

2142

W. Grimme Dr. C. Schmitt

"Die Darstellung von Diacetonalkohol"

Forschung III des Hauptlaboratoriums

Treibstoffwerk Rheinpreussen

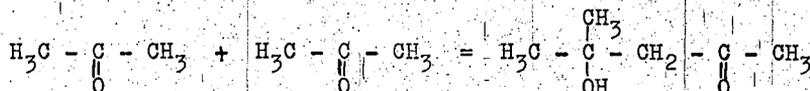
Juni 1944

Darstellung von Diacetonalkohol.

- A. Literaturzusammenfassung und Reaktionsschema.
- B. Die Auswahl der geeignetsten Apparatur für die Darstellung des Diacetonalkohols.
 - I. Direkt-Apparatur mit normalem Soxhlet als Kontaktgefäß.
 - II. Kreislaufapparatur mit verschiedenen Kontaktgefäßen
 - a) Kontaktgefäß: Normaler Soxhlet
 - b) " mit eingebauter Fritte
 - c) " mit eingebauter Fritte und regulierbarem Abflusshahn
 - d) " als Kombination von a) b) c).
- C. Der Kontakt.
 - I. Bariumhydroxyd.
 - II. Calciumhydroxyd.
 - III. Natriumhydroxyd.
- D. Zusätze bei der Diacetonalkohol-Herstellung.
 - I. Weinsäure.
 - II. Aluminiumsekundärbutylat = Butal.
- E. Die analoge Umsetzung anderer Ketone.
- F. Die Hydrierung des Diacetonalkohols.

Die Darstellung von Diacetonalkohol.A. Literaturzusammenfassung und Reaktionsschema.

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden des Diacetonalkohols gehen meistens vom Aceton als Ausgangsmaterial aus. Nach ihnen werden 2 Moleküle Aceton unter der Einwirkung von Alkalien nach Art der Aldolkondensation zum Diacetonalkohol nach folgendem Reaktionsschema kondensiert:



Diacetonalkohol:

Farblose Flüssigkeit

Kp.760 = 164-166°

D²⁰ = 0,9360

n_D²⁰ = 1,4248-1,4250

OH-Zahl errechnet = 483

OH-Zahl gefunden = 71/74. Die OH-Zahl liess sich, da sie tertiär vorliegt, mit der Hydroxylzahlbestimmung nach Kaufmann nicht ermitteln. Nach der Hydrirung des Diacetonalkohols zum 2-wertigen Alkohol erhielt man wiederum auf Grund des Vorhandenseins einer tertiären OH-Gruppe den entsprechend zu niedrigen Wert (vgl. Bericht: "Hydrirung von Keto-Alkoholen zu mehrwertigen Alkoholen!").

Da wir in unserer Ketonisierungsanlage Aceton durch Dehydrieren

von Isopropylalkohol herstellen, kommt für die Ausarbeitung des Verfahrens zur Herstellung von Diacetonalkohol lediglich auch nur Aceton als Ausgangsmaterial in Betracht. Auf Grund dieser Tatsache behandelt der Literaturauszug auch nur die Darstellungsmethoden, die vom Aceton ausgehen.

Wie schon erwähnt, kondensieren sich unter der Einwirkung von Alkalien 2 Moleküle Aceton zu dem als Diacetonalkohol bezeichneten Aldol, und zwar wird nach den Referaten

Ann. 169. S.114 (Heintz)

Ph.Ch. 33. S.119 (Koechlichen)

G. 1928. II. 1869. (F.Adammans)

im wesentlichen so verfahren, dass ca. gleiche Volumenteile Aceton und Natronlauge von 37°Bé bei Zimmertemperatur ca. 30 Stdn. oder noch länger geschüttelt werden. Nach Abtrennen der Natronlaugeschicht wird die Aceton-Aldol-Lösung mit Oxalsäure neutralisiert bzw. mit Kohlensäure übersättigt, das nicht umgesetzte Aceton abdestilliert, das Rohaldol mit Natriumsulfat entwässert und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Nach dem franz. Patent F.P. 703 889 vom 4.1.30 (Soc. Anon. des Distilleries des Deux-Sèvres, Frankreich)(G.1931.II.1192) wird Aceton in Gegenwart von Alkali, das in einem Alkohol, bzw. auch hydrocyclischen Alkohol gelöst ist, kondensiert. Z.B. werden in 50 kg Aceton allmählich unter Rühren und guter Kühlung 0,8 Itr. einer 40 g Atzkali enthaltenden alkoholischen Lösung eingetragen. Nach 2-stündigem Stehen wird neutralisiert, das gebildete Salz wird abfiltriert und aus dem Filtrat der Diacetonalkohol durch Destillation gewonnen.

Laut dem can. Patent Can.P. 302 772 vom 17.9.1929 (Canadian Industries Ltd, Montreal) (C. 1933. II. 2595.) wird Aceton mittels eines alkalischen Kondensationsmittels in einem flüssigen Kohlenwasserstoff, der das Kondensationsmittel nicht, jedoch Aceton leicht löst, zu Diacetonalkohol kondensiert.

Die angeführten Darstellungsmethoden zur Gewinnung von Diacetonalkohol ergeben den Diacetonalkohol nur in mässiger Ausbeute, da sich bei diesen Herstellungsmethoden ein Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol einstellt. Von Hammersten (Ann. 421. S.312) wurden die Gleichgewichte von Aceton und Diacetonalkohol in alkalischer Lösung bei 50 bzw. 90° gemessen: Je nach dem angewandten Kontakt, Kalilauge, Bariumhydroxyd, Calciumhydroxyd oder auch Bleihydroxyd erhält man Diacetonalkohol Ausbeuten von 2,6-14 %.

Es sind aber in der Literatur auch schon bereits Verfahren zur Darstellung von Diacetonalkohol beschrieben, wonach das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol durch Entfernen der einen Komponente aus dem Reaktionsgemisch laufend gestört wird: Nach Hofmann (Amer.Soc. 31. S.723) lässt man Calciumhydroxyd in der Weise auf Aceton einwirken, dass das Reaktionsprodukt der weiteren Einwirkung des Calciumhydroxyd entzogen wird. Man erhält so eine konzentrierte Lösung von Diacetonalkohol in Aceton.

