

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden aus Olefinen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden aus Olefinen durch Kreuzmetathese von Olefinen mit Alkoholen, die im Molekül mindestens eine C=C-Doppelbindung enthalten, an Katalysatoren der allgemeinen Formel (I)

10



in der

15

R^1, R^2 Wasserstoff oder einen organischen Rest oder einen Silylrest;

X^1, X^2 anionische Liganden;

20

L^1, L^2 neutrale Elektronendonator-Liganden

bedeuten; und gegebenenfalls anschließende Hydrierung und/oder Isomerisierung.

25

Alkohole sind wertvolle Lösungsmittel oder Zwischenprodukte in organischen Synthesen, zum Beispiel zur Herstellung von Phthalsäureestern, Acrylsäureestern oder Sulfonaten. Die Aldehyde dienen zum Beispiel als Zwischenprodukte zur Herstellung der entsprechenden Alkohole oder Säuren.

30

Eine allgemein bekannte und technisch verbreitete Reaktion von Olefinen ist die katalytische Olefinmetathese. Einen allgemeinen Überblick über die Olefinmetathese geben z.B. K. Weissermei und
35 H.-J. Arpe in "Industrielle Organische Chemie", 4. Auflage, 1994, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, auf den Seiten 94 bis 98.

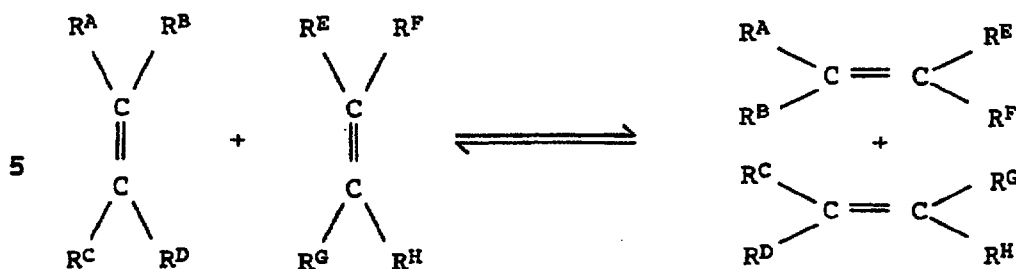
Die Olefinmetathese entspricht formal dem Tausch der Alkylidengruppen zweier Olefinmoleküle. Der Reaktionsmechanismus wird

40

üblicherweise als metallkatalysierter Bruch der Doppelbindungen in den ursprünglichen Olefinen und ihre anschließende Neuformierung zu den Produkten formuliert. Die Reaktion ist reversibel.

Ein allgemeines formales Reaktionsschema, das den Tausch der als $R^A, R^B, \dots R^H$ bezeichneten Substituenten verdeutlicht, ist ohne Berücksichtigung der tatsächlichen cis/trans-Stereochemie nachfolgend wiedergegeben:

45



- 10 Im allgemeinen unterscheidet man zwischen der Selbstmetathese, bei der ein Olefin in ein Gemisch zweier Olefine unterschiedlicher Molmasse übergeht, zum Beispiel die Umwandlung zweier Propenmoleküle in ein Ethen- und ein 2-Butenmolekül, und der Kreuzmetathese, bei der zwei unterschiedliche Olefine in zwei neue Olefine übergehen, zum Beispiel die Umwandlung von Propen und 1-Buten zu Ethen und Penten.

- Metathesereaktionen von funktionalisierten Olefinen, also solchen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch aus weiteren Elementen aufgebaut sind, sind im Gegensatz zu Metathesereaktionen von reinen Kohlenwasserstoff-Olefinen nur in sehr untergeordnetem Maße beschrieben. Die häufigsten Beispiele betreffen Metathesereaktionen ungesättigter Ether, Ester und Halogenide. So beschreiben zum Beispiel J. C. Mol und E. F. G. Woerlee in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 330 - 331, die Selbstmetathese von Ethern und Formylestern ungesättigter Alkohole unter Abspaltung von Ethylen an einem zinnpromotierten Rheniumoxid-Katalysator auf einem Aluminiumoxidträger. US-A-5 342 985 lehrt die Selbstmetathese von Ethern und Estern ungesättigter Alkohole an speziellen Organorheniumoxiden.

