

## Aldolkondensation von Isobutyraldehyd mit Aceton in der Gasphase\*

Von

W. Droste und F. Obenaus

Aus den Forschungslaboratorien (Abt. Organische Chemie) der Chemische Werke Hüls AG, Marl, Bundesrepublik Deutschland

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Mai 1972)

### *Vapor-Phase Aldol Condensation between Isobutyraldehyde and Acetone*

Crossed vapor-phase aldol condensations are highly selective as the condensation between isobutyraldehyde and acetone shows. Following a publication describing a catalyst system with tin on silica and hydrogen as carrier gas to regenerate the tin continuously, isobutyraldehyde and acetone were reacted to the three isomeres 5-methyl-3-hexen-2-one, 5-methyl-4-hexen-2-one, and 5-methyl-5-hexen-2-one, which can be hydrogenated to methyl isopentyl ketone. Experiments carried out with the catalyst mentioned above in order to optimise this vapor-phase aldol condensation showed that this condensation is a strong temperature depending equilibrium reaction. At a temperature of 350 °C and atmospheric pressure it was not possible to get a yield more than 17 molepercent of the acetone used. Conversion of acetone between 10% and 30% gave rise to yields of 60 and 48 molepercent respectively of the isomeric methylhexenones. The space time yield was  $54 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Am Beispiel der Gasphasenaldolkondensation von Isobutyraldehyd mit Aceton wird gezeigt, daß gekreuzte Aldolreaktionen in der Gasphase selektiver verlaufen können. Unter Verwendung eines erst seit kurzem bekannten Katalysatorsystems mit Zinn auf Kieselgel und Wasserstoff als Trägergas zur dauernden Regenerierung des Zinns wurden Isobutyraldehyd und Aceton in einem Strömungsreaktor zu den drei Isomeren, 5-Methyl-3-hexen-2-on, 5-Methyl-4-hexen-2-on und 5-Methyl-5-hexen-2-on, umgesetzt, die zu Methylisopentylketon hydriert werden können. Diese Gasphasen-aldolkondensation erwies sich bei Optimierungsversuchen mit dem obengenannten Katalysator als stark temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion. Bei 350 °C und Normaldruck ließ sich die Ausbeute an Methylhexenon deshalb

---

\* Herrn Prof. F. Asinger zum 65. Geburtstag gewidmet.

nicht über 17 Molprozent des eingesetzten Acetons steigern. Bei Acetonumsätzen zwischen 10% und 30% lag die darauf bezogene Ausbeute bei 60 bzw. 48 Molprozent. Die Raum—Zeit—Ausbeute erreicht  $54 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

## 1. Einleitung

Seit ungefähr 30 Jahren werden Aldolreaktionen in der Gasphase untersucht<sup>1</sup>. Die drastischeren Reaktionsbedingungen in der verdünnten Gasphase können Aldolkondensationen ermöglichen, die unter den üblichen Bedingungen (Flüssigphase) nicht oder wenig selektiv ablaufen.

Im Jahre 1961 erschienen von *Malinowski et al.*<sup>2</sup> Veröffentlichungen, die über eingehende Untersuchungen der Reaktion zwischen Formaldehyd und anderen aliphatischen Aldehyden an mit Basen imprägnierten Kieselgelen berichten. Andere Aldehyde wurden an so verschiedenen Katalysatoren wie z. B. Tantaloxalat<sup>3</sup>, Lithiumphosphat<sup>4</sup>, Zinkoxid—Molybdänoxid<sup>5</sup> und Zeolith<sup>6</sup> kondensiert. Eine interessante Aldolreaktion, die *nur* in der Gasphase möglich ist, ist die sehr selektive Umsetzung von Essigsäure mit Formaldehyd zu Acrylsäure<sup>7</sup> an basischen Katalysatoren, z. B. speziellen Calcium-Aluminiumsilikaten. Diese Katalysatoren müssen allerdings schon nach wenigen Stunden reaktiviert werden. Die relativ kurze Lebensdauer ist ein typischer Nachteil aller bisher erwähnten Katalysatoren.