Nach dem D.R.P. 229 678 vom 27.6.1909 (Alfred Hoffmann, Brooklyn, N.-Y.) (C. 1911. I. 275.) wird Aceton in flüssiger Form über einen Katalysator von körner- oder pulverförmiger Beschaffenheit geleitet, z.B. Calciumhydroxyd, worauf das entstandene Gemisch von Aceton und Diacetonalkohol zur Verdampfung des

Acetons einem Destillationsapparat zugeführt wird, von wo das nicht verbrauchte Aceton nach erfolgter Kondensation im Kreislauf zum Katalysator zurückgelangt.

Mit festem Alkalihydrat als Kontaktmasse, sonst in gleicher Weise wie zuletzt beschrieben, arbeitet das D.R.P. 591 336 vom 22.2.1925 (I.G. Farbenindustrie, Frankfurt) (C. 1934. I. 1884.).

Nach Kyriakides, Amer. Soc. 36. S.534, destilliert man Aceton im Wasserbad im Soxhlet-Apparat in Gegenwart von Bariumhydroxyd so lange, bis die Flüssigkeit zu sieden aufhört.

Eine weitere kontinuierliche Darstellungsmethode des Diacetonalkohols bringt das engl. Patent E.P. 502 450 vom 31.5.1938 (N.V. de Bataafsche Petroleum Mj., Haag, Holland) (C. 1939. II. 4350.). Danach bringt man die flüssige Carbonylverbindung mit einem festen, im wesentlichen wasserunlöslichen Kondensationskatalysator, z.B. einem basischen Hydroxyd eines Metalls der 2. Gruppe, wie Calcium- oder Bariumhydroxyd, das durch ein geeignetes Bindemittel, wie z.B. Portland-Zement, in granulierter Form erhalten wird, derart in Berührung, dass die Carbonylverbindung von unten in einem mit dem Katalysator gefüllten Turm aufsteigend, an dem oberen Ende des Turmes abgezogen und anschliessend das entstandene Aldolprodukt durch Destillation abgetrennt wird.

Weitere Kontakte, die für die Darstellung von Diacetonalkohol aus Aceton anwendbar sind, sind in den Patenten F.P. 839 193 vom 11.6.1938 und E.P. 504 337 vom 31.5.1938 (N.V. de Bataafsche Petroleum Mj., Haag, Holland) (C. 1939. II. 7350.) referiert.

Danach sind besonders geeignet: Die Hydroxyde, Oxyde und basischen

Salze der Elemente der 2. Gruppe des periodischen Systems, auch basische Cupri-, Cupro-, Blei-, Aluminium-, Mangan-, Eisen- und Zinnverbindungen, ferner auch geeignete saure Stoffe wie phosphorige und tellurige Säure, Zinn- und Wolframsäure und Natriumbisulfat. Diese Stoffe werden mit geeigneten Bindemitteln in körnige und wasserunlösliche Form gebracht. Solche Stoffe sind: Natrium- und Calciumsilicat, Borax, Silikagel, Portlandzement, Leim, synthetische Harze, niedrigschmelzende und bzw. oder plastische Metalle wie Blei und Kupfer. Die Kontakte können bei Nachlassen der Wirkung reaktiviert werden, z.B. mit warmem Wasser.

Noch eine andere Darstellungsmethode, ebenfalls ausgehend vom Aceton, ist in der Literatur erwähnt: Nach Hess und Mundertal, Ber. 51. S.382, entsteht Diacetonalkohol in geringer Menge bei der Einwirkung von Acetylnatrium auf Aceton; ebenfalls entsteht Diacetonalkohol bei der Einwirkung von Magnesiumamalgam auf Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Äther oder Benzol.

In den amerikanischen Patenten

A.P. 1 844 430 v. 26.5.1926) (Ellis-Foster Co., Montclair)
A.P. 1 844 431 v. 27.5.1926) (C. 1933. II. 3048.)

wird erwähnt, dass das zur Herstellung höhersiedender Kondensationsprodukte (Diacetonalkohol) durch Einwirkung geringer Mengen alkalischer Substanz auf Aceton wiedergewonnene Aceton für die gleiche Reaktion eine sehr verminderte Aktivität zeigt und zur Erzielung der gleichen Ausbeute an Kondensationsprodukt eine wesentlich längere Zeit benötigt. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, dass nur die Enol-Form des Acetons, das

2149

β -Oxy-Propylen in Reaktion tritt und ein für die Reaktion günstiges tautomeres Gleichgewicht in dem Aceton erst nach einigem Stehen in Gegenwart alkalischer Substanzen sich einstellt.

In den gleichen Patenten wird ferner berichtet, dass zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Aceton bei der Herstellung von Diacetonalkohol durch die Einwirkung von geringen Mengen alkalischer Kondensationsmittel der Reaktionsmischung aktivierende Substanzen wie Formaldehyd oder tertiäre Alkohole zugesetzt werden. Diese Stoffe sollen offenbar die Umwandlung des Acetons in seine reaktionsfähige Enol-Form bzw. die Einstellung eines günstigen tautomeren Gleichgewichtes beschleunigen. Namentlich sind solche Zusätze aktivierender Substanzen bei der Verwendung wiedergewonnenen unverbrauchten Acetons aus alkalischen Kondensationsgemischen als Ausgangsprodukt am Platze.

Die Referate C. 1911. I. 275 und Amer. Soc. 36. 534 berichten ferner noch darüber, dass dem zur Herstellung von Diacetonalkohol eingesetzten Aceton ein neutralisierendes Mittel, wie z.B. Weinsäure, zugesetzt wird, welches die Zersetzung des Diacetonalkohols durch die von der Reaktionsflüssigkeit evtl. weggeschwemmten Teile des Katalysators verhindern soll.

Vergl. hierzu den entsprechenden Teil in der Abhandlung!

