

Peroxogruppenhaltige Metallkomplexe mit Aminoxid-, Phosphanoxid-, Arsanoxid-, Pyridin-N-oxid- oder Pyridin-Liganden als Epoxidierungskatalysatoren

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Katalysatoren in Form peroxogruppenhaltiger Metallkomplexe mit Aminoxid-, Phosphanoxid-, Arsanoxid-, Pyridin-N-oxid- oder Pyridin-Liganden, welche sich zur Epoxidierung von Olefinen mit wäßrigem Wasserstoffperoxid eignen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren sowie ein entsprechendes Epoxidierungsverfahren.

Die Epoxidierung von Olefinen mit wäßrigem Wasserstoffperoxid (H_2O_2) gelingt nur in Gegenwart von organischen oder anorganischen Aktivatoren oder Katalysatoren. Die Übertragung des Sauerstoffatoms von H_2O_2 auf das Substrat kann dabei in stöchiometrischer oder auch katalytischer Reaktion erfolgen. Der Nachteil der Notwendigkeit eines Aktivators oder Katalysators wird bei Verwendung von Wasserstoffperoxid allerdings durch sein ökologisches Potential mehr als aufgewogen. Im Gegensatz zu anderen Oxidantien entsteht bei einer Oxidation mit H_2O_2 nur Wasser als Nebenprodukt. Ein weiterer Vorteil ist außerdem der hohe Aktiv-Sauerstoff-Gehalt von Wasserstoffperoxid, der mit 47 % den aller anderen gängigen Oxidantien (ausgenommen O_2) bei weitem betrifft.

Bislang wird Wasserstoffperoxid industriell hauptsächlich als unselektives Oxidationsmittel wie z.B. zur Bleichung von Papier, Textilien und Cellulose oder in der Abwasseraufbereitung eingesetzt. Ein wesentlicher Teil der Weltproduktion von H_2O_2 geht in die Herstellung von anorganischen Peroxo-Verbindungen für Waschmittel. Nur ca. 10 % werden zur Herstellung von organischen Chemikalien wie Percarbonsäuren oder N-Oxiden eingesetzt, was nicht zuletzt auf das Fehlen geeigneter selektiver Aktivatoren oder Katalysatoren zurückzuführen ist.

Eine der gängigsten Methoden zur stöchiometrischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid ist die Umsetzung mit Carbonsäuren zur Percarbonsäuren, die eine Vielfalt von Olefinen epoxidieren können. Problematisch hierbei ist allerdings die Säureempfindlichkeit vieler Epoxide, besonders in wäßrigem Medium, sowie die Labilität der Percarbonsäuren, die zu Ausbeuteverlusten führt.

Auch peroxogruppenhaltige Übergangsmetall-Komplexverbindungen wie $MO(O_2)_2L_2$ ($M = Mo$ oder W , $L = H_2O$, DMF (Dimethylformamid) oder HMPTA (Hexamethylphosphorsäuretriamid)), die leicht aus H_2O_2 und

dem entsprechenden Metalloxid MO_3 hergestellt werden können, sind in der Lage, Olefine zu epoxidieren, was einer stöchiometrischen Aktivierung von H_2O_2 entspricht. Verbindungen dieses speziellen Typs zeichnen sich besonders durch ihre leichte Zugänglichkeit aus.

Zur katalytischen Aktivierung bei der Olefinepoxidierung mit H_2O_2 werden beispielsweise von den oben genannten peroxogruppenhaltigen Übergangsmetall-Komplexverbindungen $MO(O_2)_2L_2$ abgeleitete Katalysatoren eingesetzt. So werden in der US-A 3 953 362 (1) aus MoO_3 , H_2O_2 und tertiären Aminen, deren drei organische Reste jeweils C_1 - bis C_{10} -Alkyl- oder C_6 - bis C_{10} -Arylgruppen darstellen, oder den N-Oxiden solcher tertiären Amine erhältliche Molybdänkomplexe als Katalysatoren für Epoxidierungen mit H_2O_2 beschrieben.

Die EP-A 215 415 (2) betrifft ein Oxidationsverfahren von Olefinen zu Aldehyden oder Ketonen mittels Oxodiperoxo-Molybdän- oder -Wolframkomplexen mit Phosphorsäuretriämid- und u.a. auch Aminoxid- oder Phosphinoxid-Liganden. Als Beispiele für Aminoxide werden Pyridin-N-oxid, 4-Picolin-N-oxid, Trioctylamin-N-oxid und Phenylpropylpyridin-N-oxid, als ein Beispiel für Phosphinoxide wird Trimethylphosphinoxid genannt.

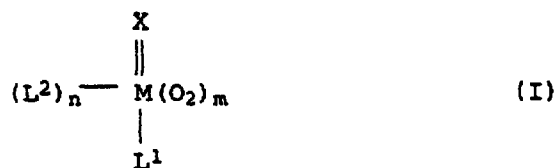
Aus der EP-A 097 551 (3) ist die Verwendung von Vanadium-, Niob- oder Tantalkomplexen der Formel $MO(O_2)_2L_2$ mit Phosphorsäureamid- und auch Aminoxid- oder Phosphinoxid-Liganden als Epoxidierungskatalysatoren für Olefine bekannt. Als Beispiele für Aminoxide werden Trimethylamin-N-oxid, N-Methylmorpholin-N-oxid, Pyridin-N-oxid, 2-, 3- oder 4-Picolin-N-oxid, Chinolin-N-oxid und 2,2'-Bipyridin-N-oxid, als Beispiele für Phosphinoxide werden Triphenylphosphinoxid, Trimethylphosphinoxid, Methylphenylphosphinoxid, Diethylphenylphosphinoxid und Trimorpholinophosphinoxid genannt.

