

Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei
10 erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

Aus EP-A 301 450 und EP-A 351 616 sind Verfahren zur Herstellung von Pentensäurealkylestern durch Umsetzen von Butadien mit Kohlenstoffmonoxid und Alkoholen in Gegenwart von Cobaltcarbonylkomplexen und tertiären Stickstoffbasen bekannt. Dabei werden hohe
15 Drücke von 120 bis 700 bar benötigt und es bilden sich Mischungen aus 2-, 3- und 4-Pentensäureestern.

GB-A 1 110 405 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pentenestern durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart eines Alkohols mit Platin-, Palladium- und/oder Nickelkatalysatoren. Auch hier sind hohe Drücke von 100 bis 1000 bar erforderlich.
20

Aus EP-A 60 734 ist zwar ein Verfahren zur Herstellung von Pentenestern durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart eines Alkohols, eines Halogenwasserstoffs und eines Palladium-Katalysators bei niedrigeren Drücken um 150 bar bekannt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der erforderliche hohe Überschuß an korrosiv wirkendem Halogenwasserstoff (Molverhältnis Halogenwasserstoff zu
25 Palladium von 20 bis 100 zu 1).
30

Nach EP-A 284 170 und EP-A 271 145 können Pentenester durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart von Alkoholen mit Palladium-Verbindungen, Phosphinen und Säuren hergestellt werden. Dabei
35 entsteht der 3-Pentenester nicht in reiner Form, sondern im Gemisch mit seinen isomeren Verbindungen.

Ein anderer Weg zur Herstellung von β,γ -ungesättigten Estern wird in US 4 622 416 beschrieben. Durch Carbonylierung von Allylethern
40 werden unter Katalyse von Nickel-, Cobalt- oder Eisenhalogeniden die Ester erhalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Bildung von Produktgemischen. Bei der Carbonylierung von 8-Methoxy-1,6-octadien entstehen neben 3,8-Nonadiensäuremethylestern noch drei cyclische Carbonsäureverbindungen. Zufriedenstellende
45 Selektivitäten (maximal 91 %) können erst bei einem Druck ab 170 bar und einer Temperatur von 150°C erreicht werden. Unter

2

diesen Bedingungen ist der Katalysatorverlust durch Bildung von flüchtigen Nickel-Verbindungen sehr groß.

Die EP-A 217 407 beschreibt die Carbonylierung von Allylethern
5 unter $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ -Katalyse zu ungesättigten Estern. Dabei werden der Reaktionsmischung zur extraktiven Abtrennung des Produktes große Mengen Tetrabutylammoniumchlorid (25 mol-% bezüglich Edukt) zugesetzt. Dieser Zusatz führt zu einer starken Abscheidung von metallischem Palladium.

10

Aus EP-A 514 288, EP-A 478 471 und EP-A 433 191 ist die doppelte Carbonylierung von 1,4-Butendiolen und 1,4-Dialkoxybutenen zu Dehydroadipinsäure(diestern) mit Palladium-Verbindungen und Chloriden wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartären Ammonium-
15 oder Phosphoniumhalogeniden bekannt. Diese Verfahren erfordern einen großen Chlorid-Überschuß (typische Molverhältnisse Pd zu Chlorid von 1:17 bis 1:27) oder aber große PdCl_2 -Mengen von etwa 20 mol-%, bezogen auf das Edukt.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von 3-Pentensäureestern mit einem möglichst geringen Anteil an isomeren 2- und 4-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Palladium unter milden Be-
25 dingungen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und
30 erhöhtem Druck, gefunden, indem man mindestens ein $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis
35 von Palladium umsetzt.

Des weiteren wurde ein homogenes Katalysatorsystem gefunden, bei dem keine Katalysatordeaktivierung durch Palladiumabscheidung auftritt, wenn man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart von
40 quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen oder speziellen Phosphinen durchführt.

Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man mindestens ein $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxybuten, vorzugsweise ein $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxybuten,
45 ten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, ein. Bevorzugt seien genannt 3-Methoxy-1-buten, 3-Ethoxy-1-buten, 3-n-Propoxy-1-buten, 3-n-Butoxy-1-buten,

3

trans-1-Methoxy-2-buten, trans-1-Ethoxy-2-buten, trans-1-n-Propoxy-2-buten, trans-1-n-Butoxy-2-buten, cis-1-Methoxy-2-buten, cis-1-Ethoxy-2-buten, cis-1-n-Propoxy-2-buten, cis-1-n-Butoxy-2-buten, sowie Mischungen davon, insbesondere eine
 5 Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten.

Die Ausgangsverbindungen können gemäß US 2,922,822 durch sauer katalysierte Alkoholaddition an Butadien hergestellt werden.