*Swift, Bozik und Massoth*<sup>8</sup> beschreiben für die Gasphasen-aldolreaktion von n-Butyraldehyd ein Katalysatorsystem mit langer Lebensdauer. Dieses System besteht aus metallischem Zinn auf Kieselgel, das mit Wasserstoff als Trägergas zur dauernden Regenerierung verwendet wird.

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, diesen Katalysator für die Gasphasen-aldolkondensation von Isobutyraldehyd mit Aceton zum 5-Methylhexenon zu nutzen. Dieses Enon kann leicht zum Methylisopentylketon hydriert werden, einem ausgezeichneten Lacklösungsmittel und Zwischenprodukt für die Gummi- und Pharmaindustrie. Besonders vorteilhaft erscheint die Anwendung dieses Katalysatorsystems deswegen, weil der Wasserstoff eine nachfolgende Hydrierung des 5-Methylhexenons (ohne Isolierung durch Kondensation) in einem nachgeschalteten Reaktor erlaubt. Die selektive Hydrierung des 5-Methylhexenons neben Isobutyraldehyd und Aceton erwies sich als unproblematisch und wurde bisher nicht weiter verfolgt.

## 2. Apparatur und Analyse

Die Gasphasen-aldolreaktion wurde in der in Abb. 1 dargestellten Strömungsapparatur untersucht.

Mit einer Feindosierpumpe wird ein vorher genau eingestelltes Gemisch von Isobutyraldehyd und Aceton in den Verdampfer gepumpt und im Wasserstoffstrom verdampft, der über einen Strömungsregler zudosiert wird. Die Gase strömen dann in den mit Hilfe eines Salzbadesthermostatisierten

Reaktor, der aus einem Quarzglasrohr von 22 mm lichter Weite mit konzentrisch durchlaufender Thermoelementhülse von 6 mm Durchmesser besteht. Der auf einer Quarzfritte aufliegende Katalysator füllt bei einer Bettlänge von 71 mm einen Ringraum von 25 cm<sup>3</sup>. Aus dem Reaktor gelangt das teilweise umgesetzte Gas wahlweise in eines der zwei verschiedenen Produktaufangteile.

Zur quantitativen Erfassung der Produkte und damit des Reaktionsablaufs wird das Reaktionsgemisch für eine bestimmte Zeit durch den zweiten (unteren in Abb. 1) Produktaufangteil geleitet. Von den Toluol als

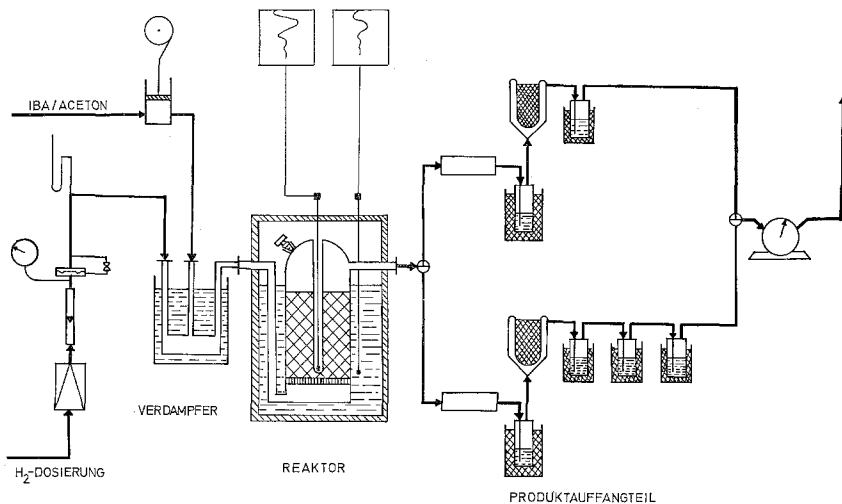


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur für die Gasphasen-aldolreaktion

