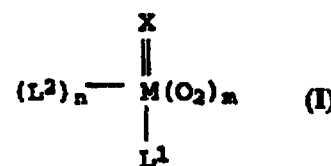


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 31/16, 31/18, 31/22, C07D 301/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: ✓ WO 97/10054 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. März 1997 (20.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03888 ✓ (22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1996 (04.09.96) ✓ (30) Prioritätsdaten: 195 33 331.4 11. September 1995 (11.09.95) ✓ 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): SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Maxstrasse 65, D-67059 Ludwigshafen (DE). SUNDERMEYER, Jörg [DE/DE]; Ölspielstrasse 47, D-97286 Sommerhausen (DE). WAHL, Günter [DE/DE]; Am Schwarzenberg 37, D-97078 Würzburg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, 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. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PEROXO GROUP-CONTAINING METAL COMPLEXES WITH AMINE OXIDE, PHOSPHANE OXIDE, ARSANE OXIDE, PYRIDIN-N-OXIDE OR PYRIDINE LIGANDS AS EPOXIDATION CATALYSTS (54) Bezeichnung: PEROXOGRUPPENHALTIGE METALLKOMPLEXE MIT AMINOXID-, PHOSPHANOXID-, ARSANOXID-, PYRIDIN-N-OXID- ODER PYRIDIN-LIGANDEN ALS EPOXIDIERUNGSKATALYSATOREN (57) Abstract Catalysts for epoxidizing olefins have the formula (I), in which M stands for a metal of the 4th to 7th secondary group of the periodic table of elements; L¹ stands for an amine oxide, phosphane oxide, arsane oxide, pyridin-N-oxide or pyridine ligand having the formulas (II), (III), (VII) or (VIII); L² stands for a usual auxiliary ligand or another ligand L¹ or a free co-ordination site; X stands for oxo-oxygen or imido ligands; m equals 1 or 2; and n equals 1, 2 or 3. (57) Zusammenfassung Katalysatoren der Formel (I) zur Epoxidierung von Olefinen, in der M ein Metall aus der 4. bis 7. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente bezeichnet; L¹ einen Aminoxid-, Phosphanoxid-, Arsanoxid-, Pyridin-N-oxid- oder Pyridin-Liganden der Formel (II), (III), (VII) bzw. (VIII); L² einen üblichen Hilfsliganden oder einen weiteren Liganden L¹ oder eine freie Koordinationsstelle bedeutet; X für Oxo-Sauerstoff oder Imido-Liganden steht; m die Zahl 1 oder 2 bezeichnet und n die Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet.		



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

2

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 MO_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 Phosphorsäuretriamid- 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.

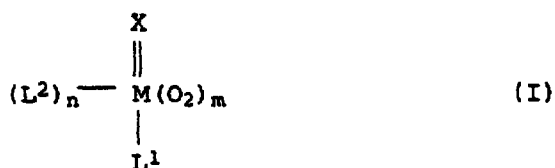
Aus der EP-A 097 551 (3) ist die Verwendung von Vanadium-, Niob- oder Tantalkomplexen der Formel $MO(O_2)_2L_2$ mit Phosphorsäureamid- und auch Aminoxid- oder Phosphinoxid-Liganden als Epoxidierungskatalysatoren für Olefine bekannt. Als Beispiele für Aminoxide werden Trimethylamin-N-oxid, N-Methylmorpholin-N-oxid, 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, Methyldiphenylphosphinoxid, Diethylphenylphosphinoxid und Trimorpholinphosphinoxid 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.

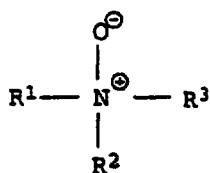
Demgemäß wurden Katalysatoren der allgemeinen Formel I

3

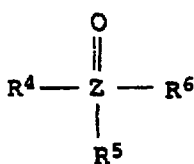


in der

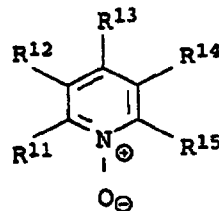
- M ein Metall aus der 4. bis 7. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente bezeichnet,
- L¹ einen Aminoxid-Liganden der Formel II, einen Phosphanoxid- oder Arsanoxid-Liganden der Formel III, einen Pyridin-N-oxid-Liganden der Formel VII oder einen Pyridin-Liganden der Formel VIII



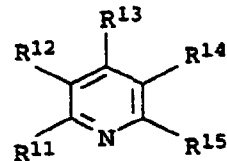
(II)



(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 hierfür 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:

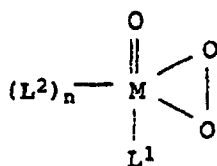
- 4-(1-Octyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
- 4-[1-(2-Ethylhexyl)]pyridin und das entsprechende N-Oxid,
- 4-(1-Nonyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
- 4-(5-Nonyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
- 4-(1-Decyl)pyridin und das entsprechende N-Oxid,
- 4-(1-Dodecyl)pyridin und das entsprechende 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.

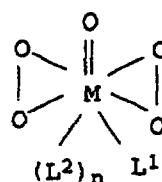
Alkoxy-Substituenten und Carbonsäurester-Substituenten bei R^1 bis R^6 und R^{11} bis R^{15} tragen vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkylreste, insbesondere Methyl oder Ethyl. Halogenatome bedeuten bei R^1 bis R^6 und R^{11} bis R^{15} vor allem Chlor oder Brom. Die Anzahl der aufgezählten funktionellen 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 M = 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 wäßrigem H_2O_2 oder aus leicht zugänglichen Vorstufen wie $\text{MO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ (dme = 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.

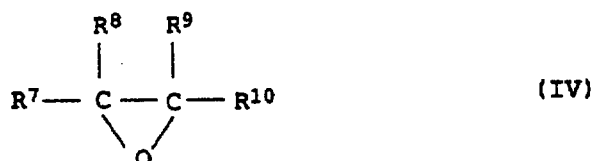
Als Vorstufen für die erfindungsgemäßen Katalysatorkomplexe I eignen sich auch Komplexe der Formel VI



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.

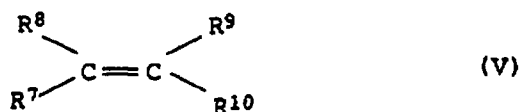
Die erfindungsgemäßen Katalysatoren I eignen sich in hervorragender Weise zur katalytischen Aktivierung von Oxidationsreaktionen, insbesondere zur Epoxidierung von Olefinen, vor allem mit wäßrigem Wasserstoffperoxid als Epoxidierungsmitteln.

