

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 29/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/09465 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05933 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1999 (13.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 37 211.6 17. August 1998 (17.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINDLER, Alois [DE/DE]; Goethestrasse 81, D-67165 Waldsee (DE). BRUNNER, Melanie [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). TRAGUT, Christian [DE/DE]; Erlenweg 19, D-67157 Wachenheim (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE]; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKYNE DIOLS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKINDIOLEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing alkyne diols by reacting ketones with acetylenic hydrocarbons in an organic solvent in the presence of a base which contains potassium alcoholates of primary and/or secondary alcohols. The alkyne diols are produced while forming adducts which precipitate out of the reaction mixture and which are comprised of alkyne monoalcohols and/or alkyne diols and a base. The stoichiometries of the reaction partners are selected such that gelatinous adducts are formed which comprise a spherical surface, whereby the reaction mixture remains agitable during the entire reaction. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder Alkindiolen und Base. Die Stöchiometrien der Reaktionspartner werden dabei so gewählt, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen

10

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Kaliumalkoholaten.

Für die Herstellung von Alkindiolen sind eine Reihe von Herstellungsverfahren
20 bekannt.

Mit Hilfe des Reppeschen Ethinylierungsverfahrens, durch Umsetzung von Aldehyden wie Formaldehyd und Acetaldehyd mit Acetylen an Kupferacetylid als Katalysator, sind sekundäre Alkinmonoalkohole und Glycole in guten Ausbeuten
25 erhältlich. Bei höheren Aldehyden führt diese Methode jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Besonders problematisch ist die Herstellung von tertiären Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung
30 von Basen. Die meisten der bisher beschriebenen Verfahren verwenden fein verteiltes, möglichst wasserfreies KOH-Pulver in organischen Lösungsmitteln wie THF, Diisopropylether, Dioxan, Methylal oder Acetaldehyddibutylacetal. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß in den meisten Fällen Gemische aus Monoalkinolen und Alkindiolen mit einem erheblichen Anteil an Monoalkinolen erhalten werden.
35 Ein weiterer Nachteil ist, daß die in den genannten Lösungsmitteln entstehenden Suspensionen durch die Bildung nadelförmiger kristalliner Addukte aus KOH und tertiären Monoalkinolen und Alkindiolen so viskos werden, daß die Rührbarkeit erheblich erschwert wird. Dadurch ist eine gute Durchmischung und damit eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme erschwert bzw. nicht möglich. Das führt

neben geringen Umsätzen auch zu sicherheitstechnischen Problemen. Eine mögliche Verwendung größerer Lösungsmittelmengen hat relativ geringe Wirkung auf das Viskositätsprofil und ist in der Regel nicht wirtschaftlich, da die verwendeten Lösungsmittel teuer sind.

5

In der EP-A 0 285 755 ist ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit Acetylen beschrieben. Dabei wird Acetylen mit Carbonylverbindungen und KOH-Pulver als Base umgesetzt. Als Lösungsmittel werden Alkyl-tert.-butylether verwendet. Dabei werden das Keton und Acetylen in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt und KOH und Keton in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,6 : 1. Aufgrund des eingesetzten Lösungsmittels sollen gut rührbare Reaktionsgemische erhalten werden. Die Lehre dieser Anmeldung konnte jedoch nicht nachvollzogen werden (Vergleichsbeispiel 2). Nachteilig an diesem Verfahren ist außerdem der Einsatz von speziellen, teuren Lösungsmitteln, so daß das Verfahren nicht wirtschaftlich ist.

10
15

In der DE-A 20 08 675 wird die Herstellung tertiärer Alkindiole durch Umsetzung von Ketonen mit Acetylen unter Verwendung von Kaliumalkoholaten primärer und sekundärer Alkohole mit begrenzter Wasserlöslichkeit beschrieben. Als Lösungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Auch die DE-A 20 47 446 beschreibt die Verwendung von Kaliumalkoholaten zur Herstellung von Alkindiolen bei der Umsetzung von Alkinmonoalkoholen mit Ketonen.