10

Als Katalysator setzt man erfindungsgemäß einen Katalysator auf der Basis von Palladium ein. Bevorzugt verwendet man Palladium-Verbindungen in den Oxidationsstufen 0, +1 oder +2, die als Palladiumsalze oder Palladiumkomplexe vorliegen können, insbesondere
 15 PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{Benzonitril})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{Acetonitril})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Bis-allylchloropalladiumkomplexe und Dichlorodiphosphinpalladiumkomplexe. Entsprechende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus Dictionary of Organometallic Compounds, Vol.2, 1984, Chapman and Hall, S. 1484-1544.

20

Üblicherweise liegt das Molverhältnis von Palladiumverbindung zu Alkoxybuten (oder der Summe der Mole der eingesetzten Alkoxybutenen) im Bereich von 0,1:1 bis 10:1, vorzugsweise von 0,5:1 bis 5:1.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Aktivität und/oder die Stabilität der Palladium-Katalysatoren durch Zusatz von Chloriden, Säuren, Stickstoff- oder Phosphor-haltigen Liganden (im folgenden insgesamt als Zusatzstoffe bezeichnet) erhöht werden.

30 Als Chloride verwendet man bevorzugt Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Übergangsmetall-, quartäre Ammonium- und Phosphoniumchloride wie

Lithium-, Natrium-, Kaliumchlorid, vorzugsweise Natriumchlorid,

35 Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Bariumdichlorid, vorzugsweise Calciumdichlorid, Kupferdichlorid, Silberchlorid, Goldtrichlorid, vorzugsweise Kupferdichlorid, sowie Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{NCl}$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{PCl}$ oder $(\text{R}^5)_3\text{N}=\text{P}=\text{N}(\text{R}^5)_3$, wobei R^1 bis R^4 gleich oder verschieden sind und für aliphatische Gruppen mit 1
 40 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder für gegebenenfalls substituierte Arylgruppen stehen, R^5 eine Arylgruppe mit 6-10 Kohlenstoffatomen darstellt, die gegebenenfalls substituiert ist mit Alkylgruppen, Alkoxygruppen oder Alkoxy-carbonylgruppen mit 1-4 C-Atomen oder mit Halogen, vorzugs-
 45 weise verwendet man Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid und Bis-(triphenylphosphin)iminiumchlorid.

Bevorzugt setzt man als Säuren anorganische und organische Protonensäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Tetrafluorborsäure oder Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure oder Lewis-Säuren wie Bortrifluorid-Diethyl-
5 ether-Komplex und Aluminiumtrichlorid.

Bevorzugt setzt man als Phosphor-Verbindungen Phosphine ein mit der allgemeinen Formel $R^6R^7R^8P$, wobei R^6 bis R^8 gleich oder verschieden sind und für aliphatische Gruppen mit 1 bis 10 Kohlen-
10 stoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atome, für gegebenenfalls substituierte Aryl- oder gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Phenyl-, Pyridyl- und Pyrimidyl-Gruppen stehen. Als Beispiele seien Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tris-(2-methoxyphenyl)-phosphin,
15 Tris-(3-methoxyphenyl)-phosphin, Tris-(4-methoxyphenyl)-phosphin und 2-Diphenylphosphinopyridin genannt.

Als Phosphor-Verbindungen können auch mehrzählige Chelatliganden wie Bis-(diphenylphosphino)-methan, 1,2-Bis(diphenylphos-
20 phino)-ethan, 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan, 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan und Bis-(di-tert.-butylphosphino)-methan eingesetzt werden.

25 Im allgemeinen wählt man das Molverhältnis von Zusatzstoff zu Palladium im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4.

Erfindungsgemäß führt man die Carbonylierung bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140, vorzugsweise von 80 bis 120°C, und
30 einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 15 MPa, durch.

Des weiteren kann man die Carbonylierung diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen.

35

Ferner kann man die Carbonylierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführen, wobei man in der Regel das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Alkoxybuten(en) im Bereich von 0,5:1 bis 15:1, vorzugsweise von 2:1 bis 10:1 wählt.

40

Als Lösungsmittel setzt man ein

- aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole mit einem bis zehn C-Atomen, bevorzugt von einem bis vier
45 C-Atomen, vorzugsweise setzt man solche Alkohole ROH ein, deren RO-Rest demjenigen des C₁-C₁₀-Alkoxy-Restes des

5

eingesetzten Alkoxybutens entspricht, bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Propanol und n-Butanol;

- 5 - aliphatische oder aromatische Nitrile mit zwei bis zehn C-Atomen, vorzugsweise Benzonitril, Acetonitril, Propionsäurenitril;
- 10 - Harnstoffe mit fünf bis fünfzehn C-Atomen, vorzugsweise Tetramethylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethylpropylenharnstoff,
- 15 - Säureamide mit drei bis zehn C-Atomen, vorzugsweise Dimethylformamid, Dibutylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon;
- 20 - Carbaminsäureester mit vier bis dreizehn C-Atomen wie 3-Methyl-2-oxazolidinon;
- Kohlenwasserstoffe mit fünf bis zehn C-Atomen wie Benzol und Toluol;
- Ether mit zwei bis sechzehn C-Atomen wie Methyl-tert.bu-
tylether, Diphenylether;

25 sowie Mischungen davon.