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



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 -Monocolefine, 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 wäßrigem 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

14

Beispiele 6 und 7

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

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

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 $L^1 = 4-(\text{Diöctylamino})\text{-pyridin}$

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-(Diöctylamino)-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

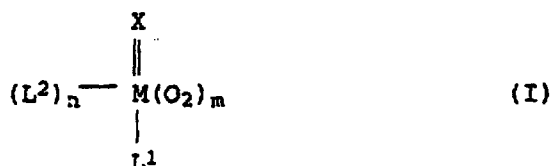
Olefin	Katalysator	Ligand L ¹	Olefin-Umsatz (Mol-%)	Epoxid-Selektivität (Mol-%)	Bemerkungen
Cycloocten	MoO(O ₂) ₂ L ¹ (H ₂ O)	H ₂ O	2		zum Vergleich
		OP(NMe ₂) ₃	30		zum Vergleich
		OP(t-Bu) ₃	85	>98	
		OP(n-C ₈ H ₁₇) ₃	100	>98	nach 20 h
		ONMe ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)	100	>98	nach 3 h
		ON(n-C ₁₂ H ₂₅) ₃	100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

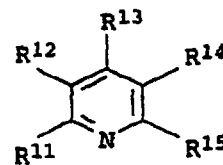
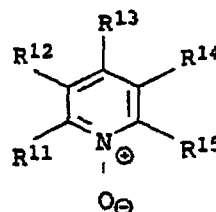
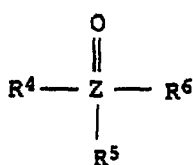
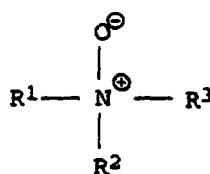


in der

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

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



30

(II)

(III)

(VII)

(VIII)

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

5 R^4 bis R^6 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-

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- 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, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen, Carboxylgruppen, Cyanogruppen, Carbonsäureestergruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen, Nitrogruppen, Halogenatome und/oder gegebenenfalls durch C_1 - bis C_4 -Alkylreste substituierte Amino-

20

25

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

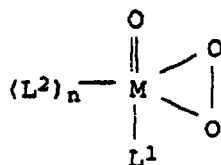
n die Zahl 1, 2 oder 3 bedeutet.

45 2. Katalysatoren I nach Anspruch 1, bei denen M Molybdän oder Wolfram bezeichnet.



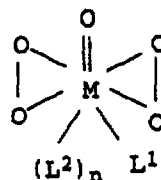
3. Katalysator der allgemeinen Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1 oder 2

5



10

(Ia)

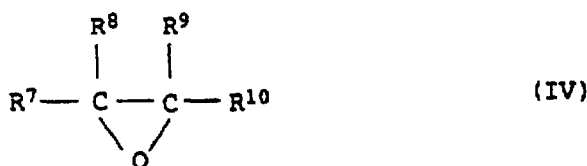


(Ib)

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

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.
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.
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.
7. Verwendung der Katalysatoren I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Epoxidierung von Olefinen.
8. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden der allgemeinen Formel IV

40

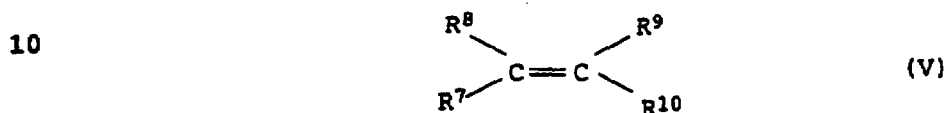


45



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 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



Peroxo-containing metal complexes having amine oxide, phosphine oxide, arsine oxide, pyridine N-oxide or pyridine ligands as epoxidation catalysts

5

The present invention relates to novel catalysts in the form of peroxo-containing metal complexes having amine oxide, phosphine oxide, arsine oxide, pyridine N-oxide or pyridine ligands, which catalysts are suitable for the epoxidation of olefins using
10 aqueous hydrogen peroxide. Furthermore, the invention relates to a process for preparing these catalysts and a corresponding epoxidation process.

The epoxidation of olefins using aqueous hydrogen peroxide (H_2O_2)
15 is only successful in the presence of organic or inorganic activators or catalysts. The transfer of the oxygen atom from H_2O_2 to the substrate can occur in a stoichiometric or catalytic reaction. However, in the case of the use of hydrogen peroxide, the disadvantage of the necessity of an activator or catalyst is more
20 than compensated for by the ecological potential of hydrogen peroxide. In contrast to other oxidates, oxidation using H_2O_2 gives only water as by-product. A further advantage is the high active oxygen content of hydrogen peroxide which, at 47%, is far above that of all other customary oxidates (except for O_2).

25

Hydrogen peroxide has hitherto been used industrially mainly as an unselective oxidizing agent, for example for the bleaching of paper, textiles and cellulose or in wastewater treatment. A significant proportion of the world production of H_2O_2 goes into the
30 manufacture of inorganic peroxo compounds for detergents. Only about 10% are used for the preparation of organic chemicals such as percarboxylic acids or N-oxides, which is attributed not least to the lack of suitable selective activators or catalysts.

35 One of the most common methods for the stoichiometric activation of hydrogen peroxide is the reaction with carboxylic acids to give percarboxylic acids which can epoxidize a variety of olefins. However, a problem here is the acid-sensitivity of many epoxides, particularly in aqueous medium, and also the liability
40 of the percarboxylic acids which leads to losses in yield.

Peroxo-containing transition metal complexes such as $MO(O_2)_2L_2$ ($M = Mo$ or W , $L = H_2O$, DMF (dimethylformamide) or HMPA (hexamethylphosphoramide)), which can easily be prepared from H_2O_2 and the
45 corresponding metal oxide MO_3 are also able to epoxidize olefins, which corresponds to a stoichiometric activation of H_2O_2 . Com-

pounds of this specific type have the advantage of being readily available.

For catalytic activation in the epoxidation of olefins using H_2O_2 , use is made, for example, of catalysts derived from the above-mentioned peroxy-containing transition metal complexes $MO(O_2)_2L_2$. Thus, US-A 3 953 362 (1) describes molybdenum complexes obtainable from MoO_3 , H_2O_2 and tertiary amines whose three organic radicals are each C_1 - C_{10} -alkyl or C_6 - C_{10} -aryl groups, or the N-oxides of such tertiary amines, as catalysts for epoxidations using H_2O_2 .

