

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.

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).

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 Katalysatordesaktivierung 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, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, ein. Bevorzugt seien genannt 3-Methoxy-1-buten,
45 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 Kohlenstoffatomen, 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,
10 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(diphenylphosphino)-ethan, 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan,
20 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 C-Atomen, vorzugsweise setzt man solche Alkohole ROH ein,
45 deren RO-Rest demjenigen des C_1 - C_{10} -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.butylother, 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 recycclisiert 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

45

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 aufgeheizt und 20 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (11 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 35 %.

45

Beispiel 20

In einem Autoklav (Volumen 94 ml) mit Magnetrührer, 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 10 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 15 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 25 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 30 sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnte das eingesetzte Palladium quantitativ in gelöster Form wiedergefunden werden.

Das Produkt und nicht umgesetztes Edukt wurden durch Smbaydestillation (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 40 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