Nachteile der in den Schriften (1) bis (3) beschriebenen Komplexe sind jedoch die vergleichsweise geringen Aktivitäten, Epoxid-Selektivitäten und Olefin-Umsätze bei Olefinepoxidierungen mit wässrigem H_2O_2 .

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Metallkomplex-Katalysatoren insbesondere für Olefinepoxidierungen mit wässrigem H_2O_2 bereitzustellen, welche sich außer durch eine einfache und wirtschaftliche Herstellungsweise auch durch eine hohe Wirksamkeit und Effizienz auszeichnen.

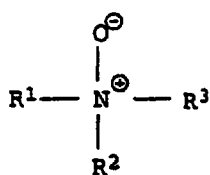
Demgemäß wurden Katalysatoren der allgemeinen Formel I

3

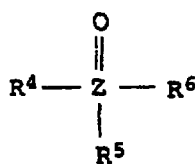


in der

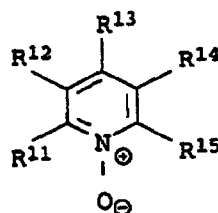
- M ein Metall aus der 4. bis 7. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente bezeichnet,
- L¹ einen Aminoxyd-Liganden der Formel II, einen Phosphanoxyd- oder Arsanoxyd-Liganden der Formel III, einen Pyridin-N-oxidoxyd-Liganden der Formel VII oder einen Pyridin-Liganden der Formel VIII



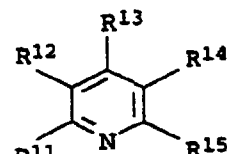
(II)



(III)



(VII)



(VIII)

bedeutet, in denen

R¹ bis R³ gleiche oder verschiedene C₁- bis C₃₀-Alkyl-, C₇- bis C₃₀-Aralkyl- oder C₆- bis C₃₀-Arylreste, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyanogruppen, Carbonsäure-estergruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkylreste substituierte Aminogruppen als funktionelle Gruppen enthalten können, bezeichnen, wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R³ wenigstens 11 C-Atome aufweisen muß und wobei die beiden anderen Reste miteinander zu einem Ring verknüpft sein können, und

R⁴ bis R⁶ gleiche oder verschiedene C₄- bis C₃₀-Alkyl-, C₇- bis C₃₀-Aralkyl- oder C₁₀- bis C₃₀-Arylreste, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyanogruppen, Carbonsäure-estergruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebenenfalls durch C₁- bis

C₄-Alkylreste substituierte Aminogruppen als funktionelle Gruppen enthalten können, bezeichnen, und

R¹¹ bis R¹⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene C₁- bis C₃₀-Alkyl-, C₇- bis C₃₀-Aralkyl- oder C₆- bis C₃₀-Arylreste oder C₇- bis C₃₀-Alkoxy-, C₇- bis C₃₀-Aralkoxy-, C₆- bis C₃₀-Aryloxy- oder Dihydrocarbylamino-Gruppen mit gleichen oder verschiedenen C₁- bis C₃₀-Alkyl-, C₇- bis C₃₀-Aralkyl- und/oder C₆- bis C₃₀-Arylresten als Hydrocarbylresten, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyanogruppen, Carbonsäureestergruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkylreste substituierte Aminogruppen als funktionelle Gruppen enthalten können, bezeichnen, wobei mindestens einer der Reste R¹¹ oder R¹⁵ Wasserstoff sein muß, die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹¹ bis R¹⁵ mindestens 8 betragen muß und die Reste R¹¹ bis R¹⁵ paarweise zu Ringen verknüpft sein können,

L² einen Hilfsliganden aus der Gruppe Oxo, Halogenide, Pseudohalogenide, Carboxylate, Phenolate, Alkoholate, Enolate, Ketone, Ether, Amine, Amide, Harnstoff, Harnstoffderivate und Wasser oder einen weiteren Liganden L¹ oder eine freie Koordinationsstelle bedeutet,

X für Oxo-Sauerstoff oder einen gegebenenfalls durch C₁- bis C₄-Alkyl substituierten Imido-Liganden steht,

Z für Phosphor oder Arsen steht,

m die Zahl 1 oder 2 bezeichnet und

n die Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet,

gefunden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren I unterscheiden sich von den aus dem Stand der Technik bekannten dadurch, daß sie in den Liganden L¹ längerkettige oder voluminösere Reste als bei den hier für beschriebenen Aminoxid- oder Phosphanoxid-Systemen enthalten. Bei den Aminoxid-Liganden II muß mindestens einer der drei Reste R¹ bis R³ wenigstens 11, vorzugsweise wenigstens 12, insbesondere wenigstens 14 C-Atome enthalten. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe. Bei den Phosphanoxid- bzw. Arsanoxid-Liganden III liegt die Untergrenze für die Größe von linearen oder verzweigten Alkylresten R⁴ bis R⁶

5

bei 4, vorzugsweise bei 6, insbesondere bei 8 C-Atomen, die Untergrenze für die Größe von Aralkylresten R^4 bis R^6 bei 7, vorzugsweise bei 9, insbesondere bei 12 C-Atomen, und die Untergrenze für die Größe von Arylresten R^4 bis R^6 bei 10, vorzugsweise bei 12, insbesondere bei 14 C-Atomen. Bei den Pyridin-N-oxid- und Pyridin-Liganden VII bzw. VIII muß die Summe der C-Atome der Kernsubstituenten mindestens 8, vorzugsweise mindestens 9, betragen; insbesondere steht einer der Reste R^{11} bis R^{15} für einen langkettigen linearen oder verzweigten Alkylrest mit mindestens 8, vor allem mindestens 9 C-Atomen.