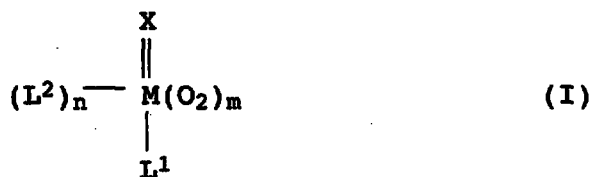
EP-A 215 415 (2) relates to an oxidation process for converting olefins into aldehydes or ketones by means of oxodiperoxo-molybdenum or tungsten complexes having phosphoramidate and, inter alia, also amine oxide or phosphine oxide ligands. Examples of amine oxides mentioned are pyridine N-oxide, 4-picoline N-oxide, trioctylamine N-oxide and phenylpropylpyridine N-oxide; trimethylphosphine oxide is mentioned as an example of a phosphine oxide.

EP-A 097 551 (3) discloses the use of vanadium, niobium or tantalum complexes of the formula $MO(O_2)_2L_2$ having phosphoramidate and also amine oxide or phosphine oxide ligands as epoxidation catalysts for olefins. Examples of amine oxides which are mentioned are trimethylamine N-oxide, N-methylmorpholine N-oxide, pyridine N-oxide, 2-, 3- or 4-picoline N-oxide, quinoline N-oxide and 2,2'-bipyridine N-oxide; examples of phosphine oxides which are mentioned are triphenylphosphine oxide, trimethylphosphine oxide, methyldiphenylphosphine oxide, diethylphenylphosphine oxide and trimorpholinophosphine oxide.

However, disadvantages of the complexes described in the documents (1) to (3) are the comparatively low activities, epoxide selectivities and olefin conversions in the case of olefin epoxidations using aqueous H_2O_2 .

It is an object of the present invention to provide metal complex catalysts, in particular for olefin epoxidations using aqueous H_2O_2 , which are simple and economical to prepare and also have a high effectiveness and efficiency.

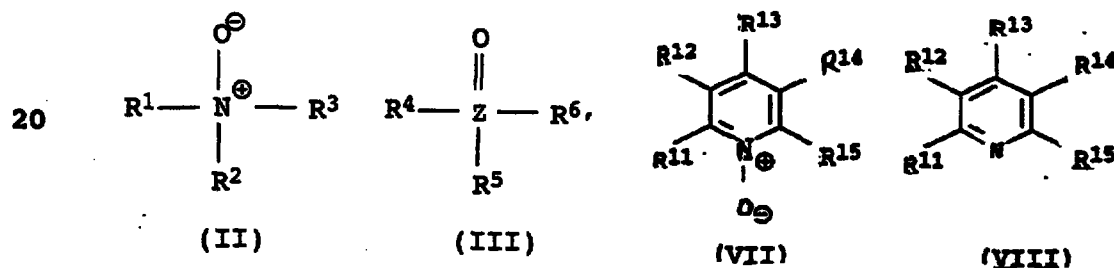
We have found that this object is achieved by catalysts of the general formula I



where

10 M is a metal from the 4th to 7th transition group of the Periodic Table of the Elements,

15 L¹ is an amine oxide ligand of the formula II, a phosphine oxide or arsine oxide ligand of the formula III, a pyridine N-oxide ligand of the formula VII or a pyridine ligand of the formula VIII



where

25 R¹ to R³ are identical or different C₁-C₃₀-alkyl, C₇-C₃₀-aralkyl or C₆-C₃₀-aryl radicals which can additionally
 30 contain ether oxygen atoms, carbonyl groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, carboxyl groups, cyano groups, carboxylic ester groups, sulfo groups, phosphonic acid groups, nitro groups, halogen atoms and/or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted amino groups as functional groups, where at least
 35 one of the radicals R¹ to R³ has to have at least 11 carbon atoms and the two other radicals can be linked to form a ring, and

40 R⁴ to R⁶ are identical or different C₄-C₃₀-alkyl, C₇-C₃₀-aralkyl or C₁₀-C₃₀-aryl radicals which can additionally contain ether oxygen atoms, carbonyl groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, carboxyl groups, cyano groups, carboxylic ester groups, sulfo groups, phosphonic acid groups, nitro groups, halogen atoms and/or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted amino groups as functional groups, and
 45

R^{11} to R^{15} are, independently of one another, hydrogen or identical or different C_1 - C_{30} -alkyl radicals, C_7 - C_{30} -aralkyl radicals or C_6 - C_{30} -aryl radicals or C_7 - C_{30} -alkoxy groups, C_7 - C_{30} -aralkoxy groups, C_6 - C_{30} -arlyoxy groups or

5 dihydrocarbylamino groups having identical or different C_1 - C_{30} -alkyl radicals, C_7 - C_{30} -aralkyl radicals and/or C_6 - C_{30} -aryl radicals as hydrocarbyl radicals which can additionally contain ethyloxygen atoms, carbonyl groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, carboxyl groups, cyano

10 groups, carboxylic ester groups, sulfo groups, phosphonic acid groups, nitro groups, halogen atoms and/or unsubstituted or C_1 - C_4 -alkyl-substituted amino groups as functional groups, where at least one of the radicals R^{11} or R^{15} has to be hydrogen, the sum of the carbon atoms in the radicals R^{11} to

15 R^{15} has to be at least 8 and the radicals R^{11} to R^{15} can be linked in pairs to form rings,

L^2 is an auxiliary ligand selected from the group consisting of oxo, halides, pseudohalides, carboxylates, phenoxides, alkox-

20 ides, enolates, ketones, ethers, amines, amides, urea, urea derivatives and water or a further ligand L^1 or a free coordination site,

X is oxo oxygen or an unsubstituted or C_1 - C_4 -alkyl-substituted

25 imido ligand,

Z is phosphorus or arsenic,

m is 1 or 2 and

30

n is 1, 2 or 3.

The catalysts I of the present invention differ from those known from the prior art in that they have longer-chain or bulkier rad-

35 icals in the ligands L^1 than is the case in the amine oxide or phosphine oxide systems previously described for this purpose. In the case of the amine oxide ligands II, at least one of the three radicals R^1 to R^3 has to contain at least 11, preferably at least 12, in particular at least 14, carbon atoms. This radical is pre-

40 ferably a linear or branched alkyl group. In the case of the phosphine oxide or arsine oxide ligands III, the lower limit for the size of linear or branched alkyl radicals R^4 to R^6 is 4, preferably 6, in particular 8, carbon atoms, the lower limit for the size of aralkyl radicals R^4 to R^6 is 7, preferably 9, in particu-

45 lar 12, carbon atoms, and the lower limit for the size of aryl radicals R^4 to R^6 is 10, preferably 12, in particular 14, carbon atoms. For the pyridine N-oxide and pyridine ligands VII or VIII,

5

the sum of the carbon atoms of the ring substituents has to be at least 8, preferably at least 9; in particular, one of the radicals R^{11} to R^{15} is a long-chain linear or branched alkyl radical having at least 8, especially at least 9, carbon atoms.