Die erfindungsgemäß herstellbaren 3-Pentensäureester sind wichtige Zwischenverbindungen zur Herstellung von beispielsweise Adipinsäure, Caprolactam und Caprolacton sowie deren Polymere und
30 Copolymere wie Polyamid-6 und Polyamid-66.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik sind, daß hohe Drücke, d.h. Drücke von mehr als 30 MPa vermieden werden können, daß hohe Ausbeuten er-
35 reicht werden, daß 3-Pentensäureester mit hoher Isomerenreinheit erhalten werden, daß man Isomerengemische von Alkoxybutenen einsetzen kann, daß das Verfahren auch kontinuierlich ausgeübt werden kann und daß der Katalysator ohne großen Aktivitätsverlust recycelt werden kann.

40

Beispiele

Bei allen Beispielen wurden die Ausbeuten gaschromatographisch ermittelt. Dabei konnte kein 4-Pentensäureester nachgewiesen wer-
45 den. In den Beispielen 1 bis 19 entstanden weniger als 2 %

6

2-Pentensäureester, bezogen auf den jeweiligen 3-Pentensäureester.

Beispiel 1

5

Eine Mischung aus 61,48 mmol 3-Methoxy-1-buten, 48,72 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,8 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 5,6 mmol PdCl₂ und 45 g Methanol wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 80°C aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (12 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 60%.

15 Beispiele 2 bis 4

Eine Mischung aus 53,0 mmol 3-Methoxy-1-buten, 42,0 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,0 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol PdCl₂ und 40 g eines Lösungsmittels (siehe Tabelle 1) wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 5 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde aufgeheizt (Temperatur siehe Tabelle 1) und 5 h bei dieser Temperatur und einem Druck von 10 MPa gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester ist ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

30 Beispiel	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
2	Dimethylpropylenharnstoff	80	57
3	Benzonitril	100	61
4	MeOH/Benzonitril (1:1)	100	61

35

Beispiele 5 bis 18

Eine Mischung aus 53,0 mmol 3-Methoxy-1-buten, 42,0 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,0 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol PdCl₂, 2,5 bis 10 mmol eines Zusatzstoffes (siehe Tabelle 2) und 40 g eines Lösungsmittels (siehe Tabelle 2) wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 100°C aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (<13 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck

7

auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester ist ebenfalls Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

5

Bsp.	Lösungsmittel	Zusatzstoff (Mol pro Mol Pd)	Aus- beute [%]
5	Benzonitril	CuCl ₂ (1)	75
10 6	"	AlCl ₃ (1)	72
7	"	Bu ₄ PCl (2)	39
8	"	Bu ₄ NCl (1)	60
9	"	Ph ₂ PPy, MSS (1/1)	74
15 10	"	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	56
11	NMP	Bu ₄ NCl (1)	71
12	"	P(O-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ (1)	77
13	"	Ph ₂ PPy, p-TosOH (4/4)	63
20 14	3-Methyl-2-oxazolidinon	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	58
15	"	Bu ₄ NCl (1)	73
16	Tetramethylharnstoff	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	58
17	Dimethylpropylenharnstoff	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	57
25 18	Dimethylacetamid	Bu ₄ NCl (1)	64

NMP = N-Methylpyrrolidon

Ph₂PPy = 2-Diphenylphosphinopyridin

MSS = Methansulfonsäure

30

Beispiel 19

Eine Mischung aus 26,5 mmol 3-Methoxy-1-buten, 21 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol Pd(OAc)₂, 5 mmol 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan und 50 g Toluol wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 110°C aufge-
 35 heizt und 20 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (11 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur ab-
 40 gekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 35 %.