Als Übergangsmetalle für die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe kommen insbesondere Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Rhenium in Betracht. Besonders bevorzugt werden Molybdän und Wolfram.

Typische Beispiele für Amin-N-oxid-Liganden II sind:

Dimethyl-n-undecylaminoxid,
Dimethyl-n-dodecylaminoxid,
Dimethyl-n-tetradecylaminoxid,
Dimethyl-n-hexadecylaminoxid,
Dimethyl-n-octadecylaminoxid,
Dimethyl-n-eicosylaminoxid,
Methyl-di(n-dodecyl)aminoxid,
Methyl-di(n-octadecyl)aminoxid,
Tri(n-dodecyl)aminoxid,
Tri(n-octadecyl)aminoxid,
Benzyl-di(n-dodecyl)aminoxid,
Diphenyl-n-octadecylaminoxid,
N-Undecylmorpholinoxid,
N-Dodecylpiperidinoxid,
Dimethyl-(6-phenylhexyl)aminoxid,
Dimethyl-bisphenylaminoxid und
Methyl-n-dodecyl-(6-phenylhexyl)aminoxid.

Typische Beispiele für Phosphanoxid(Phosphinoxid)- und Arsanoxid-Liganden III sind:

Tri-n-butylphosphan- und arsanoxid,
Tri-tert.-butylphosphan- und arsanoxid,
Tri-n-hexylphosphan- und arsanoxid,
Tri-n-octylphosphan- und arsanoxid,
Tri-(2-ethylhexyl)phosphan- und arsanoxid,
Tri-n-dodecylphosphan- und arsanoxid,
Tri-n-octadecylphosphan- und arsanoxid,
Di-n-butyl-n-octylphosphan- und arsanoxid,

6

n-Butyl-di-n-octylphosphan- und arsanoxid,
Tribenzylphosphan- und arsanoxid,
Benzyl-di-n-octylphosphan- und arsanoxid,
Naphthyl-di-n-octylphosphan- und arsanoxid und
Di-n-butyl-naphthylphosphan- und arsanoxid.

Typische Beispiele für Pyridin-N-oxid- und Pyridin-Liganden VII bzw. VIII sind:

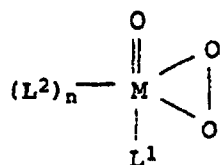
4-(1-Octyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-[1-(2 Ethylhexyl)]pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(1-Nonyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(5-Nonyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(1-Decyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(1-Dodecyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(n-Octoxy)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(2-Ethylhexoxy)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(n-Nonoxy)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
4-(Di-n-octylamino)pyridin und das entsprechende N-Oxid und
4-(Di-2-ethylhexylamino)pyridin und das entsprechende N-Oxid.

Treten bei den Resten R^1 bis R^6 und R^{11} bis R^{15} zusätzliche Ether-sauerstoffatome auf, dann leiten sich solche Reste insbesondere von entsprechenden Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid- oder von Tetrahydrofuran-Reaktionsprodukten ab.

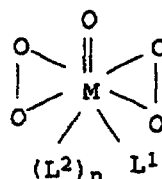
Alkoxy-Substituenten und Carbonsäurester-Substituenten bei R^1 bis R^6 und R^{11} bis R^{15} tragen vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkylreste, insbesondere Methyl oder Ethyl. Halogenatome bedeuten bei R^1 bis R^6 und R^{11} bis R^{15} vor allem Chlor oder Brom. Die Anzahl der aufgezählten funktionellen Gruppen für R^1 bis R^6 und R^{11} bis R^{15} liegt, wenn solche vorhanden sind, üblicherweise bei 1 bis 3, bei Ether-sauerstoffatomen je nach Kettenlänge bei 1 bis 14.

Die als Gruppe angegebenen Hilfsliganden L^2 sind die üblicherweise verwenden und daher dem Fachmann geläufig.

Bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren sind solche der allgemeinen Formel I oder Ib



(Ia)



(Ib)

in denen L^2 Wasser bezeichnet und die Variablen M , L^1 und n die oben genannten Bedeutungen haben.

Die Zahl n der Liganden L^2 bedeutet im Falle von $\text{M} = \text{Chrom}$, Molybdän oder Wolfram vorzugsweise 1.

Eine bevorzugte Ausführungsform stellen erfindungsgemäße Katalysatoren I bzw. Ia oder Ib dar, bei denen L^1 einen Aminoxid-Liganden II bedeutet, welcher als Reste R^1 bis R^3 C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen trägt, wobei mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 eine C_{12} - bis C_{20} -Alkylgruppe bezeichnen muß und wobei die beiden anderen Reste miteinander zu einem gesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der noch weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff enthalten kann, verknüpft sein können.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform stellen erfindungsgemäße Katalysatoren I bzw. Ia oder Ib dar, bei der L^1 einen Phosphanoxid- oder Arsanoxid-Liganden III bedeutet, welcher als Reste R^4 bis R^6 C_4 - bis C_{20} -Alkylgruppen trägt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe I werden in vorteilhafter Weise dadurch erhalten, daß man diese katalytisch wirksamen Komplexe aus einem anderen Komplex des Metalls M und Wasserstoffperoxid herstellt.