5

Suitable transition metals for the catalyst complexes of the present invention are, in particular, titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, manganese and rhenium. Particular preference is given to molybdenum and tungsten.

Typical examples of amine N-oxide ligands II are:

- dimethyl-n-undecylamine oxide,
- 15 dimethyl-n-dodecylamine oxide,
- dimethyl-n-tetradecylamine oxide,
- dimethyl-n-hexadecylamine oxide,
- dimethyl-n-octadecylamine oxide,
- dimethyl-n-eicosylamine oxide,
- 20 methyldi(n-dodecyl)amine oxide,
- methyldi(n-octadecyl)amine oxide,
- tri(n-dodecyl)amine oxide,
- tri(n-octadecyl)amine oxide,
- benzyldi(n-dodecyl)amine oxide,
- 25 diphenyl-n-octadecylamine oxide,
- N-undecylmorpholine oxide,
- N-dodecylpiperidine oxide,
- dimethyl(6-phenylhexyl)amine oxide,
- dimethylbisphenylamine oxide and
- 30 methyl-n-dodecyl(6-phenylhexyl)amine oxide.

Typical examples of phosphine oxide and arsine oxide ligands III are:

- 35 tri-n-butylphosphine oxide and tri-n-butylarsine oxide,
- tri-tert-butylphosphine oxide and tri-tert-butylarsine oxide,
- tri-n-hexylphosphine oxide and tri-n-hexylarsine oxide,
- tri-n-octylphosphine oxide and tri-n-octylarsine oxide,
- tri(2-ethylhexyl)phosphine oxide and tri(2-ethylhexyl)arsine
- 40 oxide,
- tri-n-dodecylphosphine oxide and tri-n-dodecylarsine oxide,
- tri-n-octadecylphosphine oxide and tri-n-octadecylarsine oxide,
- di-n-butyl-n-octylphosphine oxide and di-n-butyl-n-octylarsine oxide,
- 45 n-butyldi-n-octylphosphine oxide and n-butyldi-n-octylarsine oxide,
- tribenzylphosphine oxide and tribenzylarsine oxide,

benzyldi-n-octylphosphine oxide and benzyldi-n-octylarsine oxide,
 naphthyldi-n-octylphosphine oxide and naphthyldi-n-octylarsine
 oxide and
 di-n-butyl-naphthylphosphine oxide and di-n-butyl-naphthylarsine
 5 oxide.

Typical examples of pyridine N-oxide and pyridine ligands VII and
 VIII are:

- 10 4-(1-octyl)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-[1-(2-ethylhexyl)]pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(1-nonyl)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(5-nonyl)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(1-decyl)pyridine and the corresponding N-oxide,
- 15 4-(1-dodecyl)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(n-octoxy)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(2-ethylhexoxy)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(n-nonoxo)pyridine and the corresponding N-oxide,
 4-(di-n-octylamino)pyridine and the corresponding N-oxide and
- 20 4-(di-2-ethylhexylamino)pyridine and the corresponding N-oxide.

If the radicals R^1 to R^6 and R^{11} to R^{15} contain additional ether
 oxygen atoms, then such radicals are derived, in particular, from
 corresponding ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or
 25 tetrahydrofuran reaction products.

Alkoxy substituents and carboxylic ester substituents on R^1 to R^6
 and R^{11} to R^{15} preferably bear C_1 - C_4 -alkyl radicals, in particular
 methyl or ethyl. Halogen atoms on R^1 to R^6 and R^{11} to R^{15} are, in
 30 particular, chlorine or bromine. The number of the listed func-
 tional groups on R^1 to R^6 and R^{11} to R^{15} is, if any are present,
 usually from 1 to 3, in the case of ether oxygen atoms from 1 to
 14, depending on chain length.

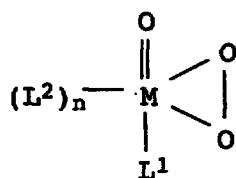
35 The auxiliary ligands L^2 are those which are customarily used and
 with which those skilled in the art are therefore familiar.

Preferred catalysts of the present invention are those of the
 general formula I [sic] or Ib

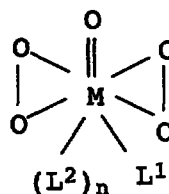
40

45

5



(Ia)



(Ib)

where L^2 is water and the variables M , L^1 and n are as defined
10 above.

In the case of M = chromium, molybdenum or tungsten, the number n
of the ligands L^2 is preferably 1.

15 A preferred embodiment comprises catalysts of the present invention I or Ia or Ib in which L^1 is an amine oxide ligand II bearing C_1 - C_{20} alkyl groups as radicals R^1 to R^3 , where at least one of the radicals R^1 to R^3 has to be a C_{12} - C_{20} -alkyl group and the two other radicals can be linked to form a saturated 5- or 6-membered
20 ring which can contain further hetero atoms selected from the group consisting of oxygen and nitrogen.

A further preferred embodiment comprises catalysts of the present invention I or Ia or Ib in which L^1 is a phosphine oxide or arsine
25 oxide ligand III bearing C_4 - C_{20} -alkyl groups as radicals R^4 to R^6 .

The catalyst complexes I of the present invention are advantageously prepared from another complex of the metal M and hydrogen peroxide.

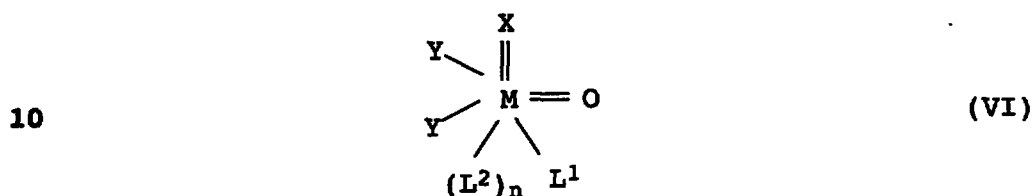
30

The complexes I are usually obtained by replacing the ligands L in the abovementioned peroxy-containing transition metal complexes $MX(O_2)_m(L^2)_{n+1}$, where M , X , m and n are as defined above and L is, in particular, H_2O , DMF or HMPA, by amine oxides II or phosphine
35 oxides III. These precursor complexes themselves can usually be prepared very simply from inexpensive starting materials (metal oxide, H_2O_2 and ligand or ligand precursor).