45

Beispiel 20

In einem Autoklav (Volumen 94 ml) mit Magnetprüher, der in einem Ölbad auf 100°C thermostatisiert war, wurden kontinuierlich 5,25 g/h einer Lösung der Zusammensetzung 48,0 Gew.-% Methoxybuten-Isomerengemisch (Molverhältnis 3-Methoxy-1-buten : trans-1-Methoxy-2-buten : cis-1-Methoxy-2-buten : 49:45:6) in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und 11,9 g/h Katalysatorlösung der Zusammensetzung 2,20 Gew.-% PdCl₂ und 7,36 Gew.-% Bu₄NCl-Hydrat in NMP sowie 6 l/h gasförmiges CO zugeführt. Der Druck wurde bei 100 bar konstant gehalten. Über ein Regelventil wurden kontinuierlich 21,0 g/h flüssiger Austrag entnommen. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 73,6 % bei einem Umsatz von 85,5 %. Es bildete sich 2-Pentensäuremethylester in einer Ausbeute von 5,1 %. Im Autoklaven war keine Pd-Abscheidung sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnten 99 Gew.-% des eingesetzten Palladiums in gelöster Form nachgewiesen werden.

Beispiel 21

20

Der Versuch aus Beispiel 19 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 9,10 g/h einer Lösung der Zusammensetzung 48,8 Gew.-% Methoxybuten-Isomerengemisch (Molverhältnis 3-Methoxy-1-buten : trans-1-Methoxy-2-buten : cis-1-Methoxy-2-buten = 45:50:5) in NMP und 20,6 g/h Katalysatorlösung der Zusammensetzung 2,20 Gew.-% PdCl₂ und 7,36 Gew.-% Bu₄NCl-Hydrat in NMP eingesetzt wurden. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester beträgt 69,4 % bei einem Umsatz von 78,9 %. Es bildete sich 2-Pentensäuremethylester in einer Ausbeute von 3,4 %. Im Autoklaven war keine Pd-Abscheidung sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnte das eingesetzte Palladium quantitativ in gelöster Form wiedergefunden werden.

Das Produkt und nicht umgesetztes Edukt wurden durch Sambaydestillation (100°C, 30 mbar) abgetrennt und der den Katalysator enthaltende Destillationsrückstand anstelle einer frischen Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Nach dreimaliger Recyclisierung der Katalysatorlösung in der eben beschriebenen Art wurde eine Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester von 69,0 % und eine Ausbeute an 2-Pentensäuremethylester von 3,4 % bei einem Umsatz von 77,9 % erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Car-
bonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators
und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem
Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein
C₁-C₁₀-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung
zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer
Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C und einem Kohlenstoff-
monoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart
eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
eine Mischung aus trans-1-Methoxy-2-buten und
cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
eine Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten
und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, daß man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart von
Chloriden, Säuren, Stickstoff- oder Phosphor-haltigen Ligan-
den durchführt.

This Sheet Has Been Replaced



Preparation of 3-pentenoic esters by carbonylation of alkoxybutenes

- 5 The present invention relates to a process for preparing 3-pentenoic esters by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at elevated temperature and elevated pressure.
- 10 EP-A 301 450 and EP-A 351 616 disclose processes for preparing alkyl pentenoates by reacting butadiene with carbon monoxide and alcohols in the presence of cobalt carbonyl complexes and tertiary nitrogen bases. These processes require high pressures of from 120 to 700 bar and form mixtures of 2-, 3- and 4-pentenoic
- 15 esters.

GB-A 1 110 405 describes a process for preparing pentenoic esters by carbonylation of butadiene in the presence of an alcohol using platinum, palladium and/or nickel catalysts. Here too, high pressures of from 100 to 1000 bar are required.

20

EP-A 60 734 discloses a process for preparing pentenoic esters by carbonylation of butadiene in the presence of an alcohol, a hydrogen halide and a palladium catalyst at lower pressures around

25 150 bar. A disadvantage of this process is that a large excess of corrosive hydrogen halide is required (molar ratio of hydrogen halide to palladium is 20 - 100 : 1).

According to EP-A 284 170 and EP-A 271 145, pentenoic esters can

30 be prepared by carbonylation of butadiene in the presence of alcohols using palladium compounds, phosphines and acids. This does not give the 3-pentenoic ester in pure form, but in admixture with its isomers.

35 Another way of preparing β,γ -unsaturated esters is described in US 4 622 416. Carbonylation of allyl ethers catalyzed by nickel, cobalt or iron halides gives the esters. A disadvantage of this process is the formation of product mixtures. The carbonylation of 8-methoxy-1,6-octadiene gives not only methyl 3,8-nonadienoate

40 but also three cyclic carboxylic acid compounds. Satisfactory selectivities (maximum 91%) can only be obtained at a pressure above 170 bar and a temperature of 150°C. Under these conditions the catalyst loss resulting from formation of volatile nickel compounds is very high.

2

EP-A 217 407 describes the carbonylation of allyl ethers with $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ catalysis to give unsaturated esters. Here, large amounts of tetrabutylammonium chloride (25 mol% based on starting material) are added to the reaction mixture for extraction of the
5 product. This addition leads to extensive precipitation of metallic palladium.