20

In beiden Verfahren ist ein Ansteigen der Viskosität der Reaktionsmischung im Verlauf der Reaktion festzustellen. Eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes und die geregelte Abfuhr der Reaktionswärme sind daher erschwert, so daß die bereits erwähnten Probleme auch bei diesen Verfahren auftreten.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen bereitzustellen, das mit einer wirtschaftlich vertretbaren Menge eines

30

gebräuchlichen organischen Lösungsmittels auskommt. Die Reaktionsmischung soll während der gesamten Reaktionsdauer gut rührbar bleiben, so daß eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme und gute Umsätze gewährleistet sind.

5 Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder
10 Alkindiolen und Base. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Stöchiometrien der Reaktionspartner so gewählt werden, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.

15 Bei den ausfallenden Addukten handelt es sich um Addukte der Base mit während der Umsetzung gebildeten Alkinmonoalkoholen oder Alkindiolen. Bei Einhaltung einer geeigneten Stöchiometrie der Reaktionspartner sind diese Addukte gelartig und nicht nadelförmig kristallin. Unter einer sphärischen Oberfläche ist im Sinne der Erfindung eine abgerundete, vorzugsweise kugelähnliche Oberfläche, wie sie in
20 gelartigen Addukten vorliegt, zu verstehen. Dadurch wird erreicht, daß keine die Rührbarkeit erheblich erschwerende Verzahnung wie bei kristallinen, nadelförmigen Addukten erfolgt sondern, daß die ausgefallenen Addukte beim Rühren aneinander vorbeigleiten können. Damit ist eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme und eine deutlich bessere Durchmischung der Reaktionspartner möglich. Neben einer vor-
25 teilhaften Auswirkung auf die Umsätze der Reaktion ist eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme auch aus sicherheitstechnischen Gründen erwünscht. Wenn diese nicht gewährleistet ist, kann es lokal zu einer Überschreitung der Zersetzungstemperatur der in der Reaktionsmischung vorhandenen Substanzen kommen und so zu spontanen Zersetzungen.

30

Unter acetylenischen Kohlenwasserstoffen sind im Sinne der vorliegenden

Erfindung Acetylen und aus Carbonylverbindungen und Acetylen hergestellte Monoalkinole zu verstehen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer bevorzugten Ausführungsform
5 Acetylen als acetylenischer Kohlenwasserstoff eingesetzt. Aufgrund der guten
Durchmischung kann die Stöchiometrie der Edukte dabei so gewählt werden, daß
Acetylen stöchiometrisch bezüglich des Ketons eingesetzt wird. Dabei ist unter
stöchiometrisch ein Verhältnis von Keton zu Acetylen von 1,9 : 1 bis 2,1 : 1,
bevorzugt von 2 : 1 zu verstehen. Das Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton
10 beträgt 0,9 : 1 bis 2,1 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 1,5 : 1, besondes bevorzugt 1,1 : 1 bis
1,3 : 1. Das gewählte Verhältnis von Alkoholat zu Keton ist ein wesentlicher Faktor,
um die Rührbarkeit der Reaktionsmischung zu gewährleisten, da bei dem gewählten
Verhältnis keine nadelförmigen Addukte, sondern gelförmige Addukte mit einer
sphärischen Oberfläche gebildet werden.

15

Die Konzentrationen der Reaktionspartner in der Reaktionsmischung können durch
das Gewichtsverhältnis zwischen Keton und einer Suspension aus Lösungsmittel
und Base angegeben werden. Die Konzentration, bei der die Reaktionsmischung
gut rührbar bleibt, ist abhängig von den Reaktionsbedingungen und insbesondere
20 vom eingesetzten Keton, Lösungsmittel und Alkoholat. Bei Einsatz einer
Suspension von Kalium-*iso*-Butylat in Xylol und Aceton beträgt das
Gewichtsverhältnis zwischen Keton und der Suspension im allgemeinen mindestens
1 : 2,5, bevorzugt zwischen 1 : 2,5 bis 1 : 8, besonders bevorzugt 1 : 6,5.