Üblicherweise erzeugt man die Komplexe I durch Austausch der Liganden L in den bereits oben erwähnten peroxogruppenhaltigen Übergangsmetall-Komplexverbindungen $\text{MX}(\text{O}_2)_m(\text{L}^2)_{n+1}$, wobei M , X , m und n die genannten Bedeutungen haben und L insbesondere für H_2O , DMF oder HMPTA steht, gegen Aminoxide II oder Phosphanoxide III. Diese Komplex-Vorstufen selbst lassen sich meist sehr einfach aus preiswerten Edukten (Metalloxid, H_2O_2 und Ligand bzw. Ligandvorstufe) herstellen.

Zweckmäßigerweise werden die Katalysatoren I in situ entweder durch Auflösen von Metalloxiden in einem Überschuß an wäbrigem H_2O_2 oder aus leicht zugänglichen Vorstufen wie $\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ ($\text{dme} = \text{Dimethoxyethan}$) hergestellt und zur Aktivierung mit der notwendigen Menge an Aminoxid II, Phosphan- oder Arsanoxid III,

Pyridin-N-oxid VII oder Pyridin VIII versetzt. Statt der Amin-N-oxide oder Phosphan- bzw. Arsanoxide können auch direkt die entsprechenden Amine oder Phosphane bzw. Arsane zugesetzt werden, da sie in situ von H_2O_2 zu den gewünschten Amin-N-oxiden bzw. Phosphanoxiden oxidiert werden. Die Katalysatoren können in situ erzeugt oder auch unabhängig dargestellt, isoliert und charakterisiert werden.

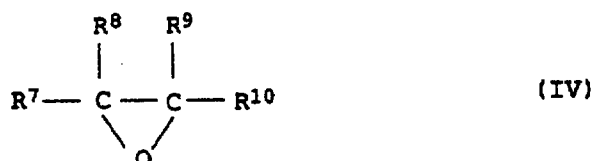
Als Vorstufen für die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe I eignen sich auch Komplexe der Formel VI



in der Y für Halogenid, z.B. Chlor, oder Pseudohalogenid, z.B. Rhodanid, steht und die Variablen M, X, L^1 , L^2 und n die oben genannten Bedeutungen haben. Die Komplexe VI wandeln sich bei Einwirkung von H_2O_2 leicht in die Komplexe I um.

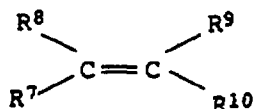
Die erfindungsgemäßen Katalysatoren I eignen sich in hervorragender Weise zur katalytischen Aktivierung von Oxidationsreaktionen, insbesondere zur Epoxidierung von Olefinen, vor allem mit wäßrigem Wasserstoffperoxid als Epoxidierungsmittel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden der allgemeinen Formel IV



in der R^7 bis R^{10} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Heteroalkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste, wobei die Reste R^7 bis R^{10} auch miteinander zu Ringen verknüpft sein können, oder Substituenten auf Basis von Elementen aus der 4. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeuten, aus Olefinen der allgemeinen Formel V

9



(V)

mit wäßrigem Wasserstoffperoxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Epoxidierung der Olefine V in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren I durchführt.

Die einsetzbaren Olefine unterliegen keiner Beschränkung bezüglich Art und Anzahl von Substituenten. Typische Beispiele für Olefine, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden können, sind Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, 1-Penten, 2-Penten, Isopren, Cyclopenten, 1-Hexen, Cyclohexen, C₈- bis C₂₄- α -Monoolefine, Styrol, Inden, Norbornen, Cyclopentadien, Dicyclopentadien sowie Alkenoligomere mit reaktiven Doppelbindungen wie Polypropen und Polyisobuten.

Die Olefine V können auch Substituenten an der olefinischen Doppelbindung auf Basis von Elementen der 4. bis 7. Hauptgruppe tragen, Beispiele hierfür sind Vinylsilicone, Vinylamine, Vinylphosphane, Vinylether, Vinylsulfide und halogenierte Alkene wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Trichlorethylen.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Epoxidierung wird normalerweise der Katalysator I vorgelegt und die benötigte Menge an wäßrigem H₂O₂ und Olefin, gegebenenfalls gelöst in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, zugegeben. Der Konzentrationsbereich des wäßrigen H₂O₂ kann bei 2 und 70 Gew.-%, insbesondere bei 5 bis 50 Gew.-% liegen. Als inerte organische Lösungsmittel eignen sich z.B. Chloroform, Dichlormethan, Ether, Carbonsäureester oder Aromaten. Hierbei entsteht meist ein zweiphasiges Reaktionsgemisch. Bei Verwendung von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie Methanol, Aceton, Dimethoxyethan oder Dioxan kann die Reaktion auch homogen durchgeführt werden.

Die Reaktionsbedingungen der erfindungsgemäßen Epoxidierung sind sehr mild, was einen Vorteil wegen der hohen Reaktivität der gebildeten Epoxide bedeutet. Typischerweise wird die Reaktion bei -20 bis 160°C, insbesondere bei 20 bis 100°C, vor allem bei 50 bis 80°C, durchgeführt, also in einem Temperaturbereich, der ebenso für die Abführung der Reaktionswärme günstig ist. Erhöhter Druck ist nur im Falle von leichtflüchtigen Olefinen wie z.B. Propen oder Buten notwendig, normalerweise wird die Reaktion bei Atmosphärendruck durchgeführt.

