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 3 mm gepresst wurde.

B. Reaktion

Die Reaktion in Beispiel 1-(1) kann wie folgt beschrieben werden: Der drahtförmige Katalysator (20 g, entsprechend 9 cm³) wurde in ein rohrförmiges Reaktionsgefäß mit Innendurchmesser von 28 mm gepackt, worauf die Oberfläche des Katalysators mit Glaskugeln bedeckt wurde, um eine Schutz- und Vorerwärmungszone zu erhalten. Das oben genannte rohrförmige Reaktionsgefäß wurde von aussen mit Hilfe eines elektrischen Ofens erhitzt. Bei Aufrechterhaltung der Temperatur des Katalysators bei 350° C wurde ein gasförmiges Gemisch, enthaltend Wasserstoff und Stickstoff, in die Katalysator-Phase eingeleitet, um das Kupferoxid zu metallischem Kupfer zu reduzieren.

Daraufhin wurde unter Aufrechterhaltung der Temperatur im Reaktionsgefäß von 240° C 3 g pro Stunde von 2-Methyl-1-buten-4-ol und 10,8 l pro Stunde (reduziert auf Standardbedingungen) Stickstoff am Ende des Reaktionsgefäßes eingeleitet. Das Reaktionsprodukt, das am Ende des rohrförmigen Reaktionsgefäßes abdestillierte, wurde aufgefangen. Nach einer Dauer von 3 Stunden erhielt man 8,7 g des genannten Reaktionsprodukts. Dieses wurde einer quantitativen Analyse durch Gaschromatographie unterworfen, wobei man 2,07 g nichtumgesetztes 2-Methyl-1-buten-4-ol, 1,42 g 2-Methyl-1-buten-4-al (β,γ -ungesättigter Aldehyd), 1,28 g 2-Methyl-2-buten-4-al (α,β -ungesättigter Aldehyd), 3,46 g Isovaleraldehyd (gesättigter Aldehyd) und 0,35 g Isoamylalkohol (gesättigter Alkohol), nachweisen konnte. Dieses Ergebnis entspricht einer Konversion von 77 % einer 2-Me-

thyl-1-buten-4-al-Selektivität von 21 %, einer 2-Methyl-2-buten-4-al-Selektivität von 19 %, einer Isovaleraldehyd-Selektivität von 50 % und einer Selektivität von Isoamylalkohol von 5 %. Die WHSV (Anteil des eingeleiteten Ausgangsprodukts pro Gewichtsteil Katalysator pro Stunde) betrug 0,15 g/g · Std., und die Konzentration von 2-Methyl-1-buten-4-al betrug 6,7 Vol. %.

Die Reaktion wurde weiter geführt, wobei man nach 6 Stunden die folgenden Ergebnisse erhielt:

10	Konversion	52 %
	Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-al	45 %
	Selektivität von 2-Methyl-2-buten-4-al	30 %
	Selektivität von Isovaleraldehyd	21 %
15	Selektivität von Isoamylalkohol	1 %

Die erhaltenen Ergebnisse nach Ablauf von 9 Stunden, 12 Stunden und 15 Stunden sind in unten stehender Tabelle 1(b) aufgeführt.

Die Beispiele 1-(2) bis 1-(5) und die Referenz-Beispiele 1-(1) und 1-(2) wurden in gleicher Weise wie Beispiel 1-(1) durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 1(b) aufgeführt.

Die spezifische Oberfläche des Katalysators, wie sie in unten stehender Tabelle 1(a) aufgeführt ist, wurde mit Hilfe eines Softometers (Perkin Elmer Shell Model 212D von Perkin Elmer) und nach Reduktion des Kupferoxid-Katalysators mit Wasserstoff bei 250° C, gemessen. Diese Messmethode entspricht einer Modifikation der bekannten BET-Methode.

Tabelle 1(a)
Spezifische Oberfläche des Katalysators und Reaktionsbedingungen

Beispiel	Versuchs- Nummer	Spezifische Oberfläche (m ² /g)	Anteil Katalysator (g/cm ³)	Anteil von 2-Methyl-1- buten-4-ol (g/Std.)	Träger- gas	Konzentra- tion von 2- methyl-1- buten-4-ol (Vol. %)	WHSV (g/g · Std.)	Reaktions- temperatur (°C)
	1-(1)	0,10	20(9)	3,0	N ₂	6,7	0,15	240
	1-(2)	0,14	20(17)	3,0	N ₂	6,7	0,15	240
	1-(3)	0,24	20(6)	3,0	N ₂	6,7	0,15	240
	1-(4)	0,43	20(7)	3,0	N ₂	6,7	0,15	240
	1-(5)	0,92	10(4,5)	3,0	N ₂	6,7	0,30	240
Referenz- Beispiel	1-(1)	1,80	10(4)	3,0	N ₂	6,7	0,30	240
Referenz- Beispiel	1-(2)	3,40	5(3,5)	3,0	N ₂	6,7	0,60	220

Tabelle 1(b)

Versuchs-Nr.	Reaktionszeit (Std.)	Konversion (%)	2-Methyl- 1-buten-4-al (%)	2-Methyl- 2-buten-4-al (%)	Isovaler- aldehyd (%)	Isoamyl- alkohol (%)
Beispiel 1-(1)	0– 3	77	21	19	50	5
	3– 6	52	45	30	21	1
	6– 9	41	56	24	17	0
	9–12	34	61	22	15	0
	12–15	31	65	21	13	0
Beispiel 1-(2)	0– 3	82	20	21	54	3
	3– 6	64	38	25	35	1
	6– 9	54	49	29	21	0
	9–12	47	55	25	19	0
	12–15	43	59	24	16	0

Tabelle 1(b) (Fortsetzung)