25 In einer weiteren Ausführungsform werden als acetylenische Kohlenwasserstoffe
Alkinmonoalkohole eingesetzt. Die Herstellung der Alkinmonoalkohole durch
Umsetzung von Acetylen mit Carbonylverbindungen kann nach in der Literatur
bekannten Verfahren erfolgen.

30 Als Carbonylverbindungen können dabei aliphatische und aromatische Aldehyde
und Ketone eingesetzt werden. Bevorzugt werden Ketone eingesetzt, wobei der

Einsatz aliphatischer Ketone besonders bevorzugt ist. Diese können linear, verzweigt oder cyclisch sein. Bevorzugt werden Ketone mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt, ganz besonders bevorzugt sind Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon.

5

Demgemäß werden als Acetylenmonoalkohole besonders bevorzugt Methyl-butinol, 3,5-Methyl-hex-1-in-3-ol und 3-Cyclohexyl-prop-1-in-3-ol eingesetzt.

Das Verhältnis von Alkinmonoalkohol zu Keton beträgt 1 : 0,8 bis 1 : 1,2, bevorzugt 1 : 1. Das Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton beträgt 1,5 : 1 bis 2,2 : 1, bevorzugt bei 1,9 : 1 bis 2,1 : 1, besonders bevorzugt bei 2 : 1. Durch die gewählten Molverhältnisse werden die Rührbarkeit der Reaktionsmischung und somit gute Umsätze und eine geregelte Wärmeabfuhr ermöglicht.

15 Als Ketone können bei der Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen aliphatische und aromatische Ketone eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Ketonen. Diese können linear, verzweigt oder cyclisch sein. Besonders bevorzugt werden aliphatische Ketone mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen
20 eingesetzt. Unter diesen sind Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Aceton.

Als Lösungsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe und Ether geeignet. Bevorzugt werden aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.
25 Besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 80 bis 180 °C. Ganz besonders bevorzugt werden aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzingemische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cumol oder p-Isopropylbenzol eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Xylol eingesetzt.

30

Als Kaliumalkoholate werden Kaliumalkoholate sekundärer und/oder primärer

Alkohole eingesetzt. Dabei sind Alkoholate von C₃- bis C₈-Alkoholen, welche linear, verzweigt oder cyclisch sein können, bevorzugt.

Beispielsweise können die Alkoholate primärer Alkohole wie n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol, 2-Ethylbutanol-4, 2-Methylbutanol-1, 2,2-Dimethylpropanol-1, Hexanol, 2-Ethylhexanol sowie die Kaliumalkoholate sekundärer Alkohole wie Butanol-2, Pentanol-2, Pentanol-3, Methylbutanol-3 und Cyclohexanol eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Kaliumbutylaten, insbesondere von Kalium-*iso*-Butylat.

10

Ein Verfahren zur Gewinnung der Kaliumalkoholate ist in DE-A 20 08 675 beschrieben. Dazu wird wäßrige Kalilauge (z.B. eine 50 gew.-%ige wäßrige KOH-Lösung) mit überschüssigem Alkohol unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Am Kopf einer Fraktionierkolonne wird aus dem sich bildenden zweiphasigen Azeotrop mit Wasser die untere wäßrige Schicht entfernt, der Alkohol aber wieder als Rücklauf der Kolonne zugeführt. In kurzer Zeit erhält man so eine Lösung des gewünschten Kaliumalkoholats. Nach Zugabe eines Kohlenwasserstoffs oder Ethers, der höher siedet als der verwendete Alkohol, wird der überschüssige Alkohol abdestilliert. Zurück bleibt ein alkoholfreies Kaliumalkoholat, daß im Kohlenwasserstoff zum Teil suspendiert, zum Teil gelöst ist.

15
20

Bei der Umsetzung von acetylenischen Kohlenwasserstoffen mit Carbonylverbindungen werden vorzugsweise alkoholfreie Kaliumalkoholate eingesetzt. Die Anwesenheit von Alkohol ist jedoch im allgemeinen nicht störend.