EP-A 514 288, EP-A 478 471 and EP-A 433 191 disclose the double carbonylation of 1,4-butenediols and 1,4-dialkoxybutenes to give
10 dehydroadipic acid (diesters) using palladium compounds and chlorides such as alkali metal, alkaline earth metal or quaternary ammonium or phosphonium halides. These processes require a large excess of chloride (typical molar ratios of Pd to chloride of from 1:17 to 1:27) or else large amounts of PdCl_2 of about
15 20 mol%, based on the starting material.

It is an object of the present invention to provide a process for preparing 3-pentenoic esters containing a very low proportion of isomeric 2- and 4-pentenoic esters by carbonylation of alkoxy-
20 butenes in the presence of a catalyst based on palladium under mild conditions.

We have found that this object is achieved by a process for preparing 3-pentenoic esters by carbonylation of alkoxybutenes in
25 the presence of a catalyst and a solvent at elevated temperature and elevated pressure, by reacting at least one $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkoxybutene in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond with carbon monoxide at from 60 to 140°C and a carbon monoxide partial pressure in the range from 3 to
30 30 MPa in the presence of a catalyst based on palladium.

In addition, we have found a homogeneous catalyst system in which no catalyst deactivation occurs as a result of palladium precipitation if the carbonylation is carried out in the additional
35 presence of quaternary ammonium or phosphonium salts or specific phosphines.

The starting materials used in the process of the invention include at least one $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkoxybutene, preferably a $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxy-
40 butene, in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond. Preference is given to 3-methoxy-1-butene, 3-ethoxy-1-butene, 3-n-propoxy-1-butene, 3-n-butoxy-1-butene, trans-1-methoxy-2-butene, trans-1-ethoxy-2-butene, trans-1-n-propoxy-2-butene, trans-1-n-butoxy-2-butene, cis-1-methoxy-
45 2-butene, cis-1-ethoxy-2-butene, cis-1-n-propoxy-2-butene, cis-1-n-butoxy-2-butene, and mixtures thereof, particularly a mixture

3

of 3-methoxy-1-butene, trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-methoxy-2-butene.

The starting compounds can be prepared according to US 2,922,822 5 by acid-catalyzed alcohol addition to butadiene.

The catalyst used according to the invention is a catalyst based on palladium. Preference is given to using palladium compounds in the oxidation states 0, +1 or +2, which can be present as palladium salts or palladium complexes, in particular PdCl_2 , PdCl_2 - 10 (benzonitrile)₂, $\text{PdCl}_2(\text{acetonitrile})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, bis(allylchloro-palladium) complexes and dichlorodiphosphinepalladium complexes. Such compounds are known to those skilled in the art, for example from Dictionary of Organometallic Compounds, Vol. 2, 1984, 15 Chapman and Hall, pp. 1484-1544.

The molar ratio of palladium compound to alkoxybutene (or the sum of the moles of the alkoxybutenes used) is usually in the range from 0.1:1 to 10:1, preferably from 0.5:1 to 5:1.

20

In a preferred embodiment, the activity and/or the stability of the palladium catalyst can be increased by addition of chlorides, acids, nitrogen-containing or phosphorus-containing ligands (hereinafter referred to altogether as additives). Chlorides used 25 are preferably alkali metal, alkaline earth metal, transition metal, quaternary ammonium and phosphonium chlorides such as

lithium, sodium, potassium chloride, preferably sodium chloride, magnesium, calcium, strontium, barium dichloride, preferably calcium dichloride, copper dichloride, silver chloride, gold tri- 30 chloride, preferably copper dichloride, and also compounds of the general formula $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{NCl}$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{PCl}$ or $(\text{R}^5)_3\text{N}=\text{P}=\text{N}(\text{R}^5)_3$, where R^1 to R^4 are identical or different and are aliphatic groups having from 1 to 10 carbon atoms, preferably from 4 to 8 carbon 35 atoms, and/or unsubstituted or substituted aryl groups, R^5 is an aryl group having 6-10 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by alkyl groups, alkoxy groups or alkoxycarbonyl groups having 1-4 carbon atoms or by halogen, particular preference being given to using tetrabutylammonium chloride, 40 tetrabutylphosphonium chloride and bis(triphenylphosphine)imidium chloride.

Acids preferably used are inorganic and organic protic acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, tetra- 45 fluoroboric acid or sulfonic acids such as methanesulfonic acid

and p-toluenesulfonic acid or Lewis acids such as boron trifluoride-diethyl ether complex and aluminum trichloride.