Versuchs-Nr.	Reaktionszeit (Std.)	Konversion (%)	2-Methyl- 1-buten-4-al (%)	2-Methyl- 2-buten-4-al (%)	Isovaler- aldehyd (%)	Isoamyl- alkohol (%)
Beispiel 1-(3)	0- 3	70	27	24	38	7
	3- 6	42	52	30	16	0
	6- 9	32	64	24	11	0
	9-12	27	67	20	13	0
	12-15	24	72	18	9	0
Beispiel 1-(4)	0- 3	62	35	27	33	2
	3- 6	48	49	28	20	0
	6- 9	40	58	23	18	0
	9-12	35	60	23	15	0
	12-15	32	64	22	14	0
Beispiel 1-(5)	0- 3	68	22	28	41	3
	6- 9	48	36	36	26	0
	12-15	37	54	26	20	0
Referenz- Beispiel 1-(1)	0- 3	85	14	36	35	9
	6- 9	63	21	42	30	3
	12-15	51	24	45	29	0
	24-27	38	32	47	20	0
Referenz- Beispiel 1-(2)	0- 3	90	5	23	53	11
	6- 9	58	12	47	36	2
	12-15	45	16	52	28	1
	24-27	36	19	52	27	0

Beispiel 2 und Referenz-Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt den Einfluss wechselnder Temperaturen auf das erfindungsgemäße Verfahren.

Das Vorgehen aus Beispiel 1-(1) wurde wiederholt unter Verwendung desselben Katalysators wie in dem genannten Beispiel. Der Anteil des Katalysators betrug 20 g (9 cm³), die Zufuhrate von 2-Methyl-1-buten-4-ol betrug 3,0 g pro

Stunde, als Trägergas wurde Stickstoff verwendet; die Konzentration von 2-Methyl-1-buten-4-ol betrug 6,7 Vol. % und die WHSV betrug 0,15 g/g·Std. Die Reaktion wurde wie in Beispiel 1 bei wechselnden Temperaturen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Versuchs-Nr.	Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- zeit (Std.)	Konversion (%)	Selektivität (%)			
				2-Methyl- 1-buten-4-al	2-Methyl- 2-buten-4-al	Isovaler- aldehyd	Isoamyl- alkohol
Beispiel 2-(1)	200	0- 3	35	47	14	32	0
		3- 6	24	67	18	14	0
		6- 9	20	70	17	12	0
Beispiel 2-(2)	220	0- 3	70	31	24	38	5
		3- 6	48	45	25	30	0
		6- 9	37	62	19	19	0
		9-12	30	66	17	16	0
		12-15	27	69	16	15	0
Beispiel 2-(3)	260	0- 3	66	23	30	39	3
		3- 6	30	51	30	17	0
Beispiel 2-(4)	280	0- 3	45	20	30	37	4
		3- 6	21	40	33	25	0
Referenz- Beispiel 2-(1)	320	0- 3	18	15	39	28	6
		3- 6	5	27	51	14	0

Referenz-Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde die Reaktion, entsprechend den Reaktionsbedingungen wie sie in Beispiel 2 der US-PS 2 042 220 beschrieben sind, durchgeführt.

Unter Verwendung desselben Katalysators wie in oben stehendem Beispiel 1-(1) desselben Reaktionsgefäßes und

derselben Methode (300° C) wird in Beispiel 1-(1) wurden 3,0 g pro Stunde von 2-Methyl-1-buten-4-ol und 1,8 l pro Stunde Luft eingeletet. Das Reaktionsprodukt wurde einer quantitativen Analyse, wie in Beispiel 1-(1) beschrieben, unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Reaktionszeit (Std.)	Konversion (%)	Selektivität (%) 2-Methyl- 1-buten-4-al	2-Methyl- 2-buten-4-al	Isovaleraldehyd	Isoamyl- alkohol
0 bis 3	55	8	36	12	0
3 bis 6	4	11	12	3	0

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde das erfindungsgemäße Verfahren bei reduziertem Druck durchgeführt.

Ein rohrförmiges Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl, mit einem Innendurchmesser von 24 mm wurde mit 60 g (51 cm³) des in oben stehendem Beispiel 1-(2) verwendeten Katalysators gepackt, und mit Wasserstoff bei 250° C reduziert. Der Druck wurde auf 50 mmHg eingestellt, worauf

10 2-Methyl-1-buten-4-ol in einer Rate von 3,0 g pro Stunde und bei einer Temperatur von 240° C und ohne Verwendung eines Trägergases, eingeleitet wurde. Das erhaltene Produkt wurde einer quantitativen Analyse, wie in oben stehendem Beispiel 1-(1) beschrieben, unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 4 aufgeführt. Die WHSV betrug 0,05 g/g · Std.

Tabelle 4

Reaktionszeit (Std.)	Konversion (%)	Selektivität (%) 2-Methyl-1-buten-4-al	2-Methyl-2-buten-4-al	Isovaleraldehyd
0 bis 6	54	38	32	16
6 bis 12	36	44	37	13
12 bis 18	32	52	33	11

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde die Konzentration des Trägergases variiert. Es wurde wie in oben stehendem Beispiel 1-(1) beschrieben und unter Verwendung desselben Katalysators

wie er in oben stehendem Beispiel 1-(2) verwendet wurde, durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehenden Tabellen 5(a) und 5(b) aufgeführt.