Waschflüssigkeit enthaltenden Kühlfallen wird die erste auf 0 °C, der Rückflüßkühler und die folgenden Kühlfallen mit Trockeneis gekühlt. Nach Ablauf der Auffangzeit wird die Waschflüssigkeit aus den verschiedenen Waschflaschen vereinigt. Den vereinigten Produktlösungen wird eine genau eingewogene Menge 1,4-Dichlorbenzol als innerer Standard zugefügt. Dann wird die Probe gaschromatographisch an einer 5m × 1/8"-Kupfersäule mit 25% Ramsay-Fett (zäh) auf Chromosorb WAW getrennt (Perkin-Elmer F 20 H, 39 ml He/min.; isotherm bei 60 °C bis zur Spitze des Acetonpeaks, dann im Temperaturprogramm mit 7,5 °C/Min. bis 150 °C). Die absoluten

Tabelle 1. Relative Gewichtungsfaktoren für die quantitative gaschromatographische Analyse (WLD/He)

1,4-Dichlorbenzol	$f_g = 1,000$
Isobutyraldehyd	$f_g = 0,719$
Aceton	$f_g = 0,669$
5-Methyl-3- bzw. -4-hexen-2-on	$f_g = 0,842$
Methylisopentylketon	$f_g = 0,793$

Mengen der einzelnen Bestandteile werden aus den Peakflächen nach Korrektur mit stoffspezifischen Eichfaktoren durch Vergleich mit dem Standard berechnet.

### 3. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Bei der Erprobung verschiedener Katalysatoren in der beschriebenen Gasphasenapparatur entstanden neben dem erwarteten 5-Methyl-3-hexen-2-on (I) zwei Doppelbindungs-Isomere, 5-Methyl-4-hexen-2-on (II)

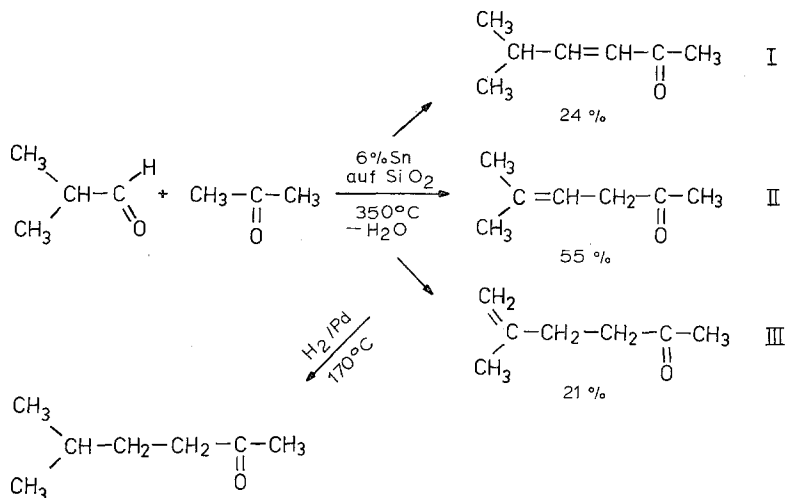


Abb. 2. Reaktionsschema

und 5-Methyl-5-hexen-2-on (III). Das bei 350 °C gebildete Produkt zeigte an allen eingesetzten Katalysatoren ein Molverhältnis dieser Isomeren von etwa I : II : III = 1 : 2 : 1.

Das Isomerengemisch wurde in einer Drehbandkolonne fraktioniert, wobei das Gemisch der beiden Isomeren I und II, die von der Ramsay-Fett-Säule gaschromatographisch nicht getrennt wurden, rein dargestellt wurde. Das NMR-Spektrum zeigt die Signale des 5-Methyl-3-hexen-2-ons (I) und des 5-Methyl-4-hexen-2-ons (II), und zwar im Verhältnis 3 : 7. Die CH-Analyse ergab für das Gemisch der beiden Isomeren I und II (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O) folgende Werte:

Ber. C 74,95, H 10,78. Gef. C 74,93, H 10,95.

Das dritte Isomere (III) wurde gaschromatographisch isoliert und IR-spektrometrisch untersucht. Durch Vergleich mit einem authentischen Spektrum wurde nachgewiesen, daß es das 5-Methyl-5-hexen-2-on ist. Die durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie getrennt aufgenommenen Massenspektren zeigen alle neben dem Molekülpeak bei der Massenzahl  $m/e = 112$  Bruchstücke ( $m/e = 97 \triangleq \text{C}_5\text{H}_9\text{C}\equiv\text{O}^+$ ;  $m/e = 69 \triangleq \text{C}_5\text{H}_9^+$ ;  $m/e = 43 \triangleq \text{C}_3\text{H}_7^+$ ), die auf einen ähnlichen Zerfallmechanismus hindeuten.