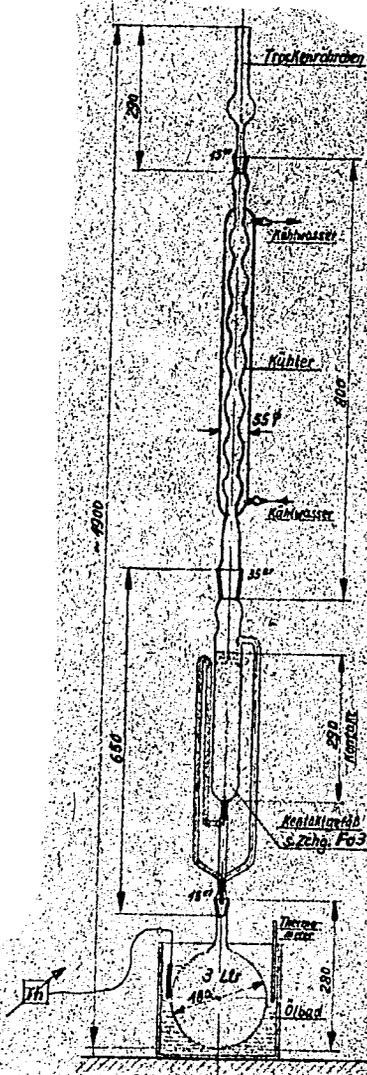
In dem engl. Patent E.P. 402.788 vom 6.8.1932 (British Industrial Solvents Ltd., London und E.E. Connolly, Hull) (C. 1934. II. 133.)
noch
wird/eine besondere Herstellungsart von reinem Diacetonalkohol beschrieben. Danach wird der durch alkalische Kondensation von Aceton erhaltene Diacetonalkohol frei von Aceton und Verunreini-

gungen erhalten, wenn man das Kondensationsgemisch in Gegenwart einer zugefügten Menge Wasser der Destillation unterwirft. Die zugefügte Menge Wasser soll etwa 10 Vol.-% des entstandenen Diacetonalkohols betragen. Das Wasser kann auch während der Destillation zugegeben werden.

Gordon L. Davis und George H. Burrnos (J. Amer. Soc. 58. 311-12, Feb. 1936; C. 1936. I. 3086.) haben die Beziehungen zwischen Gleichgewicht und freier Energie im System Aceton-Diacetonalkohol untersucht. Danach werden reines Aceton oder reiner Diacetonalkohol bzw. Gemische beider mit Bariumhydroxyd als Katalysator in zugeschmolzenen Pyrexglasröhren im Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen bis zur Einstellung des Gleichgewichts geschüttelt. Die Analyse der Gemische wird mit Hilfe der Brechungsindices ausgeführt. Demnach könnte bei unserer Darstellungsmethode des Diacetonalkohols durch eine einfache Bestimmung der Brechungsindices laufend die Umsetzung von Keton zu Diacetonalkohol kontrolliert werden. Es zeigte sich aber an hergestellten Aceton-Diacetonalkohol-Gemischen bekannten Gehaltes, dass die angegebene Auswertung zur Errechnung des vorliegenden Prozentsatzes einer Komponente nicht zutrifft und ist demnach als Analysenmethode für unsere Zwecke nicht zu verwenden.

B. Die Auswahl der geeignetsten Apparatur für die Darstellung des Diacetonalkohols.

Für die Durchführung des Verfahrens zur Darstellung von Diacetonalkohol kam in Anbetracht der geringen Ausbeute, die die Gleich-



Maßstab 1:10

1. Direktapparatur: Norm. Soxhlet als Kontaktgefäß

gewichtversuche liefern, nur eine Versuchsanordnung in Betracht, bei der das Gleichgewicht durch Entzug der einen Komponente der Reaktionsteilnehmer laufend gestört wird. Die hierfür einfachste Lösung bietet das Prinzip des Soxhlet-Apparates. Seine Anwendungsformen in den verschiedensten Apparaturen mit dem Ziel einer maximalen Ausbeute an Diacetonalkohol schildern folgende Versuche:

I. Direkt-Apparatur mit normalem Soxhlet als Kontakt-Gefäß.

(Zeichnung Fo 1)

Nebenstehende Zeichnung gibt die für die Darstellung des Diacetonalkohols verwandte Apparatur wieder. Danach ist ein 3-Liter-Rundkolben aus Jenaer Geräteglas, versehen mit einem elektrischen Widerstandsthermometer und angeschlossenem Temperaturschreiber, mit 1785 g Merck'schem Aceton mit einer Dichte von 0,8 bei 20°, bzw. mit 1785 g Aceton aus unserer Ketonisierungsanlage, das vorher getrocknet und destilliert ist und eine Dichte von 0,7878 bei 20°C und einen Brechungsindex von $n_{D_{20}} = 1,3606$ besitzt, gefüllt. Der Raum für die Filterhülse stellt den Kontaktraum dar und wird mit dem jeweilig zu untersuchenden Kontakt beschickt. Auf dem zum Soxhlet gehörigen Kühler befindet sich ein Trockenrohr, das zwecks Absorption von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit mit Natronkalk und Calciumchlorid gefüllt ist. Durch konstante Erhitzung des Ölbades auf 110-120° wird das Aceton zum Sieden gebracht und wird nach Kondensation im Kühler durch Verweilen über dem Kontakt zu einem gewissen Prozentsatz zu Diacetonalkohol umgesetzt. Da der Diacetonalkohol einen Siedepunkt von $Kp.760 = 164-166°$ besitzt, wird nach jedem Abhebern der Flüssigkeit immer nur das nicht umgesetzte Aceton neu verdampft, und zwar führt man diesen Kreislauf so lange durch, bis die Flüssigkeit im

im Reaktionskolben nicht mehr siedet. Bei den eingesetzten Mengenverhältnissen nimmt diese Umsetzung eine Zeitdauer von 90-95 Stunden in Anspruch. Verlängerung der Reaktionszeit auf 120 Stdn. z.B. ergab keine bessere Ausbeute an Diacetonalkohol. Die Temperatur im Reaktionsgefäß ist dabei durchschnittlich von 58° auf 85° gestiegen. Die erhaltene Lösung von Diacetonalkohol in Aceton besitzt eine Dichte von 0,847-0,870 bei 20°C und einen Brechungsindex von 1,4070-1,4080 bei 20° . Durch anschließende Vakuumdestillation trennt man das nicht umgesetzte Aceton vom Diacetonalkohol, das Aceton kann man bei guter Kühlung der Vorlagen quantitativ zurückgewinnen, und reinigt den erhaltenen rohen Diacetonalkohol ebenfalls durch Vakuumdestillation, wobei ein dunkel gefärbter Rückstand zurückbleibt, der im Durchschnitt 4 % des rohen Diacetonalkohols ausmacht und für den folgende Daten ermittelt wurden:

Molekulargewicht: 115,1/115,0

Jodzahl: 19,6/21,6

Hydroxylzahl: 91/124

Ketongehalt: 6,19 %/6,25 %

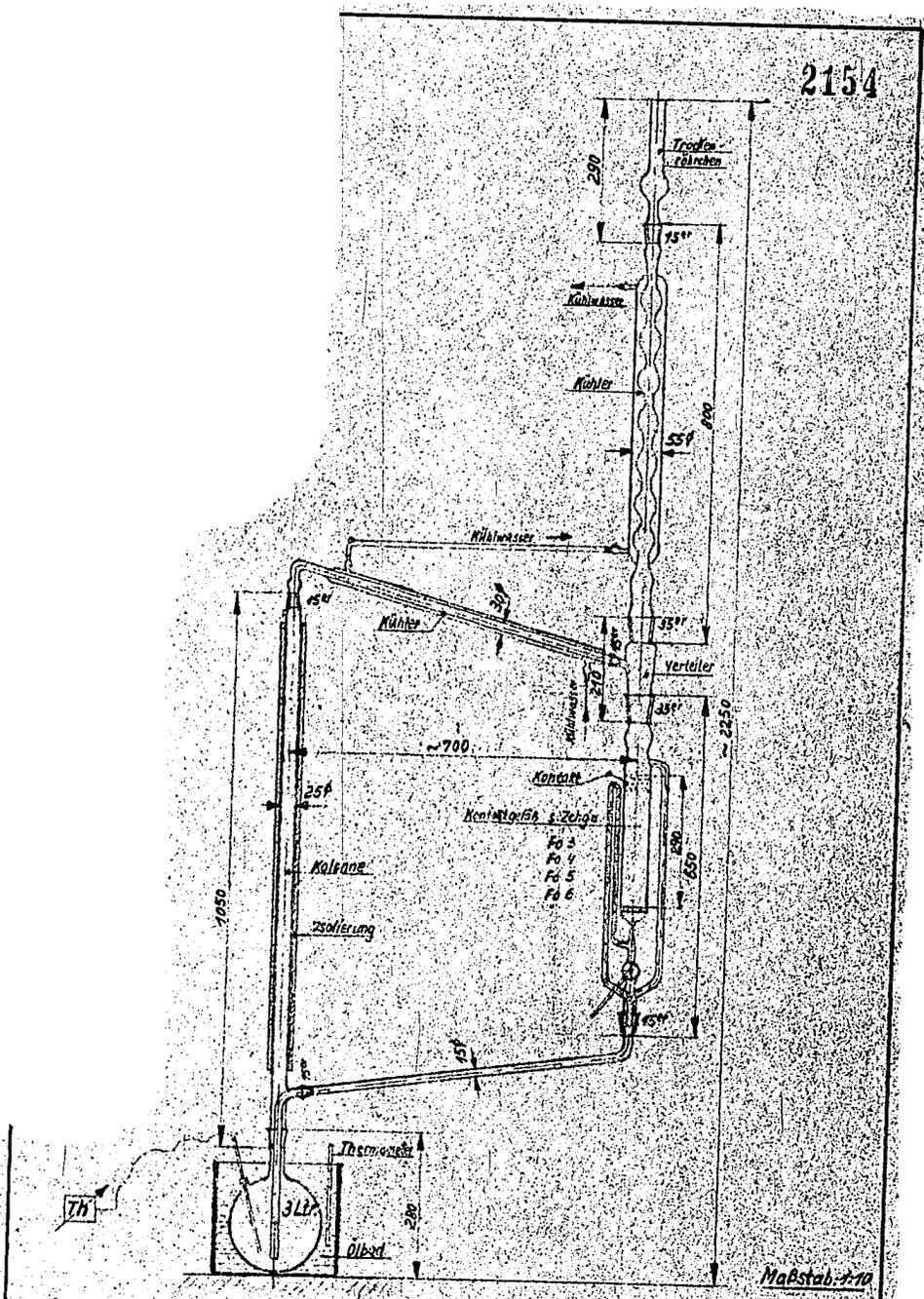
Der erhaltene Diacetonalkohol besitzt eine Dichte von 0,9360 bei 20° und einen Brechungsindex von 1,4248-1,4250 bei 20° .

Die Ausbeute des in dieser Apparatur hergestellten Diacetonalkohols beträgt 60 % im Durchschnitt.

Im Verlauf einer langen Versuchsreihe in dieser Apparatur wurde noch festgestellt:

- 1) dass eine intensive Kühlung zur Kondensierung des gesamten Acetons erforderlich ist, da andernfalls bei der Umsetzung