10

Durch Einsatz der Liganden II, III, VII oder VIII mit lipophilen Substituenten in Form von langkettigen oder voluminösen Resten erhält man in der Regel grenzflächenaktive Katalysatoren, so daß die Epoxidierung auch in vorteilhafter Weise in einem zweiphasigen System, d.h. in zwei miteinander nicht vollständig mischbaren flüssigen Phasen erfolgen kann. Diese Verfahrensweise hat zum einen den Vorteil, daß auch lipophile, wasserunlösliche Olefine oxidiert werden können, und zum anderen, daß die gebildeten Epoxide in der organischen Phase verbleiben und somit die Bildung unerwünschter Nebenprodukte unterdrückt wird. Außerdem wird die Produktabtrennung durch die zweiphasige Verfahrensweise erleichtert.

In einer bevorzugten Ausführungsform epoxidiert man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen zu Propylenoxid, insbesondere im zweiphasigen System.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform epoxidiert man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 1,3-Butadien zu Vinyloxiran, insbesondere im zweiphasigen System.

Mit den erfindungsgemäßen hochaktiven Katalysatoren I erhält man in einfacher und wirtschaftlicher Verfahrensweise unter milden und schonenden Bedingungen aus Olefinen mittels wäbrigem Wasserstoffperoxid Epoxide mit hohen Selektivitäten und hohen Umsatzraten.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung der Katalysator-Stammlösungen

a) Herstellung einer wäßrigen Stammlösung von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$

In 24,0 g (212 mmol) 30 gew.-%iger H_2O_2 -Lösung wurden unter kräftigem Rühren 6,00 g (41,7 mmol) $[\text{MoO}_3]$ suspendiert. Die farblose Suspension wurde 4 h bei 40°C gerührt, wobei sich eine klare, hellgelbe Lösung bildet, die bei 4°C aufbewahrt wurde. - Gehalt $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$: 1,39 mmol/g.

a) Herstellung einer wäßrigen Stammlösung von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$

In 24,0 g (212 mmol) 30 gew.-%iger H_2O_2 -Lösung wurden unter kräftigem Rühren 8,00 g (32,0 mmol) $[\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ suspendiert. Die gelbe Suspension wurde 6 h bei 40°C gerührt, wobei sich eine milchig trübe Lösung bildete. Nach Abtrennung des unlöslichen

11

Rückstands (25 mg) durch Zentrifugieren wurde die klare, farblose Lösung bei 4°C aufbewahrt. - Gehalt $[W(O)(O_2)(H_2O)_2]$: 1,01 mmol/g.

Beispiel 2:

Darstellung der Katalysatoren $[M(O)(O_2)_2L^1]$ a) Darstellung von $[Mo(O)(O_2)_2\{OP(n-Oct)_3\}]$

Zu 1,86 g (2,58 mmol) Mo-Stammlösung (Beispiel 1a) wurden zunächst 4 ml Tetrahydrofuran (THF) zugegeben. Unter Rühren wurden bei 25°C 500 mg (1,29 mmol) Tri-n-octylphosphanoxid $[OP(n-Oct)_3]$ zugegeben. Nach 2 h kräftigem Rühren wurde die gelbe Lösung im Vakuum auf ca. 3 ml eingeeengt, wobei sich ein gelbes Öl abschied. Die Reaktionsmischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 mal je 5 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum vollständig eingedampft. Der hellgelbe, wachsartige Rückstand wurde mit Wasser (2 mal mit je 2 ml) gewaschen und 6 h bei 25°C/10⁻⁵ mbar getrocknet.

Ausbeute: 675 mg (93 %) hellgelbes Wachs

DTA: 81°C (exotherme Zersetzung)

CHN-Analyse: $C_{24}H_{51}PO_6Mo$ (562,6) ber. C 51,24 H 9,14
gef. C 51,68 H 9,45

b) Darstellung von $[W(O)(O_2)_2\{OP(n-Oct)_3\}]$

Zu 6,00 g (6,06 mmol) W-Stammlösung (Beispiel 1b) wurden zunächst 12 ml THF zugegeben. Unter Rühren wurden bei 25°C zur Lösung 1,50 g (3,87 mmol) $[OP(n-Oct)_3]$ gegeben. Nach 4 h kräftigem Rühren wurde die farblose Lösung im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt, wobei sich ein farbloses Öl abschied. Die Reaktionsmischung wurde mit CH_2Cl_2 (3 mal je 10 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum vollständig eingedampft. Der farblose, ölige Rückstand wurde mit Wasser (3 mal mit je 15 ml) gewaschen und 6 h bei 25°C/10⁻⁵ mbar getrocknet.

Ausbeute: 2,40 g (95 %) farbloses Öl

DTA: 98°C (exotherme Zersetzung)

CHN-Analyse: $C_{24}H_{51}PO_6W$ (650,0) ber. C 44,35 H 7,91
gef. C 45,14 H 8,53

12

c) Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\{\text{ONMe}_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})\}]$

Zu 5,00 g (6,95 mmol) Mo-Stammlösung (Beispiel 1a) wurden bei 25°C unter Rühren 6,00 g (5,74 mmol) Dimethyl-n-octadecylaminoxid $[\text{ONMe}_2(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})]$ (30 Gew.-% in Wasser) gegeben, wobei sich spontan ein blaßgelber Niederschlag bildete. Nach 2 h kräftigem Rühren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser (3 mal mit je 50 ml) gewaschen und im Vakuum 6 h bei 25°C/10⁻⁵ mbar getrocknet.