Die unerwartete Isomerisierung der Doppelbindung hat keine Bedeutung für das Ziel der Arbeit, die Darstellung des Methylisopentylketons, da für die anschließende Hydrierung die Lage der Doppelbindung unerheblich ist.

#### 4. Darstellung und Erprobung verschiedener Katalysatoren

In Tab. 2 sind die an verschiedenen Katalysatoren unter gleichen Bedingungen erhaltenen Ausbeuten an 5-Methylhexen-2-on, bezogen auf

Tabelle 2. Ausbeute an Methylhexenon an verschiedenen Katalysatoren

Bedingungen: 306 g IBA-Aceton/h · l, Molverh. 1 : 1; 1000 NI H<sub>2</sub>/h · l; 350 °C

Kat.-Nr.	Zusammensetzung des Katalysators	Ausb., bez. auf einges. Aceton in Mol%	Ausb., bez. auf umges. Aceton in Mol%
51	1% KOH auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (KWH, HO 416, Stränge 1,5 mm × 6 mm)	12,9	30,4
73	10% PbCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O auf Kieselgel, Grace 114 (Granulat 4 mm)	2,3	24,1
74	10% BiCl <sub>3</sub> auf Kieselgel, Grace 114 (Granulat 4 mm)	2,3	12,8
77	10% SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O auf Kieselgel, Grace 114 (Granulat 4 mm)	10,1	26,5
93	10% SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O auf Kieselgel SI 170 (Schuchardt, Stränge 3 mm × 7 mm),	12,0	53,5
99	10% SnCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (KWH H 425/1, Pillen 4 mm × 4 mm),	7,4	51,8

eingesetztes bzw. umgesetztes Aceton, aufgeführt. Von den insgesamt 18 untersuchten Katalysatoren wurden nur typische Beispiele unterschiedlicher Katalysatoren ausgewählt.

Mit Ausnahme des zuerst aufgeführten Katalysator Nr. 51 wurden alle Katalysatoren vor der Reaktion bei 400 °C 5 Stdn. mit 1000 NI H<sub>2</sub>/h · l reduziert. Die Erprobung erfolgte einheitlich bei einer Belastung von 306 g IBA/Aceton-Gemisch im Molverhältnis 1 : 1 pro Stunde und Liter Katalysator. Als Trägergas wurden 1000 NI H<sub>2</sub>/h · l zudosiert, das entspricht bei der Reaktortemperatur von 350 °C einer Kontaktzeit von 1,5 Sekunden (bezogen auf das Katalysatorfüllvolumen).

Der Katalysator Nr. 51 (1% KOH auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Vertreter der altbekannten basischen Katalysatoren hat neben nur mäßiger Ausbeute den Nachteil einer auf wenige Stunden begrenzten Lebensdauer. Alle anderen aufgeführten Katalysatoren zeigten dagegen während mehrerer Tage keine meßbare Aktivitätsminderung. Andere Schwermetalle, wie Blei oder Wismut, waren jedoch nur wenig aktiv. Wie aus der Tabelle ersichtlich, hatte die Art des Trägers einen deutlichen Einfluß auf Umsatz und Ausbeute. An den benutzten Kieselgelsorten „Grace 114“ und „Schuchardt SI 170“ wurden schon ohne Belegung mit Zinn jeweils 28% des Acetons umgesetzt, wobei allerdings nur 3 bis 4 Molprozent Methylhexenon entstanden.

Calciniertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erwies sich zwar als inert, jedoch läßt sich auf diesem Träger aufgetragenes Zinn(II)-chlorid nur schwer reduzieren. Die besten Ergebnisse wurden mit Silicagel SI 170 (Schuchardt) nach Imprägnieren mit Zinn(II)-chlorid erreicht. Die Herstellung dieses für die weiteren Untersuchungen benutzten Katalysators wird nachfolgend beschrieben.