2154

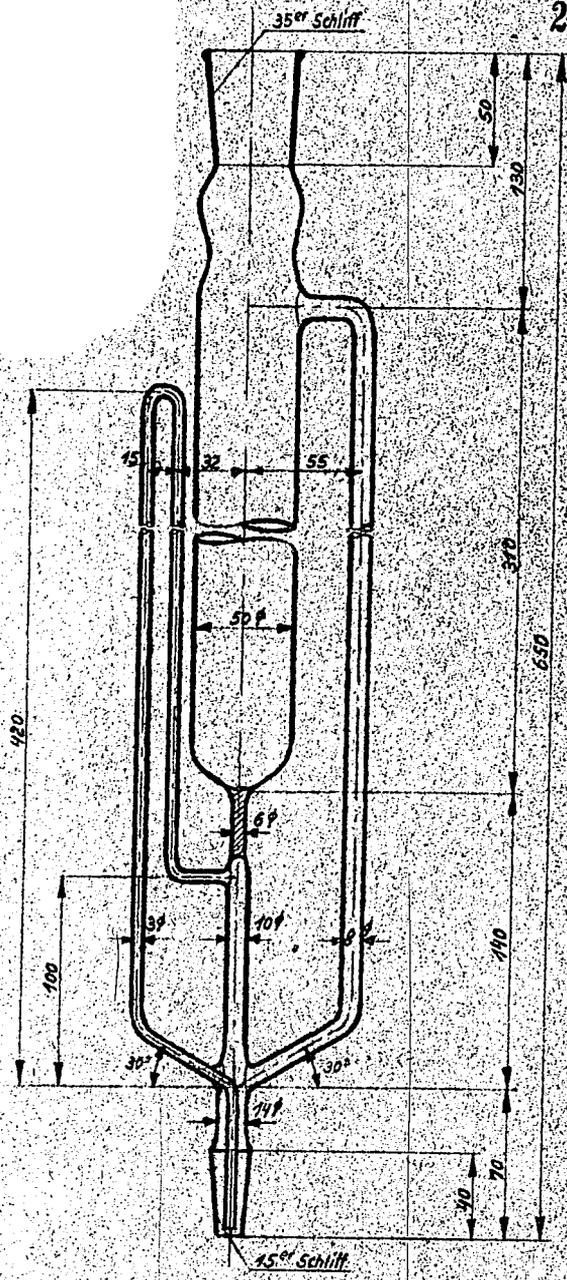


2. Kreislaufapparatur mit verschiedenen Kontaktgefäßen

Zehg. Fo 2

26.8.VV.6

2155



Maßstab 1:2,5

a) Kontaktgefäß: Normaler Soxhlet

215.47.6

Zchg. Fo 3

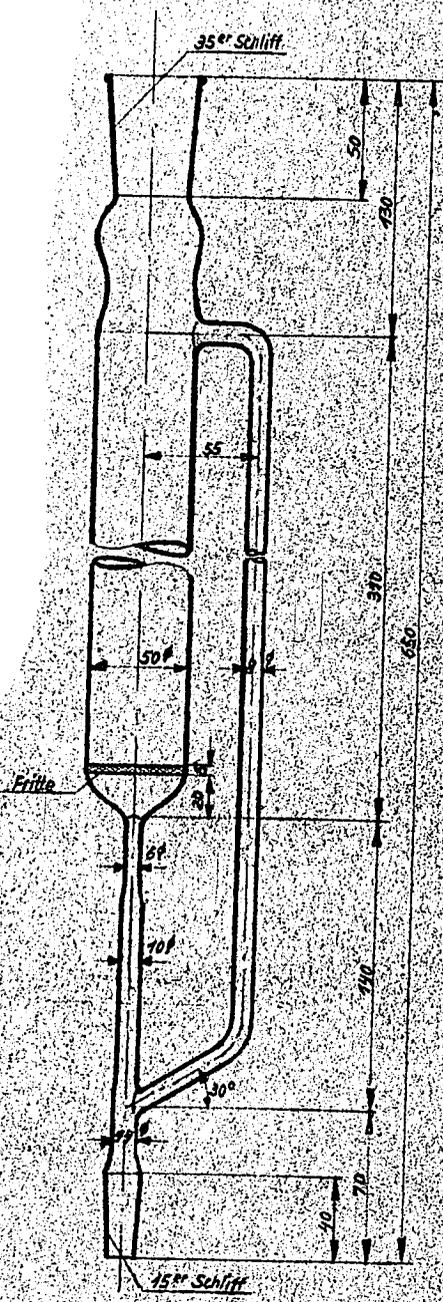
- beträchtliche Verluste an Aceton entstehen.
- 2) dass bei mittelmässig raschem Verdampfen des Acetons im Laufe des Versuches der Kontakt im Soxhlet stark erwärmt wird ($40-60^{\circ}$). Ausser der Gefahr des Zusammenbackens des Kontaktes und daraus resultierender Verstopfung verliert der Kontakt an Aktivität. Auf Kosten der Reaktionszeit kann aber die Erwärmung des Kontaktes herabgemindert werden.
- 3) Bei dieser Versuchsanordnung ist einmal der Zeitpunkt erreicht, wo die Flüssigkeit im Reaktionskolben bei der angegebenen Ölbadtemperatur nicht mehr siedet. Der obere Raum ist in diesem Moment so weit mit aus dem Reaktionskolben verdampften und wieder kondensierten Aceton gefüllt, dass gerade die Flüssigkeit nicht mehr abhebern kann. Diese Menge des im Soxhlet verbleibenden Acetons wird also der weiteren Umsetzung zum Diacetonalkohol entzogen.

II. Kreislauf-Apparatur mit verschiedenen Kontaktgefässen.

(Zeichnung Fo 2)

a) Kontaktgefäss: Normaler Soxhlet. (Zeichnung Fo 3)

Wie bereits erwähnt, tritt in der vorigen Versuchsanordnung starke Erwärmung des Kontaktes ein, die ein Nachlassen der Aktivität und Zusammensintern des Kontaktes zur Folge hat. In dieser Versuchsdurchführung wurde, wie aus nebenstehenden Zeichnungen hervorgeht, das Prinzip des Soxhlet erhalten und das des Kreislaufs noch mehr hervorgehoben. Durch die seitliche Verlagerung des Soxhlets ist die Gewähr dafür gegeben, dass das umzusetzende Aceton vollkommen kalt mit dem Kontakt in Berührung kommt. Die eingesetzten Mengen



2157

Maßstab 1:25

b) Kontaktgefäß mit eingebauter Fritte

20.5.11.6

Zchg. Fo 4

2158

an Aceton sind die gleichen wie in den Versuchen vorher. Bei einer Ölbadtemperatur von 110-120° steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß von 58 auf ca. 95-100°, wozu wiederum eine Zeitdauer von 95 Stdn. erforderlich ist. Auch hier ergibt eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 120 Stdn. keine bessere Ausbeute an Diacetonalkohol, ebenfalls tritt in dieser Versuchsanordnung kein Verlust an Aceton auf. Die Ausbeute des durch Vakuumdestillation gereinigten Diacetonalkohols beträgt 68 % durchschnittlich.

Aus einer langen Serie durchgeführter Versuche in dieser Apparatur kann gefolgert werden, dass die jetzt in der Kälte stattfindende Reaktion zwischen Aceton und dem Kontakt ein Zusammensintern des Kontaktes oder ein Nachlassen seiner Aktivität ausschließt.

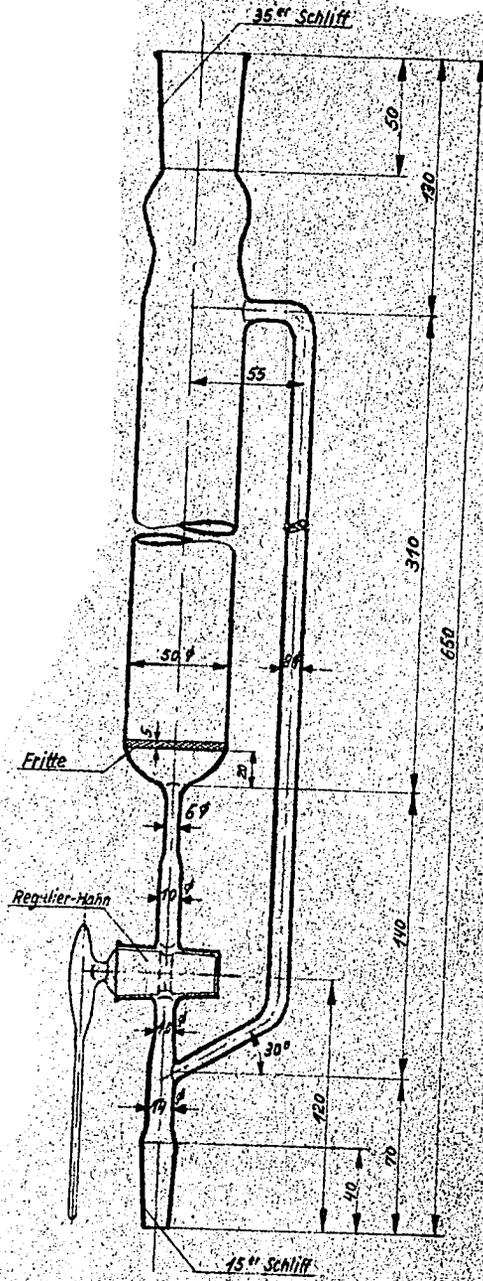
Ferner gibt die um etwa 8 % höher liegende Ausbeute an Diacetonalkohol klar zu erkennen, dass die Umsetzung von Aceton zu Diacetonalkohol in der Kälte besser erfolgt als in der Wärme.

b) Kontaktgefäß mit eingebauter Fritte.