Advantageously, the catalysts I are prepared in situ either by
40 dissolving metal oxides in an excess of aqueous H_2O_2 or from readily available precursors such as $MO_2Cl_2(dme)$ (dme = dimethoxyethane), and activation by adding the necessary amount of amine oxide II, phosphine or arsine oxide III, pyridine N-oxide VII or pyridine VIII. In place of the amine N-oxides or phosphine
45 or arsine oxides, it is also possible to directly add the corresponding amines or phosphines or arsines, since they are oxidized in situ by H_2O_2 to give the desired amine N-oxides or phosphine

oxides. The catalysts can be generated in situ or can also be prepared separately, isolated and characterized.

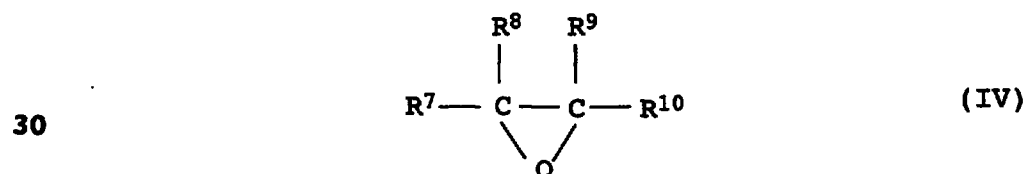
Other suitable precursors for the catalyst complexes I of the present invention are complexes of the formula VI



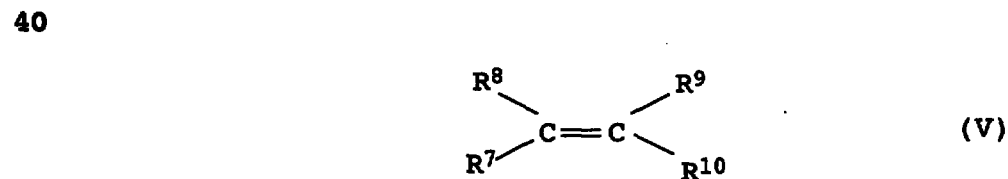
where Y is halide, eg. chloride, or pseudohalide, eg. thio-
 15 cyanate, and the variables M, X, L¹, L² and n are as defined above. The complexes VI are easily converted into the complexes I in the presence of H₂O₂.

The catalysts I of the present invention are very suitable for
 20 the catalytic activation of oxidation reactions, in particular for the epoxidation of olefins, especially using aqueous hydrogen peroxide as epoxidizing agent.

Accordingly, the present invention also provides a process for
 25 preparing epoxides of the general formula IV



where R⁷ to R¹⁰ are identical or different and are hydrogen or un-
 35 substituted or substituted alkyl, alkenyl, heteroalkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl radicals, where the radicals R⁷ to R¹⁰ can also be linked to form rings, or substituents based on elements of the 4th to 7th main group of the Periodic Table of the Elements, from olefins of the general formula V



using aqueous hydrogen peroxide, wherein the epoxidation of the olefins V is carried out in the presence of the catalysts I of the present invention.

- 5 For the olefins which can be used, there is no restriction in respect of the type and number of substituents. Typical examples of olefins which can be epoxidized by the process of the present invention are ethylene, propene, 1-butene, 2-butene, isobutene, 1,3-butadiene, 1-pentene, 2-pentene, isoprene, cyclopentene, 10 1-hexene, cyclohexene, C_8 - C_{24} - α -monoolefins, styrene, indene, norbornene, cyclopentadiene, dicyclopentadiene and also alkene oligomers having reactive double bonds, eg. polypropene and polyisobutene.
- 15 The olefins V can also bear substituents based on elements of the 4th to 7th main group on the olefinic double bond. Examples are vinylsilicones, vinylamines, vinylphosphines, vinyl ethers, vinyl sulfides and halogenated alkenes such as vinyl chloride, vinylidene chloride or trichloroethylene.

20

- To carry out the epoxidation according to the present invention, it is usual to initially charge the catalyst I and to add the necessary amount of aqueous H_2O_2 and olefin, if desired dissolved in a suitable inert organic solvent. The concentration range of 25 the aqueous H_2O_2 can be from 2 to 70% by weight, in particular from 5 to 50% by weight. Suitable inert organic solvents are, for example, chloroform, dichloromethane, ethers, carboxylic esters or aromatics. This usually gives a two-phase reaction mixture. When solvents miscible with water, for example methanol, acetone, 30 dimethoxyethane or dioxane, are used, the reaction can also be carried out homogeneously.

- The reaction conditions of the epoxidation according to the present invention are very mild, which is an advantage because of the 35 high reactivity of the epoxides formed. Typically, the reaction is carried out at from -20 to $160^\circ C$, in particular from 20 to $100^\circ C$, especially from 50 to $80^\circ C$, ie. in a temperature range which is likewise favorable for removing the heat of reaction. Increased pressure is necessary only in the case of highly volatile 40 olefins such as propene or butene; the reaction is normally carried out at atmospheric pressure.

- Use of the ligands II, III, VII or VIII having lipophilic substituents in the form of long-chain or bulky radicals generally 45 gives interphase-active catalysts so that the epoxidation can also advantageously be carried out in a two-phase system, ie. in two liquid phases which are not completely miscible with one

another. This procedure has the advantage that, on the one hand, lipophilic, water-insoluble olefins can also be oxidized and that, on the other hand, the epoxides formed remain in the organic phase and the formation of undesired by-products is thus suppressed. In addition, the separation of the product is made easier by the two-phase procedure.

In a preferred embodiment, propene is epoxidized to propylene oxide by the process of the present invention, in particular in a two-phase system.

In a further preferred embodiment, 1,3-butadiene is epoxidized to vinylloxirane by the process of the present invention, in particular in a two-phase system.

Using the highly active catalysts I of the present invention, epoxides are obtained with high selectivities and at high conversion rates from olefins by means of aqueous hydrogen peroxide in a simple and economical procedure under mild and gentle conditions.

