

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Pat. Z. 772 141 2/12

Eintrag. 30. 4. 42

5. 11. 1886

Königsfeld-Verfahren, d. d. 29. April 1942

Verfahren zur Herstellung von Cyclohexenyl-cyclohexanon.

Es ist bekannt, aus Cyclohexanon durch Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure, Alkali oder Chlorzink in der Hitze ein Gemisch von Kondensationsprodukten herzustellen, die aus zwei oder mehreren Molekülen Cyclohexan unter Austritt von ein oder mehreren Molekülen Wasser entstehen. Die Ausbeute an Cyclohexenyl-cyclohexanon ist hierbei gering, da sich ein grosser Prozentsatz an höhermolekularen Kondensationsprodukten bildet. Bessere Ausbeuten liefert ein anderes Kondensationsverfahren, bei dem Cyclohexanon unter Kühlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt wird. Bei diesem Prozess bildet sich Chlorcyclohexyl-cyclohexanon, aus dem in einem zweiten Verfahrensschritt durch Erhitzen bezw. durch Einwirkung salzsäurebindender Mittel Cyclohexenyl-cyclohexanon bezw. Cyclohexyliden-cyclohexanon gebildet wird. ^{Auch} hierbei fallen jedoch bedeutende Mengen höhermolekularer Produkte an. Überdies ist eine technische Ausführung dieses Verfahrens wegen der korrodierenden Eigenschaften des Chlorwasserstoffes mit Schwierigkeiten verknüpft.

Es wurde nun gefunden, dass man Cyclohexenyl-cyclohexanon auf technisch wesentlich einfachere Weise in einer einzigen Verfahrensstufe und mit guter Ausbeute unter weitgehender Unterdrückung der Bildung höhermolekularer Kondensationsprodukte aus Cyclohexanon durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur erhalten kann. Zweckmässig wählt man die Bedingungen, d. h. Schwefelsäurekonzentration, Einwirkungstemperatur und Zeit so, dass 50-70% des eingesetzten Cyclohexanons umgesetzt werden. Bei höherem Umsatz steigt der Anteil an höhersiedenden Produkten stärker an.

Mit 40%iger Schwefelsäure z. B. ist Cyclohexanon in allen Verhältnissen mischbar. Beim Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet bei 100° einen beträchtlichen Teil des Cyclohexanons unverändert ab. Sofern nur erwärmt wird, entsteht beim Abkühlen wieder eine klare Lösung. Lässt man aber diese Lösung längere Zeit bei 50- oder um 20-40° erhöhter Temperatur stehen, so scheidet sich irreversibel, beginnend etwa nach 1 Stunde, ein schwach gelblich getarbetes Öl ab, das bei der Destillation unter vermindertem Druck nicht unverändert

Cyclohexanon o-Cyclohexenyl-cyclohexanon vom $Kp. 9 \text{ mm} = 132^\circ$ neben nur 1-5% höhersiedendem Rückstand ergibt.

Nach Abtrennung der Ölschicht kann die wässrige Säureschicht für einen neuen Ansatz benutzt werden. Bei mehrmaliger Benutzung ist lediglich dafür zu sorgen, dass die Säurekonzentration, z.B. durch Zusatz konzentrierter Schwefelsäure, annähernd aufrecht erhalten wird.

Der Schwefelsäuregehalt der benutzten Säure kann von etwa 40% bis etwa 70% schwanken, wobei mit steigender Konzentration - unter sonst gleichen Kondensationsbedingungen - die Reaktionszeit verkürzt bzw. der Umsatz gesteigert wird, die Menge der höhermolekularen Kondensationsprodukte aber zunimmt.

Das nach vorliegendem Verfahren erhältliche Cyclohexenyl-cyclohexanon kann als solches oder nach Hydrierung als Lösungsmittel ^{oder Extraktionsmittel} benutzt werden.

Beispiel 1.

500 Gewichtsteile Cyclohexanon werden in 2000 Gewichtsteile 40%iger Schwefelsäure eingebracht und die anfangs klare Lösung 48 Stunden bei 60° gerührt. Die abgeschiedene bräunliche Ölschicht (428 Gewichtsteile) wird abgehoben, mit etwa 20 Gewichtsteilen wasserfreiem Natriumcarbonat einige Zeit verrührt, wobei sich die Farbe aufhellt, und abgesaugt. Das erhaltene Filtrat (417 Gewichtsteile) wird unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert, wobei erhalten werden:

112 Gewichtsteile unverändertes Cyclohexanon,

257 Gewichtsteile Cyclohexenyl-cyclohexanon vom $Kp. 9 \text{ mm} = 132^\circ$ u.

27 Gewichtsteile höhersiedender Rückstand.

Es werden also verbraucht: 388 Gewichtsteile Cyclohexanon, die theoretisch 352 Gewichtsteile Cyclohexenyl-cyclohexanon erwarten lassen. Die erhaltene Ausbeute von 257 Gewichtsteilen entspricht 73% d.Th. Das in der wässrigen Schicht enthaltene Cyclohexanon bleibt hierbei unberücksichtigt.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 2000 Gewichtsteilen 40%iger Schwefelsäure und 1000 Gewichtsteilen Cyclohexanon wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei scheiden sich 642 Gewichtsteile Öl ab.

Die wässrige Unterschicht wird erneut mit 1000 Gewichtsteilen Cyclohexanon in gleicher Weise behandelt, wobei sich 1042 Gewichtsteile Öl abscheiden. Die abgeschiedenen Ölmengen werden nach Ver- rühren mit 3% trockenem Natriumcarbonat unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert, wobei erhalten werden:

- 891 Gewichtsteile unverändertes Cyclohexanon,
- 646 Gewichtsteile Cyclohexenyl-cyclohexanon und
- 41 Gewichtsteile höhersiedende Produkte.

Bezogen auf verbrauchtes Cyclohexanon betragen die erhaltenen Aus- beuten an Cyclohexenyl-cyclohexanon 64% d.Th., wobei das in der ver- bleibenden wässrigen Schicht enthaltene Cyclohexanon nicht berück- sichtigt ist. Die wässrige Schicht kann für weitere Ansätze verwen- det werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Cyclohexenyl-cyclohexanon, dadurch ge- kennzeichnet, dass man Cyclohexanon bei gewöhnlicher oder schwach er- höhter Temperatur mit verdünnter, wässriger Schwefelsäure behandelt,