(Zeichnung Fo 4)

Um die Menge Aceton, die am Schluss dieses Versuches, wie unter I. 3) erläutert im Soxhlet verbleibt und der weiteren Umsetzung zu Diacetonalkohol entzogen wird, nutzbar zu machen, wird in dieser Versuchsanordnung der Soxhlet durch ein Kontaktgefäß gleichen Volumens, das mit einer Fritte (G 2) versehen ist (s. Zeichnung Fo 4) ersetzt. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen erhält man bei einer Ölbadtemperatur von 110-120° in 95 Stdn. Reaktionsdauer eine Ausbeute an Diacetonalkohol von 65 % im Durchschnitt. Auch hier bringt Verlängerung der Reaktionsdauer auf 120 Stdn. keine bessere Ausbeute an Diacetonalkohol mit sich.

2159



Maßstab 1:2,5

c) Kontaktgefäß mit eingebauter Fritte und regulierb. Abflußbahn.

26.5.76 4

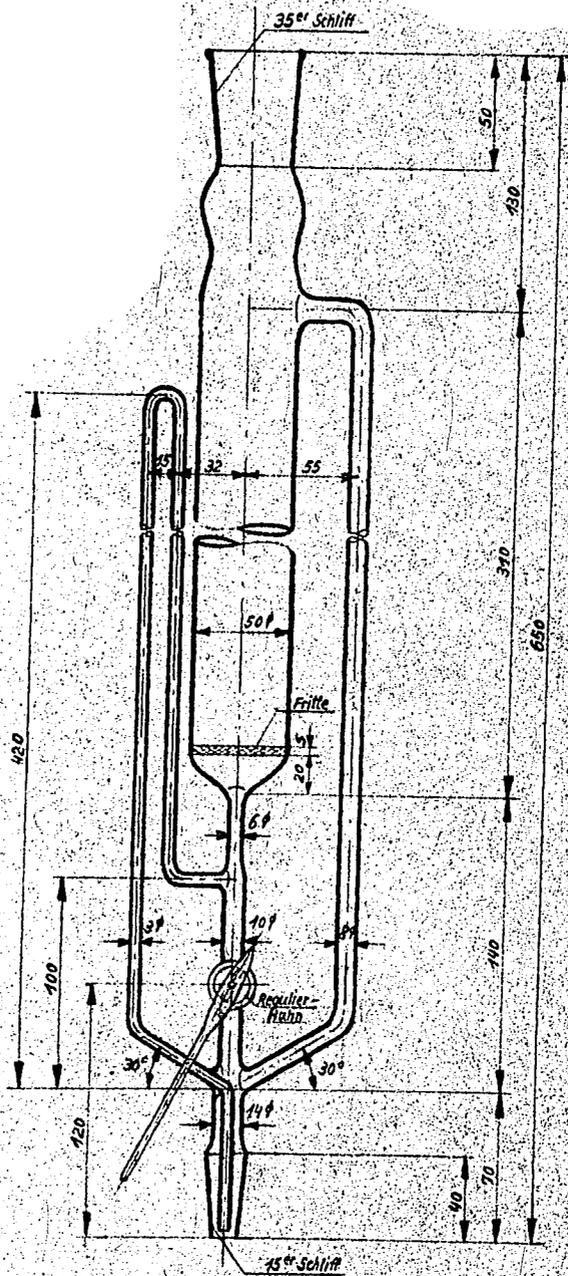
Zchg. Fo 5

Trotzdem auf Grund dieser Versuchsanordnung fast alles Aceton der Umsetzung zu Diacetonalkohol zugänglich gemacht worden ist, erhält man eine Ausbeute an Diacetonalkohol, die unterhalb derjenigen liegt, die mit der Apparatur mit seitlich angebautem Soxhlet erreicht wird. Die Erklärung dafür ist, dass bei der verwandten Frittengrösse G 2 das Aceton das Kontaktgefäss ebenso rasch verlässt wie es hineinfließt: Die Verweilzeit des Acetons über dem Kontakt ist im Vergleich zum Soxhlet nur sehr gering. Dadurch, dass ferner das verdampfte und wiederkondensierte Aceton immer nur an einer Stelle der Kontaktgefässwand hinunterfließt, wird ein nur verhältnismässig ganz kleiner Teil des Kontaktes in Anspruch genommen, während die Hauptmenge des Kontaktes an der Reaktion gar nicht teilnimmt.

c) Kontaktgefäss mit eingebauter Fritte und regulierbarem Abflusshahn. (Zeichnung Fo 5)

In dieser Apparatur ist unterhalb der Fritte in das Kontaktgefäss ein Hahn eingebaut, der den Abfluss des Acetons zu regulieren gestattet. Das ist die einzige Abänderung gegenüber der vorigen Versuchsanordnung (vgl. nebenstehende Zeichnung Fo 5). Bei Durchführung der Versuche wird der Hahn so eingestellt, dass nur so viel an Aceton-Diacetonalkohol-Gemisch abfließen kann, dass der gesamte Kontaktraum immer mit Aceton gefüllt bleibt. Damit ist gegenüber der zuletzt beschriebenen Apparatur erreicht worden, dass die Verweilzeit des Acetons über dem Kontakt beträchtlich gestiegen ist.

Bei einer Ölbadtemperatur von 110-120° steigt die Temperatur im



2161 |

Maßstab 1:2,5

d). Kontaktgefäß als Kombination von a, b und c

Reaktionsgefäß von 58° auf 100° ; dafür ist jetzt nur noch eine Reaktionsdauer von ca. 60 Stdn. erforderlich. Man erhält eine Ausbeute an Diacetonalkohol von ca. 75 %.