Phosphorus compounds preferably used are phosphines having the
5 general formula $R^6R^7R^8P$, where R^6 to R^8 are identical or different and are aliphatic groups having from 1 to 10 carbon atoms, preferably from 4 to 8 carbon atoms, unsubstituted or substituted aryl or unsubstituted or substituted heteroaryl groups having
10 dyl groups. Examples which may be mentioned are triphenylphosphine, tricyclohexylphosphine, tris(2-methoxyphenyl)phosphine, tris(3-methoxyphenyl)phosphine, tris(4-methoxyphenyl)phosphine and 2-diphenylphosphinopyridine.

15 Other phosphorus compounds which can be used are multidentate chelate ligands such as bis(diphenylphosphino)methane, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane, 1,4-bis(diphenylphosphino)butane, 1,2-bis(diphenylphosphino)-ethane and bis(di-tert-butylphosphino)methane.

20

In general, the molar ratio of additive to palladium is chosen within the range from 0.1 to 10, preferably from 0.5 to 4.

According to the invention, the carbonylation is carried out at
25 from 60 to 140°C, preferably from 80 to 120°C, and at a carbon monoxide partial pressure in the range from 3 to 30 MPa, preferably from 5 to 15 MPa.

Furthermore, the carbonylation can be carried out batchwise or
30 continuously.

In addition, the carbonylation can be carried out in the presence of a solvent, with the weight ratio of solvent to alkoxybutene(s) generally being chosen in the range from 0.5:1 to 15:1, preferably
35 ably from 2:1 to 10:1.

Solvents used are

- aliphatic, cycloaliphatic or aromatic alcohols having
40 from one to ten carbon atoms, preferably from one to four carbon atoms, preference being given to using alcohols ROH whose RO radical corresponds to the C_1 - C_{10} -alkoxy radical of the alkoxybutene used, preferably methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol;

45

5

- aliphatic or aromatic nitriles having from two to ten carbon atoms, preferably benzonitrile, acetonitrile, propionitrile;
- 5 - ureas having from five to fifteen carbon atoms, preferably tetramethylurea, dimethylethyleneurea, dimethylpropyleneurea;
- acid amides having from three to ten carbon atoms, preferably dimethylformamide, dibutylformamide, dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone;
- 10 - carbamic esters having from four to thirteen carbon atoms such as 3-methyl-2-oxazolidinone;
- 15 - hydrocarbons having from five to ten carbon atoms such as benzene and toluene;
- ethers having from two to sixteen carbon atoms such as methyl tert-butyl ether, diphenyl ether;
- 20

and mixtures thereof.

The 3-pentenoic esters which can be prepared according to the invention are important intermediates for preparing, for example, adipic acid, caprolactam and caprolactone and also their polymers and copolymers such as polyamide-6 and polyamide-66.

The advantages of the process of the invention compared with processes of the prior art are that high pressures, ie. pressures of more than 30 MPa, can be avoided, that high yields are achieved, that 3-pentenoic esters are obtained in high isomeric purity, that isomer mixtures of alkoxybutenes can be used, that the process can also be carried out continuously and that the catalyst can be recycled without great loss in activity.

Examples

In all examples, the yields were determined by gas chromatography. No 4-pentenoic ester could be detected. In the Examples 1 to 19, less than 2% of 2-pentenoic ester, based on the respective 3-pentenoic ester, was formed.

Example 1

A mixture of 61.48 mmol of 3-methoxy-1-butene, 48.72 mmol of trans-1-methoxy-2-butene, 5.8 mmol of cis-1-methoxy-2-butene, 5.6 mmol of PdCl₂ and 45 g of methanol were treated at room temperature with 10 MPa of carbon monoxide in a 300 ml autoclave. The mixture was subsequently heated to 80°C and stirred for 5 hours at this temperature and the pressure which was established (12 MPa). It was then cooled to room temperature and the pressure was brought to atmospheric pressure. The yield of methyl 3-pentenoate was 60%.

Examples 2 to 4

A mixture of 53.0 mmol of 3-methoxy-1-butene, 42.0 mmol of trans-1-methoxy-2-butene, 5.0 mmol of cis-1-methoxy-2-butene, 2.5 mmol of PdCl₂ and 40 g of a solvent (see Table 1) was treated at room temperature with 5 MPa of carbon monoxide in a 300 ml autoclave. The mixture was subsequently heated (for temperature see Table 1) and stirred for 5 hours at this temperature and a pressure of 10 MPa. It was then cooled to room temperature and the pressure was brought to atmospheric pressure. The yield of methyl 3-pentenoate is likewise shown in Table 1.