Ausbeute: 2,00 g (71 %) blaßgelbe, amorphe Festsubstanz

DTA: 78°C (exotherme Zersetzung)

CHN-Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{MoNO}_6$ (489,5) ber. C 49,07 H 8,85 N 2,86
gef. C 49,07 H 8,88 N 2,82

d) Darstellung von $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2\{\text{ON}(\text{dodec})_3\}]$

Zu 2,00 g (2,87 mmol) Mo-Stammlösung (Beispiel 1a) wurden bei 25°C unter Rühren 1,20 g (2,23 mmol) Tri-n-dodecylaminoxid $[\text{ON}(\text{dodec})_3]$ gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach 5 h kräftigem Rühren bei 25°C wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser (3 mal mit je 5 ml) gewaschen und im Vakuum vollständig eingedampft. Der blaßgelbe, amorphe Rückstand wurde 6 h bei 25°C/10⁻⁵ mbar getrocknet.

Ausbeute: 2,81 g (95 %) blaßgelbe, amorphe Festsubstanz

DTA: 75°C (exotherme Zersetzung)

CHN-Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{75}\text{MoNO}_6$ (713,9) ber. C 60,57 H 10,59 N 1,96
gef. C 60,62 H 10,72 N 1,95

d) Darstellung von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2\{\text{ON}(\text{dodec})_3\}]$

Zu 3,00 g (3,03 mmol) W-Stammlösung (Beispiel 1b) wurden bei 25°C unter Rühren 1,30 g (2,42 mmol) $[\text{ON}(\text{dodec})_3]$ gelöst in 5 ml CH_2CH_2 gegeben. Nach 5 h kräftigem Rühren bei 25°C wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser (3 mal mit je 5 ml) gewaschen und im Vakuum vollständig eingedampft. Der farblose, klebrige Rückstand wurde 6 h bei 25°C/10⁻⁵ mbar getrocknet.

Ausbeute: 1,84 g (95 %) farbloses, klebriges Wachs

DTA: 68°C (exotherme Zersetzung)

CHN-Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{75}\text{WNO}_6$ (801,8) ber. C 53,93 H 9,43 N 1,75
gef. C 53,88 H 9,29 N 1,67

Beispiel 3

Katalytische Oxidation von Cycloocten und 1-Octen durch 30 Gew.-% H_2O_2 mit in situ erzeugten Katalysatoren des Typs $\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}^1(\text{H}_2\text{O})$

Zu einem aliquoten Teil ($0,36 \text{ mmol} \approx 4 \text{ Mol-\%}$) der in Beispiel 1 beschriebenen Katalysator-Stammlösung wurden bei 25°C 36 mmol 30 Gew.-% H_2O_2 und 9 mmol Olefin zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit $0,36 \text{ mmol}$ an Phosphanoxid- bzw. Amin-N-Oxid-Ligand gelöst in 4 ml CHCl_3 versetzt und 24 h bei 60°C gerührt. Die Bestimmung von Olefin-Umsatz und Epoxid-Selektivität erfolgte durch Gaschromatographie.

Die Ergebnisse der Versuche sind zusammengefaßt in Tabelle 1 dargestellt.

Die gleichen Ergebnisse erhält man im Prinzip auch mit den analogen unter Beispiel 2 beschriebenen unabhängig dargestellten Katalysatoren (jeweils mit $0,36 \text{ mmol}$ gelöst in 4 ml CHCl_3).

Beispiele 4 und 5

Epoxidation mit $\text{L}^1 = \text{Tri}(\text{n-dodecyl})\text{-arsanoxid}$

In einem Glasautoklav legte man 1-Octen (500 mg , $4,45 \text{ mmol}$), MO_3 ($0,17 \text{ mmol}$, $4,0 \text{ mol\%}$ bzgl. 1-Octen, als $0,5 \text{ M}$ Lösung in 30 gew.-%igem H_2O_2) und Tri-(n-dodecyl)-arsanoxid ($0,17 \text{ mmol}$ in 3 ml Chloroform gelöst) vor. Danach gab man H_2O_2 ($17,8 \text{ mmol}$, als 30 gew.-%ige wäßrige Lösung) hinzu und rührte bei 60°C . Octenepoxid war das einzige nachgewiesene Produkt. Die Octenoxidausbeuten bei verschiedenen Reaktionszeiten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Ausbeute A an Octenoxid (%)				
Beispiel	MO_3	A nach $t = 4 \text{ h}$	A nach $t = 24 \text{ h}$	A nach $t = 48 \text{ h}$
4	MoO_3	26	71	90
5	WO_3	37	42	40

Beispiele 6 und 7

Epoxidation mit $L^1 = 4\text{-(5-Nonyl)-pyridin}$

In einem Glasautoklav legte man 1-Octen (500 mg, 4,45 mmol), MO_3 (0,17 mmol, 4,0 mol% bzgl. 1-Octen, als 0,5 M Lösung in 30 gew.-%igem H_2O_2) und 4-(5-Nonyl)-pyridin (0,17 mmol in 3 ml Chloroform gelöst) vor. Danach gab man H_2O_2 (17,8 mmol, als 30 gew.-%ige wäßrige Lösung) hinzu und rührte bei 60°C. Octenepoxid war das einzige nachgewiesene Produkt. Die Octenoxidausbeuten bei verschiedenen Reaktionszeiten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Ausbeute A an Octenoxid (%)			
Beispiel	MO_3	A nach t = 4 h	A nach t = 24 h
6	MoO_3	7	23
7	WO_3	7	11