25

Als Base wird eine Mischung aus KOH und Kaliumalkoholat oder reines Kaliumalkoholat eingesetzt. Beispielsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von KOH zu Kaliumbutylat vorzugsweise 30 : 70 bis 0 : 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 : 95 bis 1 : 99 Gew.-% Ganz besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von KOH zu Kaliumbutylat von 1 : 99 Gew.-%.

30

Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 50°C, bevorzugt 20 bis 30°C. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei etwa 30°C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst eine Suspension aus Kaliumbase und Lösungsmittel hergestellt. Anschließend werden das Keton und Acetylen, bzw. das Keton und der Alkinmonoalkohol in dem entsprechenden Molverhältnis synchron in die Suspension aus Kaliumbase und Lösungsmittel eingeleitet. Die erhaltenen Reaktionsgemische können in üblichen Rührkesseln gut gerührt werden. Die Reaktionsdauer ist unter anderem abhängig von der eingesetzten Menge der Ausgangsstoffe. Sie beträgt beispielsweise bei Einsatz von 1 Mol Base zwischen 4 und 8 Stunden, bevorzugt 6 Stunden. Dabei werden das Keton und das Acetylen bzw. der Alkinmonoalkohol bevorzugt innerhalb von 4 Stunden synchron zudosiert und im Anschluß wird 2 Stunden nachgerührt. Nach Reaktionsende wird mit Wasser hydrolysiert, wobei die Base größtenteils als KOH in die wäßrige Phase übergeht. Durch Phasenabscheidung kann die entstehende wäßrige KOH-Lösung abgetrennt werden. Die Wertstoffe verbleiben in der organischen Phase und können nach Hydrolyse und anschließender Neutralisation, vorzugsweise mit Eisessig, destillativ isoliert werden. Das dabei abdestillierte Lösungsmittel kann wiederverwendet werden.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung gut gerührt werden. Dadurch werden hohe Ausbeuten von im allgemeinen mindestens 70 %, bevorzugt mindestens 80 % erzielt.

25 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Beispiel 1 - Herstellung von Dimethylhexindiol:

30

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g

Kalium-*iso*-Butylat (1 mol) eingefüllt ($c(\text{Base})=5\text{mol/l}$). Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 58 g Aceton (1 mol) und 13 g Acetylen (0,5 mol) eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 7 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 61,5 g Dimethylhexindiol (entsprechend 86 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 4 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 376 g Xylol und 97 g Kalium-*iso*-Butylat (0,87 mol) eingefüllt ($c(\text{Base})=1,8\text{ mol/l}$). Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 92 g Aceton (1,59 mol) und 20 g Acetylen (0,77 mol) eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 105 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 0,7 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 86 % (bezogen auf Aceton) 58,7 g Dimethylhexindiol (entsprechend 52 % Ausbeute isolieren). Daneben wird noch in 14,4 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

Vergleichsbeispiel 2 (EP-A 0 285 755)

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 350 g Methyl-*tert*-butylether und 74 g Kaliumhydroxid-Pulver (85 %) eingefüllt. Die Suspension wird auf 20°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 69,9 g Aceton und 15,6 g Acetylen eingeleitet. Nach 1 h Nachreaktion wird mit 150 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 13 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 92 % (bezogen auf Aceton) 61,3 g Dimethylhexindiol (entsprechend 72 % Ausbeute) isolieren. Der Reaktionsansatz wurde gegen Reaktionsende unrührbar

fest.

Beispiel 2 - Herstellung von Dimethylhexindiol via Methylbutinol:

5 In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat (1 mol) eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 29 g Aceton (0,5 mol) und 42 g Methylbutinol (0,5 mol) eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der
10 organischen Phase und Neutralisation mit 13 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 58,7 g Dimethylhexindiol (entsprechend 83 % Ausbeute) isolieren.

Vergleichsbeispiel 3

15 In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat (1 mol) eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 55,1 g Aceton (0,95 mol) und 80 g Methylbutinol (0,95 mol) eingeleitet.
20 Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 21 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 93 % (bezogen auf Aceton) 93 g Dimethylhexindiol (entsprechend 69 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 14,3 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

25

Beispiel 3 - Herstellung von 4,7-Dihydroxy-2,4,7,9-tetramethyl-hex-5-in:

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 310 g Xylol und 224 g Kalium-*iso*-Butylat (2 mol) eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und
30 während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 200 g Methylisobutylketon (2 mol) und 26 g Acetylen (1 mol) eingeleitet.