- In GB-A-2 131 429 werden die dort allgemein als "dismutation" bezeichneten Selbst- oder Kreuzmetathesen von funktionalisierten Olefinen beschrieben. Im Einklang mit dem gesamten sonstigen Stand der Technik werden dort laut Seite 1, Zeilen 49 bis 52, solche Sauerstoffs substituenten, die keine Hydroxigruppe darstellen, bevorzugt. Die prinzipielle Eignung hydroxisubstituierter Olefine für Metathesereaktionen ist dieser Schrift nicht zu entnehmen. In ω -Position hydroxisubstituierte α -Olefine wie 4-Penten-1-ol, bei denen die Hydroxigruppe weiter von der Doppelbindung entfernt ist als der Allylposition entspricht, sind gemäß P. Schwab, R. H. Grubbs und J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 118, (1996), 100 - 110, mit einem speziellen Rutheniumkatalysator metathetisierbar. Derartige α -Olefine mit ω -ständiger Hydroxigruppe zeigen jedoch nicht die von Olefinen mit einer allylständigen Hy-

droxigruppe bekannte hohe Reaktivität und insbesondere nicht deren Allyl-Isomerisierungsneigung.

Bei einer Metathese eines α -Olefins mit einem Hydroxialken, bei dem der Sauerstoffsubstituent weiter von der Doppelbindung entfernt ist als der Allylposition entspricht, werden mindestens zwei Kohlenstoffatome an das ursprüngliche α -Olefin addiert. Auf Basis der technisch üblichen vorhandenen α -Olefine mit einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffatomen ist es durch Metathesereaktionen mit derartigen Hydroxialkenen also nicht möglich, die Alkohole oder Aldehyde mit einem Kohlenstoffgerüst, welches aus dem ursprünglichen Kohlenstoffgerüst des α -Olefins durch Addition genau eines Kohlenstoffatoms hervorgeht, zu gewinnen. Gerade Alkohole und Aldehyde, die durch Einbau nur eines C-Atoms erhalten werden, sind aber technisch interessant. Sie werden großtechnisch durch die sogenannte Oxo-Synthese, bei der α -Olefine mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden umgesetzt werden, erhalten. Dieses Verfahren der Hydroformylierung ist aber insofern nachteilig, als nur α -Olefine umgesetzt werden können und nach Hydrierung ausschließlich primäre Alkohole zugänglich sind. Darüber hinaus ist das Verhältnis von n-Produkten zu den unerwünschten iso-Produkten unbefriedigend. Allylalkohol ist durch Hydroformylierung nicht zugänglich, sondern muß auf einem mindestens zweistufigem Weg aus Propen hergestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden aus α -Olefinen zu finden, das es ermöglicht, diese Produkte mit hoher Selektivität unter weitestgehender Vermeidung der Entstehung von iso-Produkten auf einfache Weise herzustellen. Darüber hinaus sollte dieses Verfahren industriell anstelle der üblicherweise verwendeten Oxo-Technologie eingesetzt werden können. Durch seine Anwendung sollten also aus den industriell allgemein vorhandenen Olefin-Einsatzstoffen die allgemein benötigten Alkohole und/oder Aldehyde hergestellt werden können. Dazu ist es notwendig, daß das Kohlenstoffgerüst des entstehenden Alkohols und/oder Aldehyds aus dem Kohlenstoffgerüst des verwendeten Olefins durch Erweiterung um genau ein Kohlenstoffatom hervorgeht. Das Verfahren sollte zur Erhöhung der Flexibilität darüber hinaus auch die Herstellung sekundärer und tertiärer Alkohole ermöglichen und sollte es ermöglichen, die industriell benötigten n-Alkohole auch aus anderen Einsatzstoffen als linearen α -Olefinen herstellen zu können. Weiterhin sollte das Verfahren einen einfachen Weg zur Herstellung von Allylalkohol eröffnen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden aus Olefinen durch Kreuzmetathese von Olefinen mit Alkoholen, die im Molekül mindestens eine C=C-Doppelbindung enthalten, an Katalysatoren der allgemeinen Formel (I)

5



in der

10

R^1, R^2 Wasserstoff oder einen organischen Rest oder einen Silylrest;

X^1, X^2 anionische Liganden;

15

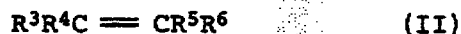
L^1, L^2 neutrale Elektronendonoren-Liganden

bedeuten; und gegebenenfalls anschließende Hydrierung und/oder Isomerisierung gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man
20 Alkohole mit mindestens einer Doppelbindung im Molekül verwendet, in denen mindestens eine Hydroxigruppe in Allylstellung zu einer C=C-Doppelbindung steht.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß
25 die Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht nur gegen Hydroxigruppen stabil sind, sondern darüber hinaus auch Allylalkohole, also Olefine mit einer allylständigen Hydroxigruppe, die üblicherweise hochreaktiv sind und sehr leicht isomerisieren, an diesen Katalysatoren metathesiert werden können.
30 nen.

Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren kommen Olefine der allgemeinen Formel (II):

35



mit im allgemeinen 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, im besonderen Olefine mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen und bevorzugt Olefine mit
40 3 bis 20 Kohlenstoffatomen in Betracht. Die Reste R^3, R^4, R^5 und R^6 können unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer, araliphatischer oder heteroaromatischer Rest, zum Beispiel Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl wie zum Beispiel Phenyl, Alkaryl
45 oder Aralkyl sein. Die Reste können mit weiteren organischen Resten substituiert sein und auch Heteroatome, zum Beispiel in Form von Alkoxy-substituenten, Estergruppen, Amino- oder Alkylamino-

funktionen umfassen. Die Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff können auch Teil eines aromatischen oder cyclischen Rests sein. R^3 kann mit R^4 und/oder R^5 kann mit R^6 auch Teile eines Ringsystems, zum Beispiel mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, darstellen, das R^3 , R^4 und das an diese beiden Reste gebundene Kohlenstoffatom der Doppelbindung oder R^5 , R^6 und das an diese beiden Reste gebundene Kohlenstoffatom der Doppelbindung umfaßt. Auch mono- oder polycyclische Olefine, also solche, bei denen R^3 mit R^5 oder R^6 und/oder R^4 mit R^5 oder R^6 und jeweils den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung ein Ringsystem bildet und gegebenenfalls auch R^3 mit R^4 und/oder R^5 mit R^6 ebenfalls Teile von diese Reste und gegebenenfalls auch die entsprechenden Kohlenstoffatome der Doppelbindung umfassenden Ringsystemen sind, können unter Öffnung aller derer Ringe, welche die der Metathese unterworfenen Doppelbindung enthalten, in Alkohole überführt werden.

In bevorzugter Weise werden im erfindungsgemäßen Verfahren monosubstituierte Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer endständigen C=C-Doppelbindung eingesetzt. Bei diesen Olefinen sind R^4 , R^5 und R^6 Wasserstoff. R^3 ist ein organischer Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom. Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendete α -Olefine sind diejenigen, in denen R^3 ein linearer gesättigter Alkylrest mit einem bis 18 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl ist. R^3 kann ebenso ein gesättigter cyclischer Alkylrest mit drei bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl sein. R^3 kann auch ein verzweigter gesättigter Alkylrest wie 2-Propyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 1,1-Dimethylethyl oder alle verzweigten isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- oder Decylreste sein. R^3 kann auch ein ungesättigter Rest mit einer oder mehreren Doppel- und/oder Dreifachbindungen, der aus den oben genannten gesättigten Resten durch die formale Entfernung von mindestens zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen hervorgeht, sein, beispielsweise Vinyl, Propenyl, Butenyl, 1-Prop-2-enyl, 1-But-2-enyl oder 1-But-3-enyl. R^3 kann ebenso ein aromatischer Rest sein, beispielsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder 1- oder 2-Naphthyl.

In ebenfalls bevorzugter Weise werden im erfindungsgemäßen Verfahren Cycloolefine mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen eingesetzt. In diesen Olefinen bildet R^3 mit R^5 oder R^6 und/oder R^4 mit R^5 oder R^6 und jeweils den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung ein Ringsystem. Dieses Ringsystem kann außer der zu metathesierenden Doppelbindung oder den zu metathesierenden Doppelbindungen noch wei-

tere Doppel- oder Dreifachbindungen oder auch Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten. Das Cycloolefin kann weiterhin mit inerten Resten substituiert sein. Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Cycloolefine sind
5 Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten, Cyclooctadien, Cyclododecen, Cyclododecadien, Cyclododecatrien, dimeres Cyclopentadien, Norbornen oder Norbornadien.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole mit mindestens einer Doppelbindung im Molekül haben mindestens eine Hydroxigruppe in Allylstellung zu einer Doppelbindung, wie in der allgemeinen Formel (III) verdeutlicht wird. Sie werden im folgenden allgemein als allylische Alkohole bezeichnet.