Beispiele 8 und 9

Epoxidation mit $L^1 = 4\text{-(5-Nonyl)-pyridin-N-oxid}$

In einem Glasautoklav legte man 1-Octen (500 mg, 4,45 mmol), MO_3 (0,17 mmol, 4,0 mol% bzgl. 1-Octen, als 0,5 M Lösung in 30 gew.-%igem H_2O_2) und 4-(5-Nonyl)-pyridin-N-oxid (0,17 mmol in 3 ml Chloroform gelöst) vor. Danach gab man H_2O_2 (17,8 mmol, als 30 gew.-%ige wäßrige Lösung) hinzu und rührte bei 60°C. Octenepoxid war das einzige nachgewiesene Produkt. Die Octenoxidausbeuten bei verschiedenen Reaktionszeiten sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Ausbeute A an Octenoxid (%)			
Beispiel	MO_3	A nach t = 4 h	A nach t = 24 h
8	MoO_3	7	12
9	WO_3	3	6

Beispiele 10 und 11

Epoxidation mit $L^1 = 4\text{-(Diocetylamo)-pyridin}$

In einem Glasautoklav legte man 1-Octen (500 mg, 4,45 mmol), MO_3 (0,17 mmol, 4,0 mol% bzgl. 1-Octen, als 0,5 M Lösung in 30 gew.-%igem H_2O_2) und 4-(Diocetylamo)-pyridin (0,17 mmol in

15

3 ml Chloroform gelöst) vor. Danach gab man H_2O_2 (17,8 mmol, als 30 gew.-%ige wäßrige Lösung) hinzu und rührte bei 60°C. Octenepoxid war das einzige nachgewiesene Produkt. Die Octenoxidausbeuten bei verschiedenen Reaktionszeiten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Ausbeute A an Octenoxid (%)				
Beispiel	MO_3	A nach t = 4 h	A nach t = 24 h	A nach t = 48 h
10	MoO_3	24	32	37
11	WO_3	11	16	16

Tabelle 1

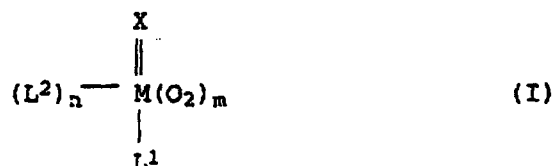
Olefin	Katalysator	Ligand L ¹	Olefin-Umsatz (Mol-%)	Epoxid-Selektivität (Mol-%)	Bemerkungen
Cycloocten	MoO(O ₂) ₂ L ¹ (H ₂ O)	H ₂ O	2		zum Vergleich
		OP(NMe ₂) ₃	30		zum Vergleich
		OP(t-Bu) ₃	85	>98	
		OP(n-C ₈ H ₁₇) ₃	100	>98	nach 20 h
		ONMe ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)	100	>98	nach 3 h
		ON(n-C ₁₂ H ₂₅) ₃	100	95	nach 2 h
	WO(O ₂) ₂ L ¹ (H ₂ O)	OP(n-C ₈ H ₁₇) ₃	36	>98	
		ONMe ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)	98	>98	
1-Octen	MoO(O ₂) ₂ L ¹ (H ₂ O)	OP(n-C ₈ H ₁₇) ₃	46	97	15 Äqui-valente L ¹
		ONMe ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)	63	>98	
		ON(n-C ₁₂ H ₂₅) ₃	91	>98	

Patentansprüche

1. Katalysatoren der allgemeinen Formel I

5

10

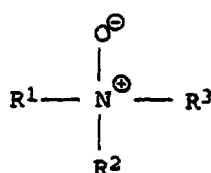


in der

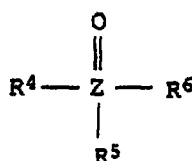
15 M ein Metall aus der 4. bis 7. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente bezeichnet,

20 L¹ einen Aminoxid-Liganden der Formel II, einen Phosphanoxid- oder Arsanoxid-Liganden der Formel III, einen Pyridin-N-oxid-Liganden der Formel VII oder einen Pyridin-Liganden der Formel VIII

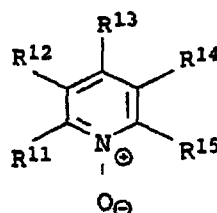
25



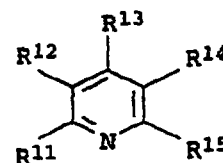
(II)



(III)



(VII)



(VIII)

30

bedeutet, in denen

35

40

45

R¹ bis R³ gleiche oder verschiedene C₁- bis C₃₀-Alkyl-, C₇- bis C₃₀-Aralkyl- oder C₆- bis C₃₀-Arylreste, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyano-
gruppen, Carbonsäureestergruppen, Sulfogruppen, Phosphon-
säuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebe-
nenfalls durch C₁- bis C₄-Alkylreste substituierte Amino-
gruppen als funktionelle Gruppen enthalten können, be-
zeichnen, wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R³ we-
nigstens 11 C-Atome aufweisen muß und wobei die beiden
anderen Reste miteinander zu einem Ring verknüpft sein
können, und