Tabelle 5(a)
Reaktionsbedingungen

Beispiel	Anteil Katalysator (g)	2-Methyl- 1-buten-4-ol (g/Std.)	N ₂ (l/Std.)	WHSV (g/g · Std.)	Reaktions- temperatur (°C)	2-Methyl- 1-buten-4-ol (Vol. %)
4-(1)	40	3,0	23,6	0,075	240	3,2
4-(2)	20	3,0	7,0	0,150	240	10
4-(3)	20	3,0	4,4	0,150	240	15

Tabelle 5(b)

Versuchs-Nr.	Reaktions- zeit (Std.)	Konversion (%)	Selektivität (%) 2-Methyl- 1-buten-4-al	2-Methyl- 2-buten-4-al	Isovaleraldehyd	Isoamyl- alkohol
Beispiel 4-(1)	0-6	62	36	14	42	5
	6-12	28	55	19	25	6
	12-18	16	70	16	13	0
Beispiel 4-(2)	0-6	80	21	21	47	8
	6-12	60	41	27	31	0
	12-18	50	49	26	24	0
	18-24	45	52	26	21	0
	24-30	40	57	24	18	0
Beispiel 4-(3)	0-6	87	15	16	48	10
	6-12	62	31	24	38	0
	12-18	53	38	25	32	0
	18-24	49	43	25	29	0
	24-30	46	46	28	23	0

Beispiel 5

Im vorliegenden Beispiel wurde das erfindungsgemäße Verfahren, unter Verwendung einer gasförmigen Mischung

von Aceton und Stickstoff und einer gasförmigen Mischung von Benzol und Stickstoff als Trägergas, durchgeführt.

Es wurde dasselbe Verfahren wie in Beispiel 1-(1) be-

schrieben, unter Verwendung desselben Katalysators wie in Beispiel 1-(2), durchgeführt. Das im Trägergas verwendete Aceton oder Benzol wurde tropfenweise am oberen Ende des rohrförmigen Reaktionsgefässes und in gleicher Weise wie das

als Ausgangsprodukt verwendete 2-Methyl-1-buten-4-ol, eingeführt.

Die Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6(a)

Versuchs-Nr.	Anteil Katalysator (g/cm³)	Anteil 2-Methyl-1-buten-4-ol (g/Std.)	Anteil Träger (l/Std.) (g/Std.)		Konzentration von 2-Methyl-1-buten-4-ol (Vol. %)	WHSV (g/g · Std.)	Reaktions-temperatur (°C)
Beispiel 5-(1)	20(17)	3,0	N ₂ 5,44	Benzol 18,9	6,7	0,15	240
Beispiel 5-(2)	20(17)	3,0	N ₂ 5,44	Aceton 11,1	6,7	0,15	240

Tabelle 6(b)

Beispiel	Reaktions-zeit (Std.)	Konversion (%)	Selektivität (%) 2-Methyl-1-buten-4-al	2-Methyl-2-buten-4-al	Isovaleraldehyd	Isoamylalkohol
5-(1)	0–6	93	15	15	55	5
	24–30	44	59	22	17	0
	48–54	18	73	18	9	0
5-(2)	0–6	68	36	25	35	2
	24–30	42	57	26	16	0
	48–54	25	69	20	10	0

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurde das erfindungsgemässe Verfahren unter Verwendung von 2-Methyl-1-buten-4-ol als Ausgangsprodukt durchgeführt.

A. Herstellung des Katalysators

(i) Der Katalysator, wie er in Beispiel 1-(1) verwendet wurde, wurde durch Kalzinieren eines Kupfernetzes mit der Maschenweite von 80 Mesh in Luft bei 800° C und während 3 Stunden hergestellt, worauf das erhaltene netzförmige Kupferoxid auf eine Grösse von 2 : 8 mm geschnitten wurde. Der Katalysator wurde anschliessend durch Hydrieren mit Wasserstoff bei 250° C in metallisches Kupfer umgewandelt. Die spezifische Oberfläche, gemessen mit Hilfe des Softometers (Perkin Elmer Shell Model 212D, von Perkin Elmer) des Katalysators, betrug 0,14 m²/g.

(ii) Der in Beispiel 6-(2) verwendete Katalysator war ein drahtförmiges Kupferoxidprodukt vom Durchmesser von 0,8 mm und von der Länge von 5 bis 10 mm, das durch Erhitzen von drahtförmigem metallischem Kupfer in Luft erhalten wurde. Das Kupferoxid wurde mit Wasserstoff reduziert und die spezifische Oberfläche wurde auf dieselbe Weise wie oben beschrieben bestimmt und betrug 0,10 m²/g.

B. Reaktion

Die in Beispiel 6-(1) verwendete Reaktion wurde wie folgt durchgeführt:

200 g (141 cm³) des netzförmigen Kupferoxid-Katalysators wurden in ein rohrförmiges Reaktionsgefäss aus Glas mit einem Innendurchmesser von 28 mm gepackt, worauf am oberen Ende des beschriebenen Reaktionsgefässes Glaskügelchen auf den Katalysator geschichtet wurden, um eine Schutz- und Vorwärmungszone zu erhalten. Das Reaktionsgefäss wurde anschliessend mit Hilfe eines elektrischen Ofens von aussen beheizt. Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 250° C in der Katalysator-Phase wurde ein gasförmiges Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff in den Katalysator eingeleitet, um das darin vorhandene Kupferoxid zu metallischem Kupfer zu reduzieren.

Anschliessend wurde unter Aufrechterhaltung der Temperatur des Reaktionsgefässes von 250° C 20 g pro Stunde 2-Methyl-1-buten-4-ol und 38 g pro Stunde Wasser vom oberen Ende des Reaktionsgefässes in dieses eingeführt. Das am unteren Ende des Reaktionsgefässes abdestillierende Produkt wurde aufgefangen. Nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden erhielt man 1368 g eines Produkts, das aus einer öligen und einer wässrigen Phase bestand. Jede der beiden Phasen wurde einer quantitativen Analyse durch Gaschromatographie unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse waren die folgenden:

Nichtumgesetztes	
2-Methyl-1-buten-4-ol	146,6 g (1,705 Mol)
2-Methyl-1-buten-4-al	95,6 g (1,138 Mol)
2-Methyl-2-buten-4-al	130,7 g (1,556 Mol)
Isovaleraldehyd	78,3 g (0,910 Mol)
Isoamylalkohol	10,0 g (0,113 Mol)

Der Anteil des als Ausgangsprodukt eingesetzten 2-Methyl-1-buten-4-ol während der Reaktionsdauer von 24 Stunden betrug 473 g (5,50 Mole) und die Selektivität des 2-Methyl-1-buten-4-al betrug 30 %. Für 2-Methyl-2-buten-4-al betrug die Selektivität 41 %, für Isovaleraldehyd 94 % und für Isoamylalkohol 3 %.