Examples

Example 1:

25

Preparation of the catalyst stock solutions

a) Preparation of an aqueous stock solution of $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$

6.00 g (41.7 mmol) of $[\text{MoO}_3]$ were suspended with vigorous stirring in 24.0 g (212 mmol) of 30% strength by weight H_2O_2 solution. The colorless suspension was stirred for 4 hours at 40°C , forming a clear, light yellow solution which was stored at 4°C . $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ content: 1.39 mmol/g.

35

b) Preparation of an aqueous stock solution of $[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$

8.00 g (32.0 mmol) of $[\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ were suspended with vigorous stirring in 24.0 g (212 mmol) of 30% strength by weight H_2O_2 solution. The yellow suspension was stirred for 6 hours at 40°C , forming a milky, turbid solution. After removal of the insoluble residue (25 mg) by centrifugation, the clear, colorless solution was stored at 4°C . $[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ content: 1.01 mmol/g.

45

Example 2:

Preparation of the catalysts $[M(O)(O_2)_2L^1]$ a) Preparation of $[Mo(O)(O_2)_2\{OP(n-Oct)_3\}]$

5 4 ml of tetrahydrofuran (THF) were first added to 1.86 g
 (2.58 mmol) of Mo stock solution (Example 1a). While
 stirring, 500 mg (1.29 mmol) of tri-n-octylphosphine oxide
 [OP(n-Oct)₃] were added at 25°C. After vigorous stirring for
 10 2 hours, the yellow solution was evaporated under reduced
 pressure to about 3 ml, with a yellow oil separating out. The
 reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 times, 5 ml each
 time). The combined extracts were completely evaporated under
 reduced pressure. The light yellow, waxy residue was washed
 with water (2 times, 2 ml each time) and dried for 6 hours at
 15 25°C/10⁻⁵ mbar.

Yield: 675 mg (93%) of light yellow wax

DTA: 81°C (exothermic decomposition)

CHN analysis: C₂₄H₅₁PO₆Mo (562.6) calc. C 51.24 H 9.14

20 found C 51.68 H 9.45

a) [sic] Preparation of $[W(O)(O_2)_2\{OP(n-Oct)_3\}]$

25 12 ml of THF were first added to 6.00 g (6.06 mmol) of W
 stock solution (Example 1b). While stirring, 1.50 g
 (3.87 mmol) of [OP(n-Oct)₃] were added to the solution at
 25°C. After vigorous stirring for 4 hours, the colorless
 solution was evaporated under reduced pressure to about 5 ml,
 with a colorless oil separating out. The reaction mixture was
 30 extracted with CH₂Cl₂ (3 times, 10 ml each time). The combined
 extracts were completely evaporated under reduced pressure.
 The colorless, oily residue was washed with water (3 times,
 15 ml each time) and dried for 6 hours at 25°C/10⁻⁵ mbar.

35 Yield: 2.40 g (95 %) of colorless oil

DTA: 98°C (exothermic decomposition)

CHN analysis: C₂₄H₅₁PO₆W (650.0) calc. C 44.35 H 7.91

found C 45.14 H 8.53

40 c) Preparation of $[Mo(O)(O_2)_2\{ONMe_2(n-C_{18}H_{37})\}]$

6.00 g (5.74 mmol) of dimethyl-n-octadecylamine oxide
 [ONMe₂(n-C₁₈H₃₇)] (30% by weight in water) were added at 25°C
 while stirring to 5.00 g (6.95 mmol) of Mo stock solution
 45 (Example 1a), with a pale yellow precipitate being
 spontaneously formed. After vigorous stirring for 2 hours,
 the precipitate was filtered off, washed with water (3 times,

12

50 ml each time) and dried under reduced pressure for 6 hours at 25°C/10⁻⁵ mbar.

Yield: 2.00 g (71%) of pale yellow, amorphous solid
 5 DTA: 78°C (exothermic decomposition)
 CHN analysis: C₂₀H₄₃MoNO₆ (489.5) calc. C 49.07 H 8.85 N 2.86
 found C 49.07 H 8.88 N 2.82

10 d) Preparation of [Mo(O)(O₂)₂{ON(dodec)₃}]

1.20 g (2.23 mmol) of tri-n-dodecylamine oxide [ON(dodec)₃] dissolved in 5 ml of CH₂Cl₂ were added at 25°C while stirring to 2.00 g (2.87 mmol) of Mo stock solution (Example 1a). After vigorous stirring for 5 hours at 25°C, the organic
 15 phase was separated off, washed with water (3 times, 5 ml each time) and completely evaporated under reduced pressure. The pale yellow, amorphous residue was dried for 6 hours at 25°C/10⁻⁵ mbar.

20 Yield: 2.81 g (95%) of pale yellow, amorphous solid
 DTA: 75°C (exothermic decomposition)
 CHN analysis: C₃₆H₇₅MoNO₆ (713.9) calc. C 60.57 H 10.59 N 1.96
 found C 60.62 H 10.72 N 1.95

25 d) [sic] Preparation of [W(O)(O₂)₂{ON(dodec)₃}]

1.30 g (2.42 mmol) of [ON(dodec)₃] dissolved in 5 ml of CH₂CH₂ [sic] were added at 25°C while stirring to 3.00 g (3.03 mmol) of W stock solution (Example 1b). After vigorous stirring for
 30 5 hours at 25°C, the organic phase was separated off, washed with water (3 times, 5 ml each time) and completely evaporated under reduced pressure. The colorless, sticky residue was dried for 6 hours at 25°C/10⁻⁵ mbar.

35 Yield: 1.84 g (95%) of colorless, sticky wax
 DTA: 68°C (exothermic decomposition)
 CHN analysis: C₃₆H₇₅WNO₆ (801.8) calc. C 53.93 H 9.43 N 1.75
 found C 53.88 H 9.29 N 1.67

40 Example 3

Catalytic oxidation of cyclooctene and 1-octene by 30% strength by weight H₂O₂ using catalysts of the type MO(O₂)₂L¹(H₂O) generated in situ

45

13

36 mmol of 30% strength by weight H_2O_2 and 9 mmol of olefin were added at 25°C to an aliquot ($0.36 \text{ mmol} \triangleq 4 \text{ mol\%}$) of the catalyst stock solution described in Example 1. The reaction solution was subsequently admixed with 0.36 mmol of phosphine oxide or amine N-oxide ligand dissolved in 4 ml of CHCl_3 and stirred for 24 hours at 60°C . The olefin conversion and the epoxide selectivity were determined by gas chromatography.

The results of the experiments are summarized in Table 1.