Bei einer Ölbadtemperatur von nur 100° (vgl. spätere Ausführungen) erhält man schon nach einer 45-stündigen Reaktionsdauer bei sonst gleichen Einsatzmengen und Versuchsbedingungen Diacetonalkohol in 70 %iger Ausbeute. Dabei ist die Reaktionsgefäßtemperatur von 58° auf 90° gestiegen.

Es zeigt sich, dass also mit dieser Versuchsanordnung die grösste Ausbeute an Diacetonalkohol zu erzielen ist. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass das zu verdampfende Aceton so rasch destilliert und der Abflusshahn so weit geöffnet ist, dass das Reaktionsgefäß gerade immer gefüllt bleibt, was durch eine dauernde Regulierung des Abflusshahnes gewährleistet wird. Dieses macht eine ständige und sorgfältige Überwachung der Apparatur notwendig, denn die Nichteinhaltung genauer Überwachung geht auf Kosten einer Reaktionsverlängerung.

d) Kontaktgefäß als Kombination von a) b) und c).

(Zeichnung Fo 6)

Diese Apparatur bietet im Vergleich zu der vorher beschriebenen den Vorteil, dass nur einfache Bedienung und geringe Überwachung notwendig sind. Dadurch, dass man einmal das Kontaktgefäß als Soxhlet wirken lässt, ist die Möglichkeit gegeben, eine entsprechend lange Verweilzeit des Acetons über dem Kontakt zu erzielen und dadurch die Umsetzung des Acetons zu Diacetonalkohol rasch zu gewährleisten; dadurch, dass ^{man} ferner durch einfache Um-

Schaltung die Soxhletwirkung ausschalten und das Kontaktgefäss mit Frittenwirkung arbeiten lassen kann, wird die andernfalls im Soxhlet verbleibende Acetonmenge ebenfalls zum grössten Teil zu Diacetonalkohol umgesetzt.

In einer ganzen Serie sich anschliessender Versuche wird deshalb so verfahren, dass zunächst der Abflusshahn vollkommen geschlossen bleibt und dadurch eine normale Soxhletwirkung erreicht wird. Durch Öffnen des Hahnes am Schluss der Umsetzung wird das restliche Aceton der Reaktion zugänglich gemacht. Hier erhält man bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wie Einsatzmenge, Kontakt, Reaktionsdauer bzw. Reaktionstemperatur ca. 73 % an Diacetonalkohol.

Es ist bereits früher erwähnt worden, dass bei vollkommen geöffnetem Abflusshahn die Verweilzeit des Acetons über dem Kontakt gering ist und man müsste, um die Ausbeute an Diacetonalkohol von 73 % auf 75 % zu erhöhen (vgl. Versuch c), die Reaktionsdauer beträchtlich verlängern. Da aber die Bedienung der Apparatur einmal bei geschlossenem und zum Schluss bei geöffnetem Abflusshahn denkbar einfach ist und keine besondere Überwachung mehr erfordert, wird die geringe Ausbeute von 73 % gern in Kauf genommen.

Wurde in dieser Apparatur wieder nur mit geschlossenem Hahn gearbeitet, so dass eine normale Soxhletwirkung während des ganzen Versuches erhalten blieb, betrug die Ausbeute an Diacetonalkohol wiederum 68 % im Durchschnitt und damit ist das Ergebnis der unter II. a) beschriebenen Versuche bestätigt.

Folgende Kontakte wurden in jeder der angeführten Apparatur untersucht:

- 1) Bariumhydroxyd p.A.
- 2) Bariumhydroxyd reinst
- 3) Bariumhydroxyd technisch
- 4) Calciumhydroxyd technisch.

Sie alle zeigten betreffs der erhaltenen Ausbeute an Diacetonalkohol keine Unterschiede. Über Einzelheiten und Natronlauge als Kontakt vgl. Absch. C dieser Abhandlung.

Es ist noch zu erwähnen, dass nur reines Aceton sich auf diese Weise zum Diacetonalkohol umsetzen lässt. Das Aceton aus unserer Ketonisierungsanlage, das ausser 3-4 % Wasser noch ca. 7-9 % Isopropylalkohol enthält und als sog. "Verkaufsmischung" bezeichnet wird, lässt sich nicht zum Diacetonalkohol umsetzen. Auch erhält man dann noch keinen Diacetonalkohol, wenn man durch Trocknen mit Pottasche das Wasser entfernt und dann also alkoholhaltiges Aceton umzusetzen versucht. Erst wenn man das Wasser durch Trocknen entfernt hat und anschliessend das Aceton an einer Kolonne durchdestilliert, erhält man gleiche Ausbeuten an Diacetonalkohol wie mit reinem Aceton von Merck.

Wie die Versuche zeigen, lässt sich über Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer in Bezug auf die erhaltene Ausbeute an Diacetonalkohol folgendes sagen:

Die günstigste Reaktionstemperatur (Ölbadtemperatur) liegt bei 100-110°. Oberhalb 120° tritt eine merkliche Zersetzung des Diacetonalkohols ein und die Ausbeute liegt bedeutend niedriger.

Bei einer Temperatur von 100-110° haben wir bei einer Ausbeute an Diacetonalkohol von 70 % auch die kürzeste Reaktionsdauer.

Die Steigerung des Ölbad bis auf 120° erhöht zwar die Ausbeute an Diacetonalkohol um 3-5 %, es steht aber diese kleine Ausbeutesteigerung in keinem Vergleich zu der dadurch erforderlichen Verlängerung der Reaktionsdauer, die ca. ein Drittel der bisherigen beträgt.

C. Der Kontakt.

2165

Von den in dem Literaturauszug zur Darstellung des Diacetonalkohols angeführten Kontakten, die zum grössten Teil Metallhydroxyde darstellen, gelangten in unseren Versuchen die Hydroxyde des Bariums und Calciums zur Anwendung.

I. Bariumhydroxyd.

Vom Bariumhydroxyd wurden die Sorten p.A., reinst und technisch untersucht. Sie alle zeigten in ihrer Aktivität und Haltbarkeit keinen Unterschied. Nach einer Versuchsdauer von 2 Monaten für jeden der angeführten Kontakte zeigte keiner von ihnen eine Veränderung bzw. machte sich ein Nachlassen der Aktivität nicht bemerkbar.