Die WHSV (Gewichtsanteil von 2-Methyl-1-buten-4-ol pro Gewichtsteil Katalysator pro Stunde) betrug 0,10 l pro Stunde. Die Konzentration des eingeleiteten 2-Methyl-1-buten-4-ol zu Wasser betrug 9,1.

Im weiteren wurde die Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie oben beschrieben, durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 7 aufgeführt.

Das Beispiel 6-(2) wurde unter Verwendung von 300 g (99 cm³) des oben erwähnten drahtförmigen Kupferoxid-Katalysators, der durch Wasserstoff in gleicher Weise wie in Beispiel 6-(1) beschrieben, reduziert wurde, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in unten stehender Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Versuch	Reaktionsbedingungen		Konzentra- tion 2-Methyl- 1-buten-4-ol (Vol. %)	Molares Verhältnis von H ₂ O/ 2-methyl- 1-buten-4-ol	Ergebnisse der Reaktionen								
	Reaktions- temperatur (°C)	WHSV (l/Std.)				Reaktionszeit (Std.)							
						0– 24	24– 48	48– 72	72– 96	96– 120	120– 144	144– 158	
6-(1)	250	0,10	9,9	9,1	Konversion (%)	69	64	57	51	45	42	38	
					2-Methyl- 1-buten-4-al	30	37	42	47	53	56	57	
					2-Methyl- 2-buten-4-al	41	38	37	36	36	34	35	
					Isovaler- aldehyd	24	21	18	15	11	10	8	
					Isoamyl- alkohol	3	3	2	1	0	0	0	
6-(2)	250	0,066	9,9	9,1	Konversion (%)	74	59	52	48	42	38	–	
					2-Methyl- 1-buten-4-al	21	35	40	43	49	54	–	
					2-Methyl- 2-buten-4-al	35	45	44	44	42	40	–	
					Isovaler- aldehyd	31	17	13	11	7	6	–	
					Isoamyl- alkohol	5	2	2	1	0	0	–	

Beispiel 7

In diesem Beispiel wurde das molare Verhältnis von Dampf zu 2-Methyl-1-buten-4-ol variiert.

Das erfindungsgemässe Verfahren wurde bei 260° C unter Verwendung von 30 g desselben drahtförmigen Kupferoxid-Katalysators wie in Beispiel 6-(2) und von 3,0 g pro Stunde 2-Methyl-1-buten-4-ol mit einer WHSV von 0,10 l pro Stunde, durchgeführt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 8 aufgeführt.

Im Beispiel 7-(2) wurde zusätzlich Stickstoff eingeleitet und das molare Verhältnis zwischen Wasser und Stickstoff betrug 1 : 1.

Entsprechend den in Tabelle 8 aufgeführten Ergebnissen bestand ein grösserer Teil des, neben dem 2-Methyl-1-buten-4-al und dem 2-Methyl-2-buten-4-al aus Isovaleraldehyd und in einigen Fällen wurde ein kleiner Anteil von Isoamylalkohol zu Beginn der Reaktion gebildet.

Tabelle 8

Versuch	Reaktionsbedingungen			Ergebnisse der Reaktionen							
	Reaktions- temperatur (°C)	WHSV (l/Std.)	2-Methyl- 1-buten-4-ol (Vol. %)	Konzentra- tion von H ₂ O/ 2-Methyl- 1-buten-4-ol	molares Verhältnis N ₂ / 2-Methyl- 1-buten-4-ol		Reaktionszeit (Std.)				
							0– 24	24– 48	48– 72	72– 96	96– 120
7-(1)	260	0,10	15,0	5,6	0	Konversion (%)	70	49	43	39	37
7-(2)	260	0,10	6,7	6,9	6,9	Selektivität (%)					
						2-Methyl-1-buten-4-al	22	39	45	46	53
						2-Methyl-2-buten-4-al	35	41	42	42	38
						Konversion (%)	64	39	31	25	20
7-(3)	260	0,10	10,0	9,0	0	Selektivität (%)					
						2-Methyl-1-buten-4-al	30	53	58	67	78
						2-Methyl-2-buten-4-al	42	38	36	31	20
						Konversion (%)	62	47	40	37	35
7-(4)	260	0,10	6,7	13,9	0	Selektivität (%)					
						2-Methyl-1-buten-4-al	31	48	49	54	55
						2-Methyl-2-buten-4-al	45	39	41	38	38
						Konversion (%)	56	41	37	35	33
						Selektivität (%)					
						2-Methyl-1-buten-4-al	40	50	55	59	60
						2-Methyl-2-buten-4-al	40	41	38	35	33
						Konversion (%)					