Table 1

Example	Solvent	Temperature [°C]	Yield [%]
2	dimethylpropyleneurea	80	57
3	benzonitrile	100	61
4	MeOH/benzonitrile (1:1)	100	61

Examples 5 to 18

35

A mixture of 53.0 mmol of 3-methoxy-1-butene, 42.0 mmol of trans-1-methoxy-2-butene, 5.0 mmol of cis-1-methoxy-2-butene, 2.5 mmol of PdCl₂, from 2.5 to 10 mmol of an additive (see Table 2) and 40 g of a solvent (see Table 2) was treated at room temperature with 10 MPa of carbon monoxide in a 300 ml autoclave. The mixture was subsequently heated to 100°C and stirred for 5 hours at this temperature and at the pressure which was established (< 13 MPa). It was then cooled to room temperature and the pressure was brought to atmospheric pressure. The yield of methyl 3-pentenoate is likewise shown in Table 2.

Table 2

	Ex.	Solvent	Additive (mol per mol of Pd)	Yield [%]
5	5	benzonitrile	CuCl ₂ (1)	75
	6	"	AlCl ₃ (1)	72
	7	"	Bu ₄ PCl (2)	39
10	8	"	Bu ₄ NCl (1)	60
	9	"	Ph ₂ PPy, MSA (1/1)	74
	10	"	Ph ₂ PPy, MSA (4/4)	56
	11	NMP	Bu ₄ NCl (1)	71
15	12	"	P(o-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ (1)	77
	13	"	Ph ₂ PPy, p-TosOH (4/4)	63
	14	3-methyl-2-oxazolidinone	Ph ₂ PPy, MSA (4/4)	58
	15	"	Bu ₄ NCl (1)	73
20	16	tetramethylurea	Ph ₂ PPy, MSA (4/4)	58
	17	dimethylpropyleneurea	Ph ₂ PPy, MSA (4/4)	57
	18	dimethylacetamide	Bu ₄ NCl (1)	64

NMP = N-methylpyrrolidone

25 Ph₂PPy = 2-diphenylphosphinopyridine

MSA = methanesulfonic acid

Example 19

30 A mixture of 26.5 mmol of 3-methoxy-1-butene, 21 mmol of trans-1-methoxy-2-butene, 2.5 mmol of cis-1-methoxy-2-butene, 2.5 mmol of Pd(OAc)₂, 5 mmol of 1,4-bis(diphenylphosphino)butane and 50 g of toluene was treated at room temperature with 10 MPa of carbon monoxide in a 300 ml autoclave. The mixture was

35 subsequently heated to 110°C and stirred for 20 hours at this temperature and at the pressure which was established (11 MPa). It was then cooled to room temperature and the pressure was brought to atmospheric pressure. The yield of methyl 3-pentenoate was 35%.

40

Example 20

5.25 g/h of a solution of the composition 48.0% by weight of methoxybutene isomer mixture (molar ratio 3-methoxy-1-butene:

45 trans-1-methoxy-2-butene: cis-1-methoxy-2-butene = 49:45:6) in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and 11.9 g/h of catalyst solution of the composition 2.20% by weight of PdCl₂ and 7.36% by weight of

8

Bu₄NCl hydrate in NMP plus 6 l/h of gaseous CO were continuously fed into an autoclave (volume: 94 ml) fitted with magnetic stirrer and thermostated to 100°C in an oil bath. The pressure was kept constant at 100 bar. 21.0 g/h of liquid product was taken off continuously via a regulator valve. The yield of methyl 3-pentenoate was 73.6% at a conversion of 85.5%. Methyl 2-pentenoate was formed in a yield of 5.1%. No Pd precipitation was visible in the autoclave. 99% by weight of the palladium used could be detected in dissolved form in the liquid reaction product.

Example 21

The experiment of Example 19 was repeated, except that 9.10 g/h of a solution of the composition 48.8% by weight of methoxybutene isomer mixture (molar ratio 3-methoxy-1-butene : trans-1-methoxy-2-butene : cis-1-methoxy-2-butene = 45:50:5) in NMP and 20.6 g/h of catalyst solution of the composition 2.20% by weight of PdCl₂ and 7.36% by weight of Bu₄NCl hydrate in NMP were used. The yield of methyl 3-pentenoate was 69.4% at a conversion of 78.9%. Methyl 2-pentenoate was formed in a yield of 3.4%. No Pd precipitation was visible in the autoclave. The palladium used could be found quantitatively in dissolved form in the liquid reaction product.

The product and unreacted starting material were separated by Sambay distillation (100°C, 30 mbar) and the catalyst-containing distillation residue was reused in place of a fresh catalyst solution. After recycling the catalyst solution three times in the manner just described, a yield of methyl 3-pentenoate of 69.0% and a yield of methyl 2-pentenoate of 3.4% were achieved at a conversion of 77.9%.