10

The same results are also obtained in principle using the analogous, separately prepared catalysts described under Example 2 (in each case using 0.36 mmol dissolved in 4 ml of CHCl_3).

15 Examples 4 and 5

Epoxidation using $\text{L}^1 = \text{tri}(\text{n-dodecyl})\text{arsine oxide}$

A glass autoclave was charged with 1-octene (500 mg, 4.45 mmol), MO_3 (0.17 mmol, 4.0 mol% based on 1-octene, as a 0.5 M solution in 30% strength by weight H_2O_2) and tri-(n-dodecyl)arsine oxide (0.17 mmol dissolved in 3 ml of chloroform). H_2O_2 (17.8 mmol, as 30% strength by weight aqueous solution) was then added and the mixture was stirred at 60°C . Octene epoxide was the only product attempted. The octene oxide yields at various reaction times are summarized in Table 2.

Table 2

30

Yield A of octene oxide (%)				
Example	MO_3	A after t = 4 h	A after t = 24 h	A after t = 48 h
4	MoO_3	26	71	90
5	WO_3	37	42	40

35

Examples 6 and 7

Epoxidation using $\text{L}^1 = 4\text{-(5-nonyl)pyridine}$

40

A glass autoclave was charged with 1-octene (500 mg, 4.45 mmol), MO_3 (0.17 mmol, 4.0 mol% based on 1-octene, as a 0.5 M solution in 30% strength by weight H_2O_2) and 4-(5-nonyl)pyridine (0.17 mmol dissolved in 3 ml of chloroform). H_2O_2 (17.8 mmol, as 30% strength by weight aqueous solution) was then added and the mixture was stirred at 60°C . Octene epoxide was the only product attempted.

45

The octene oxide yields at various reaction times are summarized in Table 3.

Table 3

Example	Yield A of octene oxide (%)		
	MO ₃	A after t = 4 h	A after t = 24 h
6	MoO ₃	7	23
7	WO ₃	7	11

Examples 8 and 9

Epoxidation using L¹ = 4-(5-nonyl)pyridine N-oxide

- 15 A glass autoclave was charged with 1-octene (500 mg, 4.45 mmol), MO₃ (0.17 mmol, 4.0 mol% based on 1-octene, as a 0.5 M solution in 30% strength by weight H₂O₂) and 4-(5-nonyl)pyridine N-oxide (0.17 mmol dissolved in 3 ml of chloroform). H₂O₂ (17.8 mmol, as 30% strength by weight aqueous solution) was then added and the mixture was stirred at 60°C. Octene epoxide was the only product attempted. The octene oxide yields at various reaction times are summarized in Table 4.

Table 4

Example	Yield A of octene oxide (%)		
	MO ₃	A after t = 4 h	A after t = 24 h
8	MoO ₃	7	12
9	WO ₃	3	6

Examples 10 and 11

35 Epoxidation using L¹ = 4-(dioctylamino)pyridine

- 40 A glass autoclave was charged with 1-octene (500 mg, 4.45 mmol), MO₃ (0.17 mmol, 4.0 mol% based on 1-octene, as a 0.5 M solution in 30% strength by weight H₂O₂) and 4-(dioctylamino)pyridine (0.17 mmol dissolved in 3 ml of chloroform). H₂O₂ (17.8 mmol, as 30% strength by weight aqueous solution) was then added and the mixture was stirred at 60°C. Octene epoxide was the only product attempted. The octene oxide yields at various reaction times are summarized in Table 5.

Table 5

Yield A of octene oxide (%)					
Example	MO ₃	A after t = 4 h	A after t = 24 h	A after t = 48 h	
5	10	MoO ₃	24	32	37
	11	WO ₃	11	16	16

10

15

20

25

30

35

40

45

Table 1

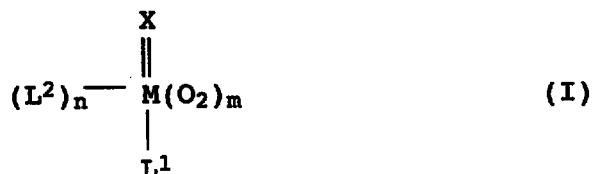
Olefin	Catalyst	Ligand L ¹	Olefin conversion (mol%)	Epoxide selectivity (mol%)	Remarks
Cyclooctene	MoO(O ₂) ₂ L ¹ (H ₂ O)	H ₂ O	2		for comparison
		OP(NMe ₂) ₃	30		for comparison
		OP(t-Bu) ₃	85	>98	
		OP(n-C ₈ H ₁₇) ₃	100	>98	after 20 h
		ONMe ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)	100	>98	after 3 h
		ON(n-C ₁₂ H ₂₅) ₃	100	95	after 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-Octene	MoO(O ₂) ₂ L ¹ (H ₂ O)	OP(n-C ₈ H ₁₇) ₃	46	97	15 equivalents of L ¹
		ONMe ₂ (n-C ₁₈ H ₃₇)	63	>98	
		ON(n-C ₁₂ H ₂₅) ₃	91	>98	



We claim:

1. A catalyst of the general formula I

5

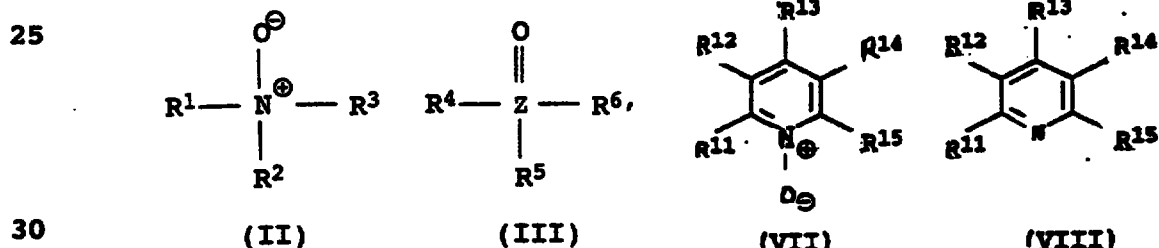


10

where

- 15 M is a metal from the 4th to 7th transition group of the Periodic Table of the Elements,

- 20 L^1 is an amine oxide ligand of the formula II, a phosphine oxide or arsine oxide ligand of the formula III, a pyridine N-oxide ligand of the formula VII or a pyridine ligand of the formula VIII