Beispiel 8

Das erfindungsgemässe Verfahren wurde wie in Beispiel 7-(1) beschrieben durchgeführt, wobei 60 g des Katalysators, wie in Beispiel 6-(2) [Beispiel 8-(1)] und 20 g

des in Beispiel 6-(2) verwendeten Katalysators eingesetzt wurden, wobei alle Katalysatoren vor ihrer Verwendung durch Wasserstoff reduziert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Versuch	Reaktionsbedingungen		2-Methyl-1-buten-4-ol (Vol. %)	molares Verhältnis von H ₂ O/2-Methyl-1-buten-4-ol	Ergebnisse der Reaktionen					
	Reaktions-temperatur (°C)	WHSV (l/Std.)				Reaktionszeit (Std.)				
						0–24	24–48	48–72	72–96	96–120
8-(1)	240	0,05	6,7	13,9	Konversion (%)	59	44	37	34	32
					Selektivität (%) 2-Methyl-1-buten-4-al	37	45	52	55	59
					Selektivität (%) 2-Methyl-2-buten-4-al	41	41	35	33	32
8-(2)	260	0,15	6,7	13,9	Konversion (%)	63	42	32	25	22
					Selektivität (%) 2-Methyl-1-buten-4-al	38	49	60	61	69
					Selektivität (%) 2-Methyl-2-buten-4-al	38	35	30	29	26
8-(3)	300	0,15	10,0	9,0	Konversion (%)	94	70	43	18	–
					Selektivität (%) 2-Methyl-1-buten-4-al	11	28	48	55	–
					Selektivität (%) 2-Methyl-2-buten-4-al	27	36	37	39	–

Beispiel 9

In diesem Beispiel wurde der Katalysator, dessen Aktivität durch den Gebrauch reduziert war, mehrfach wieder aktiviert, wodurch das erfindungsgemässe Verfahren während längerer Zeit durchgeführt werden konnte.

Herstellung des Katalysators

Kupferteilchen mit einer Grösse von etwa 100 Mesh und von flacher Form wurden in einem Gefäss aus rostfreiem Stahl unter Umrühren erhitzt, wodurch Kupferoxid gebildet wurde, das daraufhin während 6 Stunden in Luft und in einem elektrischen Ofen bei 800°C kalziniert wurde. Das erhaltene pulverförmige Produkt wurde anschliessend unter Druck zu Plättchen vom Durchmesser von 5 mm und von der Dicke von 5 mm gepresst. Diese Plättchen wurden bei 800°C während 6 Stunden in einem elektrischen Ofen weiter kalziniert.

Die erhaltenen Plättchen wurden anschliessend mit Wasserstoff bei 250°C reduziert. Die spezifische Oberfläche des auf diese Weise erhaltenen metallischen Kupfer-Katalysators betrug 0,97 m²/g.

30 g (11 ml) der Plättchen wurden in ein rohrförmiges Reaktionsgefäss aus Glas mit einem Innendurchmesser von 28 mm gepackt, worauf der Katalysator mit einer Schicht von

Glaskügelchen bedeckt wurde, um eine Schutz- und Vorerwärmungszone zu erhalten. Das Reaktionsgefäss wurde vertikal montiert, und auf seiner ganzen Länge durch einen elektrischen Ofen von seiner Aussenseite her erhitzt. Die Temperatur im Katalysator wurde auf 250°C gehalten und Wasserstoff und Wasser wurden vom oberen Ende her eingeleitet, wobei der Kupferoxid-Katalysator zu metallischem Kupfer reduziert wurde.

Reaktionsbedingungen und -resultate

Reaktionstemperatur	250°C
Rate von 2-Methyl-1-buten-4-ol	3,0 g/Std.
Rate von Wasserzufuhr (Dampf)	9,0 g/Std.
WHSV	0,1 l/Std.

Die Reaktion wurde anschliessend unter den oben genannten Bedingungen durchgeführt. Der Katalysator mit reduzierter Aktivität wurde durch Einleiten von Luft und Wasserdampf oder Stickstoff als Trägergas oxidiert und anschliessend mit Wasserstoff reduziert. Die Reaktion wurde daraufhin mit dem auf diese Weise aktivierten Katalysator wiederholt. Diese Reaktivierung und Wiederdurchführung der Reaktion wurden wiederholt und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10

Anzahl Aktivierungs-Zyklen	Aktivierungs-Bedingungen						Reduktion					
	Oxidation Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Gas-Rate (l/Std.)	Luft (Vol. %)	Dampf (Vol. %)	N ₂ (Vol. %)	Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Gas-Rate (l/Std.)	H ₂ (Vol. %)	Dampf (Vol. %)	
1	220	4	13	14	86	0	200	4	22	49	51	
2	220	4	13	14	86	0	200	4	22	49	51	
3	200	3	30	12	38	50	200	4	22	49	51	
4	250	3	30	12	38	50	200	4	22	49	51	

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Anzahl Aktivierungs- Zyklen		Konversion und Selektivitäten	Reaktionszeit (Tage)				
			0–1	9–10	19–20	29–30	39–40
1	Selektivität (%)	Konversion (%)	75	44	39	35	33
		2-Methyl-1-buten-4-al	27	45	49	53	55
		2-Methyl-2-buten-4-al	39	45	43	42	40
	Selektivität (%)	Konversion (%)	54	41	38	33	30
		2-Methyl-1-buten-4-al	45	51	54	57	58
		2-Methyl-2-buten-4-al	40	40	38	37	38
2	Selektivität (%)	Konversion (%)	52	40	35		
		2-Methyl-1-buten-4-al	48	53	58		
		2-Methyl-2-buten-4-al	39	39	37		
3	Selektivität (%)	Konversion (%)	52	38	36	34	
		2-Methyl-1-buten-4-al	50	56	57	59	
		2-Methyl-2-buten-4-al	37	38	38	38	
4	Selektivität (%)	Konversion (%)	53	39	38	36	
		2-Methyl-1-buten-4-al	51	57	58	60	
		2-Methyl-2-buten-4-al	35	36	35	35	

Beispiel 10

In diesem Beispiel wurde 2-Methyl-1-buten-4-ol hergestellt und anschliessend dehydriert zum 2-Methyl-1-buten-4-al, das anschliessend isoliert wurde.