15



Die Reste R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} und R^{11} können unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer, araliphatischer oder heteroaromatischer Rest, zum Beispiel Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl wie zum Beispiel Phenyl, Alkaryl oder Aralkyl sein. Die Reste können mit weiteren organischen Resten substituiert sein und auch Heteroatome, zum Beispiel in Form von Alkoxy-substituenten, Estergruppen, Amino- oder Alkylaminofunktionen umfassen. Die Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff können auch Teil eines aromatischen oder cyclischen Rests sein. Die Reste können miteinander auch verknüpft sein und Teile eines Ringsystems, zum Beispiel mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, darstellen.

30

Wenn im erfindungsgemäßen Verfahren ein allylischer Alkohol eingesetzt wird, dessen Reste R^{10} und/oder R^{11} nicht Wasserstoff, sondern zum Beispiel eine oder zwei Alkyl- oder Arylgruppen, Alkenyl- oder Alkynylgruppen oder sonstige Substituenten darstellen, so entstehen sekundäre oder tertiäre Alkohole. Diese sekundären oder tertiären Alkohole sind mit dem Verfahren der Oxo-Synthese nicht herstellbar. Es ist ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, sekundäre und tertiäre Alkohole erzeugen zu können.

40

Aufgrund des hohen industriellen Bedarfs an primären Alkoholen werden R^{10} und R^{11} in den meisten Anwendungsfällen jedoch Wasserstoff sein.

45 R^7 , R^8 und R^9 können unabhängig voneinander beispielsweise Wasserstoff oder lineare gesättigte Alkylreste mit einem bis 10 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl,

Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl sein. Sie können weiterhin gesättigte cyclische Alkylreste mit drei bis 10 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl sein. Sie können auch verzweigte gesättigte Alkylreste wie 2-Propyl, 5 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl, 1,1-Dimethylethyl oder alle verzweigten isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- oder Decylreste sein. Sie können darüber hinaus ungesättigte Reste mit einer oder mehreren Doppel- und/oder Dreifachbindungen, die aus den oben genannten gesättigten Resten durch die formale Entfernung von mindestens zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen hervorgehen, sein, beispielsweise Vinyl, Propenyl, Butenyl, 1-Prop-2-enyl, 1-But-2-enyl oder 1-But-3-enyl. Sie können ebenso aromatische Reste sein, beispielsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder 1- oder 15 2-Naphthyl. Alle genannten Reste können ebenso mit inerten Gruppen substituiert sein und/oder Heteroatome enthalten. Sie können auch über Heteroatome, zum Beispiel Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome an das C-Atom des allylischen Alkohols gebunden sein, etwa in Form von Alkoxi- oder Alkylthiogruppen mit einem 20 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für technisch in sehr großen Mengen verfügbare und im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzte derartige Alkohole sind Prop-2-en-1-ol (Allylalkohol) und But-2-en-1,4-diol 25 (Butendiol).

Die Alkohole können auch als Gemisch von mindestens zwei Einzelverbindungen verwendet werden, zum Beispiel als Gemisch von Allylalkohol und Butendiol.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Ethylen als Olefin eingesetzt und mit Butendiol zu Allylalkohol umgesetzt.

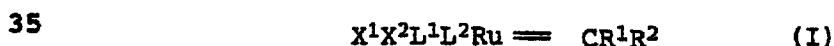
35 Bei der Metathese von acyclischen Olefinen mit allylischen Alkoholen entsteht neben einem neuen allylischen Alkohol ein Olefin-Koppelprodukt. Bei der Metathese von α -Olefinen mit Allylalkohol entsteht neben dem gewünschten Metatheseprodukt als Koppelprodukt Ethylen. Das Koppelprodukt, zum Beispiel Ethylen, kann im 40 erfindungsgemäßen Verfahren wiedergewonnen und zum Beispiel in anderen Verfahren als Rohstoff eingesetzt werden. Bei der Metathese von α -Olefinen mit Butendiol entsteht im ersten Schritt neben dem gewünschten Metatheseprodukt als Koppelprodukt Allylalkohol. Dieser reagiert in einem zweiten Schritt mit dem α -Olefin 45 unter Abspaltung des letztendlichen Koppelprodukts Ethylen. Wenn länger-kettige allylische Alkohole, deren Reste R^7 und/oder R^8 nicht Wasserstoff sind, und/oder Olefine, deren Doppelbindung

nicht endständig ist, eingesetzt werden, so entstehen als Koppelprodukte höhere Olefine. Wenn Gemische von Alkoholen, die mindestens einen höheren Allylalkohol enthalten, und/oder Gemische von Olefinen, die mindestens ein Olefin, dessen Doppelbindung nicht
 5 endständig ist, enthalten, eingesetzt werden, so entstehen Gemische von Koppelprodukten und/oder Produkten, die mit entsprechenden bekannten Stofftrennungsverfahren, zum Beispiel Destillation, aufgearbeitet werden können.