Silicagel SI 170 (Schuchardt) wurde bei 500 °C 3 Stdn. an der Luft ausgeheizt. Dann wurden 4 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Aceton gelöst und 40 g Silicagel SI 170 mit dieser Lösung bei Zimmertemp. imprägniert. Das überschüssige Lösungsmittel wurde nach einer  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 30 °C (Wasserbadtemperatur) am Rotationsverdampfer im Vak. abgezogen. Das Auftragen des  $\text{SnCl}_2$  aus acetonischer Lösung wurde wegen der gleichmäßigeren Belegung des Trägers der Verwendung von Wasser vorgezogen. Dadurch erhält man gut reproduzierbare Katalysatoren. Anschließend wurde der Katalysator an der Luft 16 Stdn. bei 110° getrocknet und dann bei 500 °C 16 Stdn. calciniert.

## 5. Vergleich der Gasphasen-aldolkondensation mit der Umsetzung in der Flüssigphase

Um die Zweckmäßigkeit der Kondensation von Isobutyraldehyd mit Aceton in der Gasphase zu belegen, wurde zum Vergleich die Reaktion nach Literaturvorschrift<sup>9</sup> in der Flüssigphase ausgeführt. Bei 10–15 °C mit methanolischer KOH als Katalysator und dreifachem Überschuß an Aceton bildet sich zunächst das Aldol, das, anschließend über Jod destilliert, Wasser abspaltet und so ebenfalls 5-Methylhexenon bildet. Als Hauptprodukt entsteht in der Flüssigphase allerdings Mesityloxid durch Aldolkondensation von Aceton mit Aceton.

In Abb. 3 ist ein Chromatogramm der Produkte der Gasphasenkondensation (erhalten am Katalysator Nr. 93 unter den genannten Bedingungen) dem Chromatogramm der Flüssigphasenprodukte gegenübergestellt. Die höhere Selektivität der Gasphasenkondensation ist offensichtlich.

## 6. Optimierung der Reaktionsbedingungen an dem Sn-Katalysator Nr. 93

Alle nun folgenden Untersuchungen wurden an dem Katalysator Nr. 93 (10%  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf Silicagel SI 170 Schuchardt) durchgeführt, der bei den Vorversuchen die besten Ergebnisse gebracht hatte.

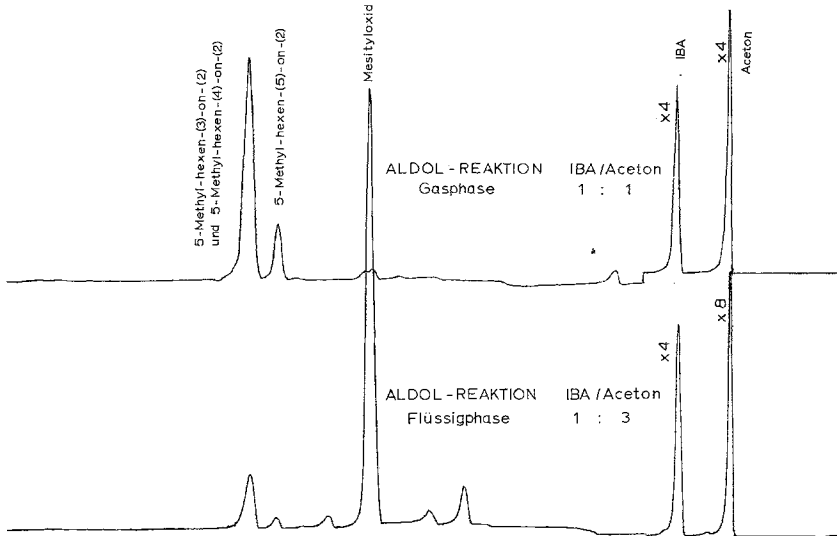


Abb. 3. Produktvergleich durch gaschromatographische Analyse

### 6.1. Einfluß der Reaktionstemperatur

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionstemperatur wurden bei einer Belastung von 288 g Isobutyraldehyd/Aceton (im molaren Verhältnis von 1,2 : 1) pro Stunde und Liter Katalysatormenge Gasphasenversuche bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt. Der Trägergasstrom betrug 130  $\text{Nl H}_2/\text{l} \cdot \text{h}$ . Die Kontaktzeiten berechnen sich je nach Temperatur auf 7 bis 11 Sekunden.