Synthese von 2-Methyl-1-buten-4-ol

Ein 5-l-Autoklav, der mit Manometer, Sicherheitsventil und elektromagnetischer Rührereinrichtung ausgerüstet war, wurde mit 120 g im Handel erhältlichem Paraformaldehyd (Reinheit 97,7%) beschickt, worauf 2070 g Isobutylene, das in einem Kühlgemisch, bestehend aus Eis-Methanol gekühlt worden war, von aussen in den Autoklav eingeletet wurden. Die Temperatur im Inneren des Autoklavs wurde während etwa 1 Stunde auf 230°C erhöht, worauf die Reaktion während 1,5 Stunden durchgeführt wurde. Der Autoklav wurde abgekühlt und bei etwa 50°C wurde das nichtumgesetzte Isobutylene abgetrennt. Das Produkt wurde entnommen, und bei Atmosphärendruck destilliert, wobei man in einer Fraktion mit Siedepunkt 130 bis 131°C, 207 g 2-Methyl-1-buten-4-ol erhielt.

Synthese von 2-Methyl-1-buten-4-al

Kupferpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 100 Mesh und von flacher Form wurden unter kräftigem Umrühren in einem Gefäss aus rostfreiem Stahl erhitzt, wobei man ein Kupferoxid-Produkt erhielt, das anschliessend in einem elektrischen Ofen bei 800°C und während 18 Stunden in Luft kalziniert wurde. Das erhaltene pulverförmige Produkt wurde daraufhin unter Druck zu Plättchen vom Durchmesser von 5 mm und von der Dicke von 5 mm gepresst.

Die auf diese Weise erhaltenen Plättchen wurden mit Wasserstoff zu metallischem Kupfer reduziert, das eine spezifische Oberfläche von 0,61 m²/g aufwies.

40 g (13 ml) der oben erwähnten Plättchen wurden in ein rohrförmiges Reaktionsgefäss aus Glas eingefüllt, das einen Innendurchmesser von 28 mm aufwies und an dessen oberem Ende eine Schicht Glaskügelchen auf die Katalysator-Phase gefüllt wurde, um eine Schutz- und Vorerwärmungszone zu erhalten. Das rohrförmige Reaktionsgefäss wurde anschliessend vertikal montiert und auf seiner ganzen Länge mit einem

elektrischen Ofen von der Aussenseite her erhitzt. Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 250°C in der Katalysator-Phase wurden Wasserstoff-Gas und Wasser vom oberen Ende des Reaktionsgefässes her eingeletet, um das Kupferoxid im Katalysator zu metallischem Kupfer zu reduzieren.

Unter Aufrechterhaltung der Temperatur der Katalysator-Phase von 250°C wurden 2-Methyl-1-buten-4-ol und Wasser tropfenweise und mit einer Rate von 4,0 bzw. 8,0 g pro Stunde am oberen Ende des rohrförmigen Reaktionsgefässes eingeletet. Nach Ablauf von 6 bis 7 Tagen nach Beginn der Reaktion wurden 286 g eines Reaktionsgemisches aufgefangen.

Isolierung von 2-Methyl-1-buten-4-al

Das oben erhaltene Reaktionsgemisch wurde in eine ölige und eine wässrige Phase getrennt. Die ölige Phase wurde analysiert und enthielt 52,8 Gew.-% nichtumgesetztes 2-Methyl-1-buten-4-ol, 22,4 Gew.-% 2-Methyl-1-buten-4-al, 15,2 Gew.-% 2-Methyl-2-buten-4-al, 4,8 Gew.-% Isovaleraldehyd und 4,8 Gew.-% Wasser.

50 g der öligen Phase und 10 g Wasser wurden in eine Destillationsapparatur mit Spiralrohr-Kühler (6 mm Ø × 1800 mm) gegeben und bei einem Druck von 130 mmHg und einer Rückflussrate von 30 destilliert. Während der Destillation wurde Wasser mit einer Rate von 8 cm³ pro Stunde in das Destillationsgefäss eingeletet.

Das Destillat wurde in eine ölige und in eine wässrige Phase aufgetrennt und eine Hauptfraktion, enthaltend die Anteile der öligen Phase in hoher Reinheit wurde aufgefangen. Eine Zwischenfraktion, enthaltend die Anteile der öligen Phase, wurde in das Destillationsgefäss wieder eingeletet und die abgetrennte wässrige Phase wurde mit einer Rate von 8 cm³ pro Stunde wieder eingeletet. Die Destillation wurde unter den oben genannten Bedingungen wiederholt. Man erhielt 27,6 g einer Fraktion, enthaltend 95,5 Gew.-% 2-Methyl-1-buten-4-ol und 4,5 Gew.-% Wasser, 11,7 g einer Fraktion, enthaltend 96,1 Gew.-% 2-Methyl-1-buten-4-al und 3,9 Gew.-% Wasser, 7,9 g einer Fraktion, enthaltend 95,7 Gew.-% 2-Methyl-2-buten-4-al und 2,6 g einer Fraktion, enthaltend 93,5 Gew.-% Isovaleraldehyd und 6,5 Gew.-% Wasser. Wasser, das im Destillationsgefäss zurückblieb, zeigte nach Durch-

führung einer Analyse keine nachweisbaren Anteile der oben genannten gewünschten Verbindungen.

Beispiel 11

Ein 500 cm³ Autoklav aus rostfreiem Stahl, ausgerüstet mit Manometer, Sicherheitsventil und elektromagnetischer Rührereinrichtung, wurde mit im Handel erhältlichem Paraformaldehyd (Reinheit 97,7%) und Isobutylen in den in unten stehender Tabelle 11 genannten Mengenverhältnissen beschickt.