- 10 Bei der Metathese von cyclischen Olefinen mit allylischen Alkoholen wird der Ring, der die olefinische Doppelbindung enthält, geöffnet. Aus Cycloolefinen kann so durch Metathese mit allylischen Alkoholen ein offenkettiger Alkohol erzeugt werden, dessen Kohlenstoffgerüst mindestens drei Kohlenstoffatome mehr umfaßt
 15 als das des eingesetzten Cycloolefins. Wird ein Cycloolefin erfindungsgemäß mit Butendiol umgesetzt, so entsteht ein α,ω -Dialkohol. Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet damit einen neuen Weg zur Herstellung von linearen Alkoholen auf Basis von Cycloolefinen statt auf der Basis von α -Olefinen und schafft
 20 so eine höhere Flexibilität bei der Herstellung von Alkoholen.

Bei der Metathese von Ethylen mit Butendiol zu Allylalkohol entsteht naturgemäß nur Allylalkohol und kein Koppelprodukt. Eine Metathese von Ethylen mit Allylalkohol führt naturgemäß nicht zur
 25 Synthese eines neuen, nicht eingesetzten, Produkts.

Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren die in WO-A-93/20111 offengelegten Ruthenium-Alkylidenverbindungen, die von A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau und A. F. Noels in
 30 J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1127 - 1128 beschriebenen Katalysatorsysteme auf Rutheniumbasis oder die von Schwab, Grubbs und Ziller, l. c., bekannten Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt.



In dieser Formel bedeuten R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder organische Reste oder Silylreste.

- 40 Als organische Reste geeignet sind zum Beispiel Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyl- oder Alkinylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Carboxylatreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkoxy- oder Aryl-
 45 oxireste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxy- oder Alkinyloxireste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonylreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit einem bis 20

Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl- oder Alkylsulfinylreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, die wiederum substituiert sein können.

- 5 Als Silylreste sind mit organischen Resten substituierte Silylreste geeignet. Als organische Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkoxi- oder Aryloxireste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen oder Dialkyl- oder Diaryl- oder Alkylarylaminoeste geeignet.
- 10 net.

- Bevorzugte Katalysatoren sind solche Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen einer der beiden Reste R^1 und R^2 Wasserstoff ist. Besonders bevorzugt werden solche Ruthenium-
- 15 verbindungen der allgemeinen Formel (I), bei denen einer der beiden Reste R^1 und R^2 Wasserstoff und der andere entweder eine Arylgruppe, zum Beispiel eine Phenylgruppe, oder eine Alkenylgruppe, zum Beispiel eine in 2-Position mit einem organischen, bevorzugterweise aromatischen Rest wie einer Phenylgruppe, sub-
- 20 stituierte 1-Ethenylgruppe, oder eine Silylgruppe, zum Beispiel eine Trialkyl- oder Triarylsilylgruppe, wie die Trimethylsilylgruppe oder die Triphenylsilylgruppe, ist.

- Die Arylgruppen, zum Beispiel Phenylgruppen, die im organischen
- 25 Rest oder im Alkenylrest oder im Silylrest vorhanden sein können, können auch wiederum substituiert sein, zum Beispiel mit einer oder mehreren Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxi- Alkylthio- oder Aminoresten mit je einem bis 6 C-Atomen. Beispiele für geeignete Substituenten sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-,
- 30 n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Methoxi-, Ethoxi-, Methylthio-, Ethylthio-, Amino-, Methylamino- oder Dimethylaminogruppen.

- X^1 und X^2 bedeuten anionische Liganden, zum Beispiel unabhängig
- 35 voneinander Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkoxi- oder Aryloxireste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkyl- oder Aryldiketonate mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Carboxylatreste mit einem bis 20 Kohlen-
- 40 stoffatomen, Alkyl- oder Arylsulfonate mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkylthioester mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkylsulfonyl- oder Alkylsulfinylreste mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen. Die genannten Reste können wiederum substituiert sein, zum Beispiel durch Halogen, Alkyl- oder Alkoxireste.
- 45 Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.