Nach 2 h Nachreaktion wird mit 230 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 89 % (bezogen auf Aceton) 330 g 4,7 Dihydroxy-2,4,7,9-tetramethyl-hex-5-in (entsprechend 73 % Ausbeute isolieren).

5

Konzentrationsabhängigkeit der Selektivität der Umsetzung von Aceton mit Acetylen zu Dimethylhexindiol unter Einsatz einer Suspension von Kalium-*iso*-Butylat in Xylol bei verschiedenen Gewichtsverhältnissen zwischen der K-Base in Xylol und Aceton

10

Beispiel 4 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=6,4)

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 228 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 53,3 g Aceton und 11,7 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 13 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 57,1 g Dimethylhexindiol (entsprechend 88 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 7 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

20

Beispiel 5 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=4,5):

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 53,3 g Aceton und 11,7 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 11 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 56,7 g Dimethylhexindiol (entsprechend 87 % Ausbeute) isolieren.

30

Daneben wird in 7 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

Beispiel 6 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=3,6):

5 In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 80 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 53,5 g Aceton und 11,7 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und
10 Neutralisation mit 15 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 51,8 g Dimethylhexindiol (entsprechend 79 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 5 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

15 **Beispiel 7 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=3,2)**

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 224 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4
20 Stunden 107 g Aceton und 23,4 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 240 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 18 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 91,6 g Dimethylhexindiol (entsprechend 70 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 4 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder Alkindiolen und Base, dadurch gekennzeichnet, daß die Stöchiometrien der Reaktionspartner so gewählt werden, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenischer Kohlenwasserstoff Acetylen eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Acetylen in stöchiometrischer Menge bezüglich des Ketons eingesetzt wird und das Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton 0,9 : 1 bis 2,1 : 1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Kaliumalkoholat zur Keton 1,1 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenischer Kohlenwasserstoff Alkinmonoalkohol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Alkinmonoalkohol zu Keton 1 : 0,8 bis 1 : 1,2 und das Verhältnis von

Kaliumalkoholat zu Keton 1,5 : 1 bis 2,2 : 1 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
5 Ketone ausgewählt aus Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Keton Aceton eingesetzt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Kaliumalkoholate Kaliumbutylate eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/05933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C29/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 08 675 A (BASF) 9 September 1971 (1971-09-09) cited in the application the whole document	1
A	DE 20 47 446 A (BASF) 30 March 1972 (1972-03-30) cited in the application the whole document	1

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 November 1999	Date of mailing of the international search report 30/11/1999
--	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer English, R
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2008675 A	09-09-1971	BE 763306 A	16-07-1971
		CA 942749 A	26-02-1974
		CH 554822 A	15-10-1974
		FR 2078998 A	05-11-1971
		GB 1329815 A	12-09-1973
DE 2047446 A	30-03-1972	BE 773057 A	24-03-1972
		CH 559155 A	28-02-1975
		FR 2108342 A	19-05-1972
		GB 1354011 A	05-06-1974
		IT 944719 B	20-04-1973
		NL 7112686 A	28-03-1972

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05933

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C29/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 08 675 A (BASF) 9. September 1971 (1971-09-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	DE 20 47 446 A (BASF) 30. März 1972 (1972-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2008675 A	09-09-1971	BE 763306 A	16-07-1971
		CA 942749 A	26-02-1974
		CH 554822 A	15-10-1974
		FR 2078998 A	05-11-1971
		GB 1329815 A	12-09-1973
DE 2047446 A	30-03-1972	BE 773057 A	24-03-1972
		CH 559155 A	28-02-1975
		FR 2108342 A	19-05-1972
		GB 1354011 A	05-06-1974
		IT 944719 B	20-04-1973
		NL 7112686 A	28-03-1972