Die Temperatur wurde während etwa 40 bis 50 Minuten auf 230° C erhöht, worauf die oben genannten Ausgangsprodukte während 1,5 Stunden umgesetzt wurden. Der Autoklav wurde anschliessend abgekühlt, und nichtumgesetztes Material abgetrennt. Das erhaltene Produkt wurde isoliert und durch Gaschromatographie analysiert. Die Bildung von 2-Methyl-1-buten-4-ol konnte nachgewiesen werden. Die erhaltenen Werte für die Konversion, bezogen auf Paraformaldehyd und für die Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol sind in unten stehender Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11

Versuch	Verhältnis von Isobutylen/Paraformaldehyd (Mol/Mol)	Reaktionsbedingungen		Ergebnisse der Reaktion	
		Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Konversion von Formaldehyd (%)	Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol
11-(1)	0,96/1	230	1,5	98,7	25,6
11-(2)	2,00/1	230	1,5	97,0	43,0
11-(3)	3,00/1	230	1,5	96,8	56,0
11-(4)	4,00/1	230	1,5	92,1	63,0
11-(5)	9,60/1	230	1,5	95,6	83,7
11-(6)	19/1	230	1,5	98,6	89,5

* Versuch 11-(1) stellt eine Kontrolle dar, während die anderen Versuche als Beispiele für das erfindungsgemässe Verfahren Gültigkeit haben.

Beispiel 12

Bei analogem Vorgehen wie in Beispiel 11 wurden Paraformaldehyd und Isobutylen in den in unten stehender Tabelle 12 angegebenen Verhältnissen in den Autoklav gegeben

und bei den ebenfalls unten angegebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 12 aufgeführt, wobei Konversion und Selektivität auf Formaldehyd bezogen sind.

Tabelle 12

Versuch	Verhältnis von Isobutylen/Formaldehyd	Reaktionsbedingungen		Ergebnisse der Reaktionen	
		Temperatur (°C)	Zeit (Std.)	Konversion von Formaldehyd (%)	Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol
12-(1)	9,40/1	200	4	88,5	76,5
12-(2)	9,4/1	270	1,5	96,7	78,5
12-(3)	9,4/1	340	0,5	91,0	74
12-(4)	9,4/1	400	0,25	92,1	62,3

Beispiel 13

Versuch Nr. 13-(1)

30 Teile von im Handel erhältlichem Paraformaldehyd (Reinheit 97% als CH₂O) wurden in 450 Teile Isobutylen suspendiert und die erhaltene Suspension kontinuierlich in ein rohrförmiges Reaktionsgefäss eingeführt, das auf einer Temperatur von 250° C gehalten wurde. Das am anderen Ende des Reaktionsgefässes aufgefangene Produkt wurde augenblicklich auf 50° C abgekühlt. Die Verweilzeit im Reaktionsgefäss betrug 20 $\frac{(1 \text{ Reaktionsgefäss})}{(l/\text{Min. Suspension})}$. Etwa 7 Stunden nach Beginn der Reaktion war das Reaktionsgefäss verstopft. Das erhaltene Reaktionsprodukt wies Partikeln vom Durchmesser von etwa 0,1 bis 2 mm auf, die braun bis schwarz gefärbt waren und die als Ursache für die Verstopfung des Reaktionsgefässes angesehen wurden. Bezogen auf Paraformaldehyd betrug die Konversion 97% und die Selektivität 40%. Die oben beschriebenen gefärbten Partikeln enthielten 6 bis 7% Paraformaldehyd.

Versuch Nr. 13-(2)

Bei Erhitzen des Reaktionsgefässes auf 200° C und Durchführen der im Versuch Nr. 13-(1) beschriebenen Reaktion war das Reaktionsgefäss nach etwa 35 Stunden verstopft. Bezogen auf Paraformaldehyd betrug die Konversion 60% und die Selektivität 45%.

Versuche Nr. 13-(3) bis 13-(10)

Das in Versuch Nr. 13-(1) beschriebene Vorgehen wurde wiederholt unter Verwendung von zwei Reaktionsgefässen, die in Serie am Ende des rohrförmigen Reaktionsgefässes angeschlossen waren. Das in Versuch Nr. 13-(1) beschriebene Vorgehen wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Temperatur des Reaktionsgefässes und der beiden zylinderförmigen Reaktionsgefässe sowie die Verweilzeit, wie in unten stehender Tabelle 13 beschrieben, variiert wurden. Konversion und Selektivität, bezogen auf Paraformaldehyd, sind ebenfalls in unten stehender Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13

Versuch	Verhältnis von Isobutylen/Formaldehyd (Mol/Mol)	Bedingungen Vorerhitzen		Reaktionsbedingungen		Ergebnisse der Reaktionen		Bemerkungen
		Temperatur (°C)	Zeit (Min.)	Temperatur (°C)	Zeit (Min.)	Konversion von Formaldehyd (%)	Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol (%)	
13-(1)	8,2/1	—	—	250	20	97,0	40,0	Kontrolle
13-(2)	8,2/1	—	—	200	20	60	45	Kontrolle
13-(3)	8,2/1	60	20	265	20	88,2	51,5	Kontrolle (verstopft)
13-(4)	8,2/1	100	20	265	20	82,2	82,5	Erfindung
13-(5)	8,2/1	125	20	265	20	82,0	88,6	Erfindung
13-(6)	8,2/1	125	20	230	60	93,5	90,5	Erfindung
13-(7)	8,2/1	135	20	265	20	87,2	77,5	Erfindung
13-(8)	8,2/1	150	20	265	20	80,4	69,3	Erfindung
13-(9)	8,2/1	160	20	265	20	77,7	89,3	Kontrolle (verstopft)
13-(10)	8,2/1	200	20	265	20	85,0	71,2	Kontrolle (verstopft)

Beispiel 14

Bei analogem Vorgehen wie in Beispiel 11-(1), jedoch unter Verwendung einer 37% wässrigen Lösung von Form-

aldehyd in einem Anteil wie in Tabelle 4 beschrieben. Anstelle von Paraformaldehyd erhielt man die in unten stehender Tabelle 14 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 14