L^1 und L^2 bedeuten neutrale Elektronendonoren-Liganden. L^1 und L^2 können zum Beispiel unabhängig voneinander Phosphan oder alkyl-, cycloalkyl- oder arylsubstituierte Phosphane bedeuten, Phosphite, Phosphinite oder Phosphonite, Arsan, Stiban, Ammoniak, oder
5 alkyl-, cycloalkyl- oder arylsubstituierte Arsane, Stibane, Ether, aliphatische und aromatische Amine, Amide, Mercaptane, Thioether, Sulfoxide, Kohlenmonoxid, Nitrosyl oder π -Elektronendonoren wie aromatische Verbindungen, zum Beispiel mit organischen Resten substituiertes Benzol bedeuten. Als organische Reste
10 eines Benzol-Liganden sind inerte organische Reste geeignet, zum Beispiel Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxigruppen. Ein Beispiel für einen derartigen als neutralen Liganden geeigneten aromatischen π -Elektronendonator ist zum Beispiel Paramethylcumol.

15 Diese Liganden X^1 , X^2 , L^1 und L^2 können vier einzelne Liganden sein, es können aber auch mehrzählige anionische Liganden oder mehrzählige neutrale Liganden verwendet werden. Genauso können mehrzählige Liganden verwendet werden, die sowohl anionische als auch neutrale komplexierende Funktionen aufweisen, wie zum Bei-
20 spiel Cyclopentadienyl-, Indenyl- oder Fluorenylreste.

In bevorzugter Form bedeuten X^1 und X^2 Halogenidionen. In besonders bevorzugter Form bedeuten sowohl X^1 als auch X^2 Chlorid. In bevorzugter Form bedeuten L^1 und L^2 alkyl-, cycloalkyl- oder
25 aryl-, zum Beispiel phenylsubstituierte Phosphanliganden. In besonders bevorzugter Form bedeuten L^1 und L^2 cycloalkylsubstituierte Phosphanliganden, zum Beispiel Tris(cyclohexyl)phosphan oder Tris(cyclopentyl)phosphan.

30 Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator kann getrennt von der Metathesereaktion hergestellt werden und dem Reaktionsgemisch der Metathese zugesetzt werden. Es ist jedoch genauso möglich, in aus seinen Ausgangsstoffen in situ im Reaktionsgemisch der Metathesereaktion erst herzustellen.

35 Prinzipiell kann das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen durch Inkontaktbringen des Alkohols mit dem Olefin und dem Katalysator in einem Reaktor und gleich-
40 zeitiger oder anschließender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durchgeführt. Unter gleichzeitiger Aufarbeitung ist zum Beispiel die Abtrennung mindestens eines Teils von mindestens einem Produkt oder Koppelprodukt aus dem Reaktionsgemisch, während die Reaktion durchgeführt wird, zu verstehen.

45

Metathesereaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, so daß sich in Abhängigkeit des im Einzelfall verwendeten Olefins, Alkohols und Katalysators je nach den gewählten Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und Konzentrationen der Einsatzstoffe eine be-
5 stimmte Lage des Gleichgewichts einstellt. Um eine möglichst wirtschaftliche Verfahrensführung zu erreichen, ist es also im allgemeinen zweckmäßig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß das Gleichgewicht möglichst weit auf der Seite der gewünsch-
10 ten Produkte liegt. Weiterhin ist es, wenn die Lage des Gleichgewichts nicht bereits von vornherein besonders vorteilhaft ist, im allgemeinen wirtschaftlich zweckmäßig, durch möglichst rasche Entfernung der Produkte und/oder Koppelprodukte aus dem Reaktionsgemisch das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben und so für möglichst vollständigen Umsatz und hohe Raumzeitaus-
15 beute zu sorgen. Diese Verschiebung des Gleichgewichts kann, wenn nötig, zum Beispiel durch Entfernung des bei der Metathese neben dem gewünschten Alkohol-Produkt entstehenden Olefin-Koppelprodukts erfolgen. Genauso könnte das gewünschte Produkt selbst aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, wenn die Abtrennung des
20 Produkts technisch oder wirtschaftlich vorteilhafter ist als die des Koppelprodukts. Es ist ebenfalls möglich, Produkt und Koppelprodukt gleichzeitig aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und anschließend voneinander zu trennen. Die Verschiebung des Gleichgewichts kann aber genauso durch Zugabe eines Ausgangsstoffs im
25 Überschuß oder durch eine Kombination der beiden Methoden erfolgen.