35

40

45

We claim:

1. A process for preparing 3-pentenoic esters by carbonylation
5 of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent
at elevated temperature and elevated pressure, which com-
prises reacting at least one C₁-C₁₀-alkoxybutene in which the
alkoxy group is in the allyl position relative to the double
10 bond with carbon monoxide at from 60 to 140°C and a carbon
monoxide partial pressure in the range from 3 to 30 MPa in
the presence of a catalyst based on palladium.
2. A process as claimed in claim 1, wherein a mixture of
trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-methoxy-2-butene is used.
15
3. A process as claimed in claim 1, wherein a mixture of
3-methoxy-1-butene, trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-
methoxy-2-butene is used.
- 20 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the
carbonylation is carried out in the additional presence of
chlorides, acids, nitrogen-containing or phosphorus-contain-
ing ligands.

25

30

35

40

45

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



Preparation of 3-pentenoic esters by carbonylation of alkoxy-
butenes

Abstract

3-Pentenoic esters are prepared by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at elevated temperature and elevated pressure, by reacting at least one C₁-C₁₀-alkoxybutene in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond with carbon monoxide at from 60 to 140°C and a carbon monoxide partial pressure in the range from 3 to 30 MPa in the presence of a catalyst based on palladium.



Anlage

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein C₁-C₁₀-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allystellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart eines Zusatzstoffes ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chloriden, Säuren, Stickstoff-haltige Liganden und Phosphor-haltige Liganden bei einem molaren Verhältnis von Zusatzstoff zu Katalysator von 0,1 bis 10 durchführt.



We claim:

1. A process for preparing 3-pentenoic esters by carbonylation
5 of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent
at elevated temperature and elevated pressure, which com-
prises reacting at least one C₁-C₁₀-alkoxybutene in which the
alkoxy group is in the allyl position relative to the double
10 bond with carbon monoxide at a temperature in the range from
3 to 30 MPa [sic] in the presence of a catalyst based on pal-
ladium.
2. A process as claimed in claim 1, wherein a mixture of
trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-methoxy-2-butene is used.
- 15 3. A process as claimed in claim 1, wherein a mixture of
3-methoxy-1-butene, trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-
methoxy-2-butene is used.
- 20 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the
carbonylation is carried out in the additional presence of an
additive selected from the group consisting of chlorides,
acids, nitrogen-containing ligands and phosphorus-containing
ligands at a molar ratio of additive to catalyst of from 0.1
25 to 10.

30

35

40

45

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

AMENDED SHEET

This Sheet Has Been Replaced





New set of claims

9704978-1
IP05

1. A process for preparing 3-pentenoic esters by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at elevated temperature and elevated pressure, which comprises reacting at least one C1-C10-alkoxybutene in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond with carbon monoxide at a temperature in the range from 60 to 140°C and a Carbon monoxide partial pressure in the range from 3 to 30 MPa in the presence of a catalyst based on palladium and in the absence of halogenide containing additives.
2. A process for preparing 3-pentenoic esters by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at elevated temperature and elevated pressure, which comprises reacting at least one C1-C10-alkoxybutene in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond with carbon monoxide at a temperature in the range from 60 to 140°C and a Carbon monoxide partial pressure in the range from 3 to 30 MPa in the presence of a catalyst based on palladium and in of an additive selected from the group consisting of chlorides, acids, nitrogen containing ligands and phosphorus containing ligands at a molar ratio of additive to catalyst of from 0.1 to 10.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a mixture of trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-methoxy-2-butene is used.
4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein a mixture of 3-methoxy-1-butene, trans-1-methoxy-2-butene and cis-1-methoxy-2-butene is used.

REPLACEMENT SHEET

03 SEP 1998

**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 ⁶ : C07C 67/36, 69/33	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29300 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01123 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1996 (15.03.96) (30) Prioritätsdaten: 195 10 324.6 22. März 1995 (22.03.95) 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): LANGGUTH, Ernst [DE/DE]; Am Friedhof 3, D-67281 Kirchheim (DE). SCHNEIDER, Regina [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 22, D-67136 Fußgönheim (DE). LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF PRODUCING 3-PENTENIC ACID ESTERS BY CARBONYLATION OF ALKOXYBUTENES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3-PENTENSÄUREESTERN DURCH CARBONYLIERUNG VON ALKOXYBUTENEN (57) Abstract The invention concerns the production of 3-pentenic acid esters by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at high temperature and pressure: at least one C ₁ -C ₁₀ alkoxybutene, in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond, is converted with carbon monoxide at a temperature in the 60-140 °C range and a carbon monoxide partial pressure in the 3-30 MPa range, in the presence of a palladium-based catalyst. (57) Zusammenfassung Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, indem man mindestens ein C ₁ -C ₁₀ -Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140 °C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.		