Versuch	Verhältnis von Isobutylen/Formaldehyd (Mol/Mol)	Verhältnis von Lösungsmittel/Formaldehyd (Mol/Mol)	Ergebnisse der Reaktionen		Bemerkungen
			Konversion von Formaldehyd (%)	Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol	
14-(1)	1,0/1	Wasser (2,84)	96,2	15,9	Kontrolle
14-(2)	5,0/1	Wasser (2,84)	95,3	28,5	Kontrolle
14-(3)	10,0/1	Wasser (2,84)	94,4	51,7	Kontrolle

Beispiel 15

Bei analogem Vorgehen wie in Beispiel 11-(1), jedoch unter Verwendung von Benzol oder Cyclohexan zusätzlich zu

Paraformaldehyd und Isobutylen, in den in unten stehender Tabelle 15 angegebenen Proportionen, erhielt man die ebenfalls in unten stehender Tabelle aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 15

Versuch	Verhältnis von Isobutylen/Formaldehyd (Mol/Mol)	Verhältnis von Lösungsmittel/Formaldehyd (Mol/Mol)	Ergebnisse der Reaktionen		Bemerkungen
			Konversion von Formaldehyd (%)	Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol	
15-(1)	9,6/1	Benzol (1,5)	88,1	90,3	Erfindung
15-(2)	9,6/1	Cyclohexan (1,4)	80,1	89,3	Erfindung

Beispiel 16

Bei analogem Vorgehen wie in Beispiel 13-(5), jedoch unter Verwendung von 1,5 Mol Benzol pro Mol Paraformaldehyd, betrug die Konversion, bezogen auf Formaldehyd, 84,5% und die Selektivität von 2-Methyl-1-buten-4-ol von 90,5%

Beispiel 17

Bei analogem Vorgehen wie in Beispiel 11-(1), jedoch unter Verwendung von Propylen oder Buten-1, anstelle von Isobutylen und in der in unten stehender Tabelle 16 angegebenen Proportion, erhielt man 1-Buten-4-ol bzw. 2-Penten-5-ol. Die Ergebnisse sind in unten stehender Tab. 16 aufgeführt.

Tabelle 16

Versuch	Verhältnis von Olefin/Formaldehyd (Mol/Mol)	Ergebnisse der Reaktionen		Bemerkungen
		Konversion von Formaldehyd (%)	Selektivität von Alkohol	
17-(1)	Propylen (5/1)	41	97*	Erfindung
17-(2)	Buten-1 (5/1)	83	28**	Erfindung

* 1-Buten-4-ol ** 2-Penten-5-ol

Beispiel 18

20 g eines Ausgangsprodukts, enthaltend 26,8 Gew. % 2-Methyl-1-buten-4-al, 31,82 Gew. % Isovaleraldehyd, 16,22 Gew. % 2-Methyl-2-buten-4-al und 17,37 % 2-Methyl-1-buten-4-ol und 5 g Wasser wurden in eine, mit einem Spiralrohr-Kühler ausgerüstete Destillationsapparatur (6 mm Ø × 1800 mm l) gegeben und bei einem Rückflussverhältnis von 50 und einem Druck von 200 mmHg destilliert. Die erhaltenen Fraktionen wurden durch Gaschromato-

graphie analysiert und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 17 aufgeführt. Während der Durchführung der Destillation wurde Wasser kontinuierlich und mit einer Rate von 10 cm pro Stunde in das Destillationsgefäß eingeleitet und das Destillat wurde in eine organische und in eine wässrige Phase getrennt. Die organische Phase wurde analysiert und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17

Destillat Nr.	Temperatur am oberen Ende der Kolonne (°C)	Analyse der organischen Phase (Gew. %)			
		2-Methyl- 1-buten-4-al	Isovaleraldehyd	2-Methyl- 2-buten-4-al	2-Methyl- 1-buten-4-ol
1	38	21,60	77,60	0	0
2	38	65,20	33,30	0	0
3	39	88,80	8,40	0	0
4	38	93,50	3,00	0	0
5	38	42,90	2,70	35,5	1,3
6	38	5,10	1,40	50,3	0,18
7	57	1,70	1,30	88,5	0,40
8	58	2,50	1,20	44,4	49,6
9	58	1,00	0,81	2,0	94,4
10	58	1,10	0,86	0,6	96,9
11	60	2,60	0	0	97,3
Rückstand	—	0	0	0	0

Die wässrige Phase, die nach Abtrennen von der organischen Phase erhalten wurde, wurde analysiert und enthielt 0,98 Gew. % 2-Methyl-1-buten-4-al, 0,09 Gew. % Isovaleraldehyd, 4,93 Gew. % 2-Methyl-2-buten-4-al und 0,09 Gew. % 2-Methyl-1-buten-4-ol.

2,83 Gew. % 2-Methyl-2-buten-4-ol und 4,19 Gew. % 2-Methyl-1-buten-4-ol wurden in die in Beispiel 18 beschriebene Destillationsapparatur gegeben und bei einem Rückflussverhältnis von 50 und einem Druck von 200 mmHg destilliert.

Das Destillat wurde analysiert und die erhaltenen Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle 18 aufgeführt.

Referenz-Beispiel 4

20 g eines rohen Ausgangsprodukts, enthaltend 28,99 Gew. % 2-Methyl-1-buten-4-al, 49,12 Gew. % Isovaleraldehyd,

Tabelle 18

Destillat Nr.	Temperatur am oberen Ende der Kolonne (°C)	Analyse des Destillates (%)			
		2-Methyl- 1-buten-4-al	Isovaleraldehyd	2-Methyl- 2-buten-4-al	2-Methyl- 1-buten-4-ol
1	40	46,21	51,43	0	0,53
2	40	68,83	46,77	0	0
3	42	57,66	41,32	0	4,06
4	45	43,15	19,80	24,59	5,24
5	60	47,21	13,01	8,50	4,90
6	60	0,02	8,25	0,11	80,80
Rückstand	—	0	0	11,04	86,50