Bei der Reaktion eines α -Olefins mit Allylalkohol und/oder Butendiol wird das Koppelprodukt Ethylen gebildet, das aufgrund seiner
30 hohen Flüchtigkeit leicht, zum Beispiel durch Destillation, aus dem Reaktionsraum abzutrennen ist. Dies gilt auch für die höheren Olefin-Koppelprodukte, die bei der Verwendung von Olefinen, deren Doppelbindung nicht endständig ist, und/oder bei der Verwendung von längerkettigen Allylalkoholen entstehen, solange ihre Flüchtigkeit höher ist als die des anderen Produkts oder der anderen
35 Produkte. Wenn die Produkte deutlich flüchtiger ist als die Koppelprodukte, können anstelle der Koppelprodukte auch die Produkte aus dem Reaktionsraum entfernt und so dem Gleichgewicht entzogen werden. Wenn die Flüchtigkeit von Koppelprodukten und Produkten
40 ähnlich groß ist, kann zum Beispiel durch Destillation ein Gemisch der Koppelprodukte und Produkte aus dem Reaktionsraum entfernt werden, das anschließend aufgetrennt wird, zum Beispiel durch Feindestillation, azeotrope Destillation, gegebenenfalls unter Zusatz von mindestens einem Hilfsstoff oder andere bekannte
45 Methoden der Stofftrennung.

- Das Verfahren kann beispielsweise in Rührkesselreaktoren, Schlaufenreaktoren, Rührkesselkaskaden oder in Rohrreaktoren durchgeführt werden. Diesen Reaktoren sind zur Abtrennung von Produkten, Koppelprodukten und/oder Nebenprodukten in der Anlage
- 5 zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Trenneinrichtungen wie zum Beispiel Destillationskolonnen, Phasenabscheider, Membrantrennvorrichtungen, Absorptionsvorrichtungen oder gleichwertige Apparate beigeordnet.
- 10 Bei einer diskontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung aus dem Olefin-Einsatzstoff, dem Alkohol-Einsatzstoff und dem Katalysator oder einer Lösung des Katalysators in einem Reaktor zur Reaktion gebracht. Dabei wird vorteilhafterweise der Katalysator oder die Lösung des Katalysators zu einer Mischung des verwendeten Olefin-Einsatzstoffs und
- 15 des Alkohol-Einsatzstoffs und gegebenenfalls eines Lösungsmittels gegeben. Sobald ein zufriedenstellender Umsatz erreicht ist, wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet und die Produkte werden isoliert. Alternativ kann, wenn die Lage des Gleichgewichts unbee-
- 20 friedigend ist, nach oder bereits während der Zugabe des Katalysators oder der Katalysatorlösung mit der Entfernung der Produkte und/oder Koppelprodukte aus dem Reaktionsraum und damit aus dem Gleichgewicht begonnen werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation eines kontinuierlich aus dem Reaktor entnommenen
- 25 Stoffstroms und Rückführung der unumgesetzten Einsatzstoffe in den Reaktionsraum geschehen. Der im Destillationssumpf zurückbleibende Katalysator kann wieder in einem neuen Ansatz verwendet werden.
- 30 Bei einer kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden der Katalysator oder eine Lösung des Katalysators, der Olefin-Einsatzstoff und der Alkohol-Einsatzstoff und kontinuierlich in den Reaktionsraum eingebracht, in dem sich weiterhin ein Lösungsmittel befinden kann. Es kann vorteilhaft sein,
- 35 die Komponenten zumindest teilweise als ein Gemisch von mindestens zwei Komponenten, zum Beispiel ein Gemisch des Olefins und des Alkohols, statt der reinen Komponenten zuzugeben, zum Beispiel dann, wenn aus der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Gemisch unumgesetzter Einsatz-
- 40 stoffe oder aus anderen Quellen ein zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignetes Stoffgemisch zur Verfügung steht. Aus dem Reaktionsraum werden kontinuierlich Koppelprodukte und Produkte entfernt. Dies kann beispielsweise durch Destillation eines kontinuierlich aus dem Reaktor entnommenen Stoffstroms und
- 45 Rückführung der unumgesetzten Einsatzstoffe und gegebenenfalls des Lösungsmittels in die Reaktion geschehen. Der im Destillationssumpf zurückbleibende Katalysator kann ebenfalls in die Reak-

tion zurückgeführt werden. Wenn nötig, zum Beispiel bei auftretender Desaktivierung, kann der Katalysator auch vor einer Rückführung wiederaufgearbeitet oder zumindest teilweise durch frischen ersetzt werden.

5

Die Abtrennung der Produkte und/oder der Koppelprodukte kann statt durch Destillation zum Beispiel auch durch Membrantrennverfahren, Absorptionsverfahren oder durch Kombinationen der Methoden erfolgen.