Die Maximalwerte der beiden Kurven in Abb. 4 zeigen deutlich, daß die optimale Reaktionstemperatur bei ungefähr 350 °C liegt. Versuche mit anderen Belastungen des Katalysators erbrachten ebenfalls 350 °C als optimale Reaktionstemperatur. Auffallend ist der starke Abfall der Ausbeute bei Steigerung der Temperatur über 350 °C.

### 6.2. Einfluß des Mischungsverhältnisses von Isobutyraldehyd/Aceton

Bei Versuchen mit unterschiedlichen Isobutyraldehyd/Aceton-Mischungsverhältnissen zeigte sich, daß im Bereich von 2 bis 0,5 zu 1 das Molverhältnis Isobutyraldehyd/Aceton nur geringen Einfluß auf Umsatz und Ausbeute hat. Es scheint daher zweckmäßig, Isobutyraldehyd und Aceton in gleichen molaren Mengen einzusetzen.

### 6.3. Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der Katalysatorbelastung

In Abb. 5 sind Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Kontaktzeit aufgetragen. Die untere Kurve zeigt die Ausbeute an Methylhexanon, bezogen auf eingesetztes Aceton, die obere Kurve die prozentuale Menge des

288g IBA/ Aceton/ h·l Katalysator

IBA : Aceton : H<sub>2</sub> = 1,2 : 1 : 2,2 (Molverhältnis)

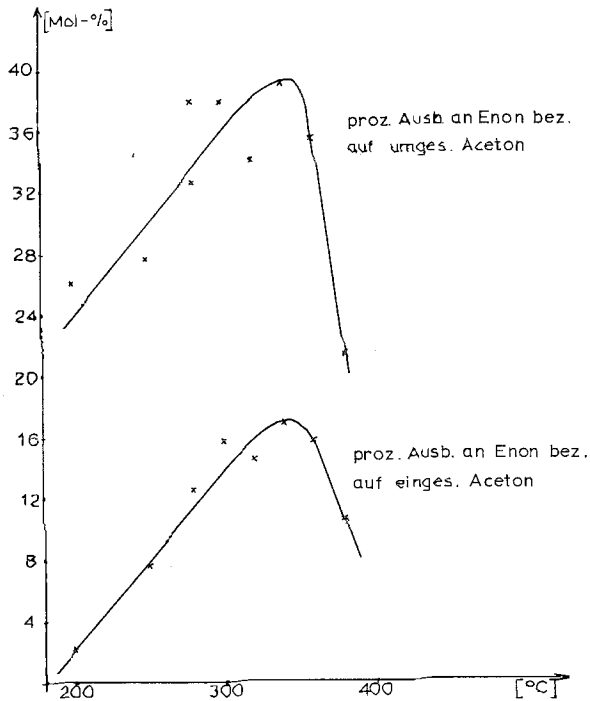


Abb. 4. Prozentuale Ausbeute an 5-Methylhexanon, bezogen auf ein- und umgesetztes Aceton in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

vom Einsatz wiedergefundenen Acetons. Aus diesen beiden Kurven läßt sich die mittlere Kurve berechnen. Diese Kurve zeigt die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Aceton, in Abhängigkeit von der Kontaktzeit. Der unteren Kurve läßt sich entnehmen, daß die auf eingesetztes Aceton bezogene Enon-ausbeute sich oberhalb eines Grenzwertes mit zunehmender Kontaktzeit nicht weiter steigern läßt. Bei der schon erwähnten Gasphasen-aldolreaktion von n-Butyraldehyd am Zinnkontakt<sup>8</sup> ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Autoren erklären die Ausbeutebegrenzung mit der Gleichgewichtslage der Aldolreaktion.