Der Diacetonalkohol wurde immer je nach der angewandten Apparatur in der erforderlichen Ausbeute erhalten. Der CO_2 -Gehalt der eingesetzten Bariumhydroxydproben betrug im Durchschnitt ca. 0,4 %. Nach einer Versuchsdauer von 2 Monaten hatte der CO_2 -Gehalt der Bariumhydroxydproben nur ca. 1 % zugenommen, während der CO_2 -Gehalt aller Bariumhydroxydproben, wenn man sie offen an der Luft stehen lässt, bereits nach 24 Stdn. auf 10 % angestiegen ist.

Die eingesetzten Proben Bariumhydroxyd enthalten sämtlich 8 Mol Wasser auf 1 Mol Bariumhydroxyd. Durch mehrmaliges Behandeln des Bariumhydroxyds mit Aceton wird dem Bariumhydroxyd rasch sämtliches Kristallwasser entzogen. Im Laufe der durchgeführten Versuche zur Gewinnung von Diacetonalkohol zeigte es sich, dass der Wassergehalt des Bariumhydroxyds die Ausbeute an Diacetonalkohol stark herabmindert, und zwar liegt die Ausbeute bei jedem ersten Versuch, der mit frischem Kontakt gefahren wird, um 10-15 % niedriger; schon

beim zweiten Versuch erhält man wieder die normale Ausbeute. Die verwandten Hydroxydkontakte lagen in granulierter Form vor, die beim Behandeln der Kontakte mit Aceton erhalten blieb. Eine pulverförmige Beschaffenheit der Kontakte ist wegen der schweren Durchlässigkeit für das Aceton nicht zu verwenden.

II. Calciumhydroxyd.

Das verwandte Calciumhydroxyd lieferte unsere Entcarbonisierungsanlage. Es fällt in Pulverform an mit wechselndem Gehalt an CO_2 (ca. 0,5-10 %). Da Calciumhydroxyd in Pulverform nicht zu verwenden ist, wurden mittels einer perforierten Aluminiumplatte Calciumhydroxydformlinge derart hergestellt, dass man das Calciumhydroxyd mit destilliertem Wasser zu einem dicken Brei anteigte, damit die Löcher der Aluminiumplatte ausfüllte und ca. 2 Stunden im Trockenschrank bei $100-110^\circ$ trocknete. Auf diese Weise erhält man Calciumhydroxydformlinge von 4 mm Durchmesser und 6 mm Höhe, die fest und haltbar sind und nicht zerfallen und auch nach monatelangem Gebrauch ihre Form beibehalten. Der CO_2 -Gehalt steigt bei dieser Operation lediglich um 0,5 %. Im Laufe der Versuche zeigte es sich aber, dass auch ein CO_2 -Gehalt von 10 % die Bildung des Diacetonalkohols nicht beeinflusst. Obschon Calciumhydroxyd im Gegensatz zu Bariumhydroxyd kein Kristallwasser enthält, liegt ebenfalls beim ersten Versuch mit frischem Kontakt die Ausbeute an Diacetonalkohol um 10-15% niedriger. Auch hierfür ist das Wasser, das von der Darstellung der Formlinge herrührt, verantwortlich zu machen. Bei einer Trockenzeit von 2 Stdn. ist nicht alles Wasser restlos verdampft.

III. Natronlauge.

Entgegen den Angaben der Literatur war mit Natronlauge keine Umsetzung zu Diacetonalkohol zu erzielen. Es trat Braunfärbung des Acetons und teilweise Verharzung ein.

D. Zusätze bei der Diacetonalkohol-Herstellung.

I. Weinsäure.

Wie bereits im Literaturauszug erwähnt, setzt man bei der Herstellung des Diacetonalkohols dem einzusetzenden Aceton einen kleinen Prozentsatz Weinsäure zu; diese soll als neutralisierendes Mittel gegen die evtl. weggeschwemmten Teile Kontakt bzw. gegen die durch Entzug des Kristallwassers mit in Lösung gegangenen Anteile des Kontaktes dienen. Bei der Durchführung unserer Versuche stellte es sich aber heraus, dass schon Mengen von 1% Weinsäure genügen, um die Diacetonalkohol-Bildung stark herabzusetzen, vielmehr erhält man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen günstigstenfalls nur ca. ein Drittel der theoretischen Ausbeute an Diacetonalkohol, während sich zwei Drittel des Acetons zum Mesityloxyd umgesetzt haben.

II. Aluminiumsekundärbutylat = Butal.

Um bei der Verwendung von Bariumhydroxyd als Kontakt das durch Behandeln mit Aceton dem Kontakt entzogene Kristallwasser zu binden und Anteile des darin gelösten Bariumhydroxyds unwirksam zu machen (Zersetzung des Diacetonalkohols in alkalischem Medium), ferner um die Möglichkeit zu haben, Aceton mit geringem Prozentsatz Wasser zu verwenden, wurde dem eingesetzten Aceton Butal zugesetzt, das

schon durch Spuren Wasser zu Aluminiumoxyd und sek. Butylalkohol umgesetzt wird. Es zeigte sich aber, dass Butalzusatz für die Bildung von Diacetonalkohol ungünstig war: Es entstand in der Hauptsache wieder Mesityloxyd.

E. Die analoge Umsetzung anderer Ketone.

In der Literatur, z.B. Ann. 433. S.315, ist von Franke und Köhler die Darstellung des 3-Methyl-Heptanol-(3)-on-(5) beschrieben. Danach kondensiert sich Methyläthylketon bei der Einwirkung von konzentrierter Natronlauge in der Kälte in geringer Menge zu der angegebenen Verbindung. Versuche, diese Verbindung - entsprechend der Diacetonalkohol-Herstellung - durch Überleiten von Methyläthylketon über festes Ätznatron bzw. Ätzkali, Bariumhydroxyd oder Calciumhydroxyd in den beschriebenen Apparaturen herzustellen, schlugen fehl. Im Reaktionsgefäß war keine Temperaturerhöhung festzustellen, das Methyläthylketon hatte sich nicht verändert.

F. Die Hydrierung des Diacetonalkohols.

Die Hydrierung des Diacetonalkohols zum 2-wertigen Alkohol, bezeichnet mit Glykol D, liefert ebenfalls einen Glycerin-Austauschstoff mit einem Siedepunkt von 195-198° bei 760 mm Hg. Auf Grund der Anwesenheit einer tertiären OH-Gruppe findet dieser Stoff besonderes Interesse. Näheres vergleiche im Bericht "Hydrierung von Keto-Alkoholen zu mehrwertigen Alkoholen".

Erwin Schmitt