30

where

- 35 R^1 to R^3 are identical or different C_1 - C_{30} -alkyl, C_7 - C_{30} -aralkyl or C_6 - C_{30} -aryl radicals which can additionally contain ether oxygen atoms, carbonyl groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, carboxyl groups, cyano groups, carboxylic ester groups, sulfo groups, phosphonic acid groups, nitro groups, halogen atoms and/or unsubstituted or C_1 - C_4 -alkyl-substituted amino groups as functional groups, where at least one of the radicals R^1 to R^3 has to have at least 11 carbon atoms and the two other radicals can be linked to form a ring, and

40

- 45 R^4 to R^6 are identical or different C_4 - C_{30} -alkyl, C_7 - C_{30} -aralkyl or C_{10} - C_{30} -aryl radicals which can additionally contain ether oxygen atoms, carbonyl groups,



2

hydroxyl groups, alkoxy groups, carboxyl groups, cyano groups, carboxylic ester groups, sulfo groups, phosphonic acid groups, nitro groups, halogen atoms and/or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted amino groups as functional groups, and

R¹¹ to R¹⁵ are, independently of one another, hydrogen or identical or different C₁-C₃₀-alkyl radicals, C₇-C₃₀-aralkyl radicals or C₆-C₃₀-aryl radicals or C₁-C₃₀-alkoxy groups, C₇-C₃₀-aralkoxy groups, C₆-C₃₀-aralkoxy groups or dihydrocarbylamino groups having identical or different C₁-C₃₀-alkyl radicals, C₇-C₃₀-aralkyl radicals and/or C₆-C₃₀-aryl radicals as hydrocarbyl radicals which can additionally contain ethyl oxygen atoms, carbonyl groups, hydroxyl groups, alkoxy groups, carboxyl groups, cyano groups, carboxylic ester groups, sulfo groups, phosphonic acid groups, nitro groups, halogen atoms and/or unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted amino groups as functional groups, where at least one of the radicals R¹¹ or R¹⁵ has to be hydrogen, the sum of the carbon atoms in the radicals R¹¹ to R¹⁵ has to be at least 8 and the radicals R¹¹ to R¹⁵ can be linked in pairs to form rings.

L² is an auxiliary ligand selected from the group consisting of oxo, halides, pseudohalides, carboxylates, phenoxides, alkoxides, enolates, ketones, ethers, amines, amides, urea, urea derivatives and water or a further ligand L¹ or a free coordination site,

X is oxo oxygen or an unsubstituted or C₁-C₄-alkyl-substituted imido ligand,

Z is phosphorus or arsenic,

m is 1 or 2 and

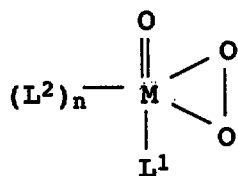
n is 1, 2 or 3.

2. A catalyst I as claimed in claim 1 in which M is molybdenum or tungsten.

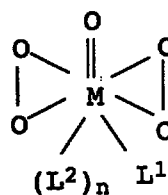
3. A catalyst of the general formula Ia or Ib as claimed in claim 1 or 2



3



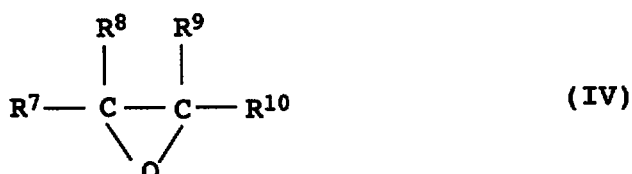
(Ia)



(Ib)

where L^2 is water and the variables M, L^1 and n are as defined above.

4. A catalyst I as claimed in any of claims 1 to 3, where L^1 is an amine oxide ligand II bearing C_1 - C_{20} -alkyl groups as radicals R^1 to R^3 , where at least one of the radicals R^1 to R^3 has to be a C_{12} - C_{20} -alkyl group and the two other radicals can be linked to form a saturated 5- or 6-membered ring which can contain further hetero atoms selected from the group consisting of oxygen and nitrogen.
5. A catalyst I as claimed in any of claims 1 to 3 in which L^1 is a phosphine oxide or arsine oxide ligand III bearing C_4 - C_{20} -alkyl groups as radicals R^4 to R^6 .
6. A process for preparing a catalyst I as claimed in any of claims 1 to 5, which comprises preparing the catalytically active complex of the general formula I from another complex of the metal M and hydrogen peroxide.
7. Use of a catalyst I as claimed in any of claims 1 to 5 for the epoxidation of olefins.
8. A process for preparing epoxides of the general formula IV



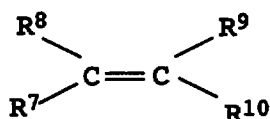
where R^7 to R^{10} are identical or different and are hydrogen or unsubstituted or substituted alkyl, alkenyl, heteroalkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl radicals, where the radicals R^7 to R^{10} can also be linked to form rings, or substituents based on elements of the 4th to 7th main group of the



4

Periodic Table of the Elements, from olefins of the general formula V

5



(V)

- 10 using aqueous hydrogen peroxide, wherein the epoxidation of the olefins V is carried out in the presence of a catalyst I as claimed in any of claims 1 to 5.
9. A process for preparing epoxides IV as claimed in claim 8, wherein the epoxidation of the olefins V is carried out using
- 15 aqueous hydrogen peroxide in two liquid phases which are not completely miscible with one another.
10. A process for preparing propylene oxide from propene as claimed in claim 8 or 9.
- 20 11. A process for preparing vinyloxirane from 1,3-butadiene as claimed in claim 8 or 9.

25

30

35

40

45



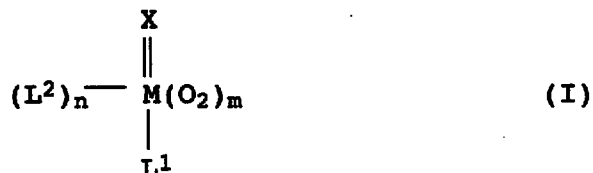
Peroxo-containing metal complexes having amine oxide or phosphine oxide, arsine oxide, pyridine N-oxide or pyridine ligands as epoxidation catalysts

5

Abstract

Olefins can be epoxidized using catalysts I

10



15

where

M is a metal of the 4th to 7th transition group of the Periodic Table of the Elements,

20

L¹ is an amine oxide, phosphine oxide, arsine oxide, pyridine N-oxide or pyridine ligand of the formula II, III, VII or VIII,

L² is a customary auxiliary ligand or a further ligand L¹ or a free coordination site,

25

X is oxo oxygen or an imido ligand,

m is 1 or 2, and

30

n is 1, 2 or 3.

n

35

40

45