Denkbar wäre auch, daß diese asymptotische Näherung an einen Endwert mit der schlechten Desorption des gebildeten Methylhexenons oder eines Nebenproduktes zusammenhängt. Eine langsame Desorption dieses Produktes von den aktiven Stellen des Katalysators würde diese für das Einsatzgemisch IBA/Aceton blockieren. Diese Frage kann man relativ leicht

Temperatur : 350 °C

IBA : Aceton = 1 : 1 (Molverhältnis)

H<sub>2</sub> : Einsatzgemisch = 10 : 1 (Molverhältnis)

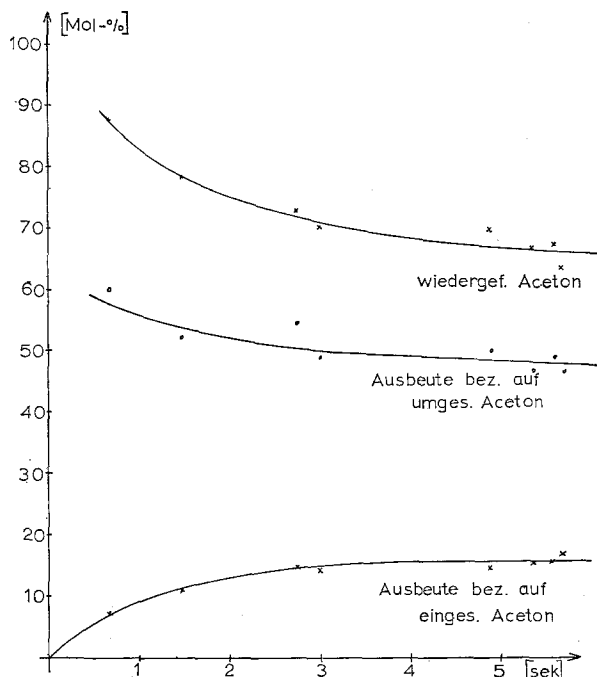


Abb. 5. Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei mittlerer Katalysatorbelastung

beantworten, wenn man die Belastung des Katalysators verändert, das heißt, das Verhältnis von Wasserstoff zu den Eingangsprodukten variiert. Bei verdoppelter Konzentration der Ausgangsprodukte müßte die Umsetzung bei fast gleicher Produktkonzentration blockiert werden, so daß die prozentuale Enon-Ausbeute halbiert würde. Entsprechend müßte bei halber Belastung die prozentuale Enonausbeute vergrößert werden. Aus unseren Versuchen, in denen die Belastung gegenüber dem ursprünglichen Wert (Abb. 5) verdoppelt bzw. halbiert war, ergibt sich, daß die so erhaltenen prozentualen Grenzwerte der Enonausbeute annähernd übereinstimmen. Die höchste Belastung des Katalysators ergab sogar eine geringfügig bessere Ausbeute und Selektivität.

Im untersuchten Konzentrationsbereich gibt es also keine deutliche Abhängigkeit der umsatzbezogenen, prozentualen Ausbeute von der Katalysator-Belastung. Die Desorption des Enons oder eines anderen Produktes kann daher keine geschwindigkeitsbestimmende Rolle spielen. Die Begrenzung der prozentualen Methylhexenon-Ausbeute muß durch ein Gleichgewicht festgelegt sein.

## 7. Diskussion der Versuchsergebnisse

Man sieht an den bisher gezeigten Ergebnissen, daß die Aldolreaktion in der Gasphase eine Gleichgewichtsreaktion ist. Es ist leicht einzusehen, daß der erste Schritt der Reaktion zum Aldol ein Gleichgewicht darstellt. Isobutyraldehyd + Aceton  $\rightleftharpoons$  Aldol  $\rightleftharpoons$  Enon + H<sub>2</sub>O.

Dieses Gleichgewicht liegt mit zunehmender Temperatur aus Entropiegründen auf der Seite der Ausgangskomponenten Isobutyraldehyd und Aceton. Auf der anderen Seite wird aber mit zunehmender Temperatur die Wasserabspaltung zum Enon begünstigt. Bei Temperaturen unterhalb 350 °C bestimmt das Gleichgewicht „Aldol  $\rightleftharpoons$  Enon + Wasser“ die maximale Enonausbeute, wohingegen bei Temperaturen oberhalb 350 °C sich kaum noch Aldol bildet, da das Gleichgewicht „Isobutyraldehyd + Aceton  $\rightleftharpoons$  Aldol“ fast ganz auf der Seite der Ausgangskomponenten liegt. Andererseits verbrauchen bei weiter steigenden Temperaturen die Neben- und Folgereaktionen einen stark wachsenden Anteil der Einsatzstoffe. Mit dieser Deutung können die experimentellen Ergebnisse widerspruchsfrei erklärt werden. Zum Beleg der etwas überraschenden Voraussetzung, daß auch bei Temperaturen von etwa 350 °C die Wasserabspaltung aus dem Aldol merklich reversibel ist, wurden noch zwei Versuche durchgeführt, die dies beweisen sollten.