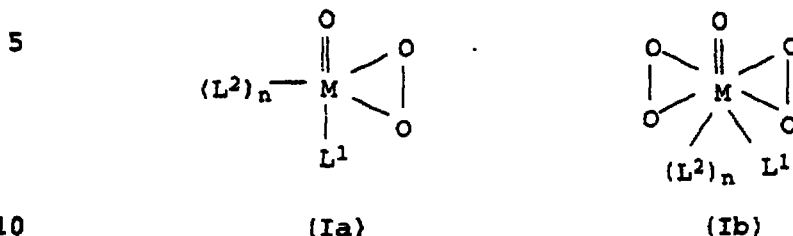
18

- R^4 bis R^5 gleiche oder verschiedene C_4 - bis C_{30} -Alkyl-, C_7 - bis C_{30} -Aralkyl- oder C_{10} - bis C_{30} -Arylreste, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome, Carbonylgruppen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyano-
 5 gruppen, Carbonsäureestergruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituierte Amino-
 gruppen als funktionelle Gruppen enthalten können, be-
 zeichnen, und
- 10 und R^{11} bis R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene C_1 - bis C_{30} -Alkyl-, C_7 - bis C_{30} -Aralkyl- oder C_6 - bis C_{30} -Arylreste oder C_1 - bis C_{30} -Alkoxy-, C_7 - bis C_{30} -Aralkoxy-, C_6 - bis C_{30} -Aryloxy-
 15 oder Dihydrocarbylamino-Gruppen mit gleichen oder verschiedenen C_1 - bis C_{30} -Alkyl-, C_7 - bis C_{30} -Aralkyl- und/oder C_6 - bis C_{30} -Arylresten als Hydrocarbylresten, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome, Carbonylgruppen, Hydro-
 xylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyanogruppen,
 20 Carbonsäureestergruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituierte Amino-
 gruppen als funktionelle Gruppen enthalten können, be-
 zeichnen, wobei mindestens einer der Reste R^{11} oder R^{15}
 25 Wasserstoff sein muß, die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^{11} bis R^{15} mindestens 8 betragen muß und die Reste R^{11} bis R^{15} paarweise zu Ringen verknüpft sein können,
- 30 L^2 einen Hilfsliganden aus der Gruppe Oxo, Halogenide, Pseudohalogenide, Carboxylate, Phenolate, Alkoholate, Enolate, Ketone, Ether, Amine, Amide, Harnstoff, Harnstoffderivate und Wasser oder einen weiteren Liganden L^1 oder eine freie Koordinationsstelle bedeutet,
- 35 X für Oxo-Sauerstoff oder einen gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkyl substituierten Imido-Liganden steht,
- Z für Phosphor oder Arsen steht,
- 40 m die Zahl 1 oder 2 bezeichnet und
- n die Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet.
- 45 2. Katalysatoren I nach Anspruch 1, bei denen M Molybdän oder Wolfram bezeichnet.



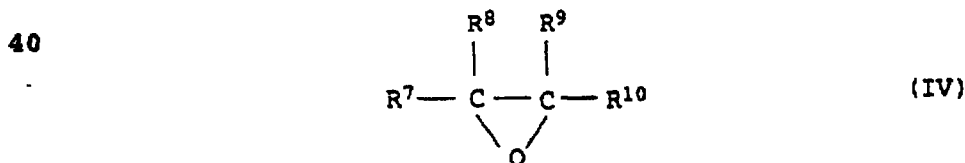
19

3. Katalysator der allgemeinen Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1 oder 2



in denen L^2 Wasser bezeichnet und die Variablen M, L^1 und n die oben genannten Bedeutungen haben.

- 15 4. Katalysatoren I nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen L^1 einen Aminoxid-Liganden II bedeutet, welcher als Reste R^1 bis R^3 C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen trägt, wobei mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 eine C_{12} - bis C_{20} -Alkylgruppe bezeichnen muß und wobei die beiden anderen Reste miteinander zu einem gesättigten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, der noch weitere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff enthalten kann, verknüpft sein können.
- 20
5. Katalysatoren I nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen L^1 einen Phosphanoxid- oder Arsanoxid-Liganden III bedeutet, welcher als Reste R^4 bis R^6 C_4 - bis C_{20} -Alkylgruppen trägt.
- 25
6. Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die katalytisch aktiven Komplexe der allgemeinen Formel I aus einem anderen Komplex des Metalls M und Wasserstoffperoxid herstellt.
- 30
7. Verwendung der Katalysatoren I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Epoxidierung von Olefinen.
- 35
8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden der allgemeinen Formel IV

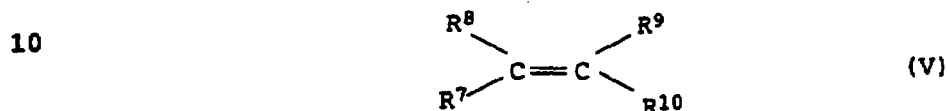


45



20

in der R⁷ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff
oder gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Heteroalkyl-,
Cycloalkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste, wobei die Reste R⁷ bis R¹⁰
5 auch miteinander zu Ringen verknüpft sein können, oder Substituenten auf Basis von Elementen aus der 4.
bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeuten,
aus Olefinen der allgemeinen Formel V



15 mit wäßrigem Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Epoxidierung der Olefine V in Gegenwart der
Katalysatoren I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durchführt.

9. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden IV nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxidierung der
20 Olefine V mit wäßrigem Wasserstoffperoxid in zwei miteinander
nicht vollständig mischbaren flüssigen Phasen durchführt.

10. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propen nach
Anspruch 8 oder 9.

25 11. Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiran aus 1,3-Butadien
nach Anspruch 8 oder 9.

30

35

40

45