Den Ausgangskomponenten Isobutyraldehyd und Aceton wurden bei 350 °C 6,4 Volumenprozent Wasserdampf zugegeben. Dabei fiel die Enon-Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Aceton, relativ um 15%; nach Weglassen des Wassers wurden die alten Werte wieder erreicht.

Zum anderen wurde das Isomerenmisch der 5-Methylhexenone mit Wasser am Zinnkontakt umgesetzt (350 °C, 80 NI Enon/l · h, 80 NI H<sub>2</sub>O/l · h, 1000 NI H<sub>2</sub>/l · h, Verweilzeit 1,5 Sekunden). Im Produkt konnten dabei 3 Molprozent Aceton und 4 Molprozent Isobutyraldehyd, bezogen auf eingesetztes Methylhexenon, nachgewiesen werden. Der Methylhexenonumsatz betrug ungefähr 6%. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß eine Wasseranlagerung an das Enon, gefolgt vom Zerfall des Aldols, unter diesen Bedingungen erfolgt.

Die auf den Einsatz bezogene Ausbeute läßt sich also prinzipiell nur bis zu einem gewissen Grenzwert steigern. Unter den hier angewendeten Bedingungen erreicht die Methylhexenon-Ausbeute 17 Molprozent vom Aceton-Einsatz. Wesentlich höhere Werte können nur unter Druck bei

Temperaturen oberhalb 350 °C gesucht werden. Dagegen könnten einerseits die auf einen Aceton-Umsatz von 10% oder 30% bezogenen Methylhexenon-Ausbeuten von 60% bzw. 48% durch weitere Optimierung des Katalysators und andererseits die Raum—Zeit-Ausbeute von den hier erreichten 54 g Methylhexenon pro Stunde und Liter Katalysator durch Optimierung der Belastung auch unter Normaldruck noch verbessert werden. Die Vorteile der Gasphasen-aldolkondensation bei Einsatz des praktisch alterungsfreien Katalysatorsystems bieten erfolgversprechende Möglichkeiten für eine technische Synthese des Methylisopentylketons aus billigen Rohstoffen.

### Literatur

<sup>1</sup> I. G. Farbenindustrie, Franz. Pat. 847 370 (26. 6. 1939); Chem. Abstr. **35**, 5127<sup>6</sup>.

<sup>2</sup> S. Malinowski, H. Jedrzejewski, S. Basinski und S. Benbenek, Chim. Ind. [Paris] **85**, 885 (1961); Chem. Abstr. **56**, 2321 g und Rev. Chim. Acad. Rep. Popul. Roumaine **6**, 5 (1961); Chem. Abstr. **57**, 11003 i.

<sup>3</sup> Z. Czarny, Chem. Stosowana, Ser. A **7**, 609 (1963); Chem. Abstr. **62**, 6386 g.

<sup>4</sup> F. M. Scheidt, J. Catal. **3**, 372 (1964).

<sup>5</sup> R. N. Watts, W. J. Porter, J. A. Wingate und J. A. Hanan, Franz. Pat. 1 344 591, 29. 11. 1963; Chem. Abstr. **60**, 10551 b.

<sup>6</sup> P. B. Venuto und P. S. Landis, J. Catal. **6**, 237 (1966).

<sup>7</sup> J. F. Vitcha und V. A. Sims (Air Reduction Co), Ind. Engng. Chem. Quaterlies **5**, 50 (1966).

<sup>8</sup> H. E. Swift, J. E. Bozik und F. E. Massoth, J. Catal. **15**, 407 (1969).

<sup>9</sup> S. G. Powell und F. Hagemann, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 372 (1944).