10

Im Normalfall entstehen im erfindungsgemäßen Verfahren außer den gewünschten Produkten und den anfallenden Koppelprodukten auch Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte sind zum Beispiel die durch die Selbstmetathese des verwendeten Olefins entstehenden höheren Olefine. Wenn beispielsweise ein α -Olefin verwendet wird, so kann dieses in einer Metathesereaktion mit sich selbst unter Abspaltung von Ethen in ein symmetrisches Olefin mit der Doppelbindung in der Mitte seines Kohlenstoffgerüsts übergehen. Diese höheren Olefine sind zwar ebenso zur Metathese mit den einzusetzenden allylischen Alkoholen befähigt, zeigen dabei aber im allgemeinen eine gegenüber α -Olefinen reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit, so daß, wenn die Metathese von α -Olefinen durchgeführt werden soll, im Interesse einer wirtschaftlich optimalen Raumzeitausbeute ihre Bildung unerwünscht ist und durch möglichst rasche Entfernung der gewünschten Produkte aus dem Gleichgewicht vermieden wird. Die Nebenprodukte können gemeinsam mit den gewünschten Produkten und den Koppelprodukten aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, zum Beispiel durch Destillation. Sie können jedoch auch durch ein gesondertes Trennverfahren für die Nebenprodukte entfernt werden, zum Beispiel durch Destillation eines eigens zu diesem Zweck aus dem Reaktionsraum entnommenen Teilstroms und Rückführung aller anderen Bestandteile außer den Nebenprodukten in den Reaktionsraum. Bei kontinuierlicher Durchführung des Verfahrens ist ihre Entfernung zu empfehlen, da ihre Konzentration im Reaktionsgemisch sonst stetig zunimmt.

Der Katalysator kann als Feststoff verwendet werden oder vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel, zum Beispiel unter Reaktionsbedingungen flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Butan, Pentan, Hexan oder Heptan, Chlorkohlenwasserstoffen wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol oder Xylole gelöst sein. Bevorzugt ist die Verwendung von Methylenchlorid oder Toluol. Die Reaktion selbst kann unter Verwendung eines Lösungsmittels, neben dem gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel für den Katalysator, oder zur Erhöhung der Raumzeitausbeute im allgemeinen vorzugsweise

lösungsmittelfrei, abgesehen vom gegebenenfalls für den Katalysator verwendeten Lösungsmittel, durchgeführt werden. Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kann ein anderes oder vorzugsweise das gleiche Lösungsmittel wie bei der Lösung des Katalysators verwendet werden. Wird als Alkohol 1,4-But-2-en-diol in höheren Konzentrationen verwendet, so kann es vorteilhaft sein, einen Löslichkeitsvermittler zuzugeben. Als Löslichkeitsvermittler kann zum Beispiel Aceton und/oder Ethylenglykoldibutylether verwendet werden.

10

Die zur Durchführung der Reaktion geeignete Temperatur ist im allgemeinen niedriger als 200°C. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen ist es meistens vorteilhaft, die Reaktion unterhalb von 120°C vorzunehmen. Bevorzugterweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unterhalb von 80°C durchgeführt. Nach unten ist der im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbare Temperaturbereich nur durch das Gebot wirtschaftlich befriedigender Raumzeitausbeuten begrenzt. Im allgemeinen ist es sinnvoll, Temperaturen oberhalb - 20°C, bevorzugt oberhalb 0°C und in besonders bevorzugter Weise oberhalb von + 20°C zu wählen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Reaktionsdruck ist im allgemeinen kein kritischer Parameter. Er kann zum Beispiel bis 325 bar Überdruck betragen, vorzugsweise wird ein Überdruck nicht höher als 10 bar und im besonderen ein Überdruck nicht höher als 2 bar eingestellt. Im allgemeinen wird der absolute Reaktionsdruck oberhalb von 20 mbar liegen, vorzugsweise oberhalb von 0,1 bar und im besonderen oberhalb von 0,5 bar.

Das molare Verhältnis des eingesetzten Olefins zum eingesetzten Alkohol kann prinzipiell in sehr weiten Grenzen variiert werden. Es ist aufgrund der zunehmenden Bildung von Produkten der Selbstmetathese von Olefin oder Alkohol vorteilhaft, dieses Verhältnis im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100 einzustellen. Meistens wird es vorteilhaft sein, es im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 einzustellen. Bevorzugterweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 und in besonders bevorzugter Weise im Bereich von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5. Das molare Verhältnis von eingesetztem Olefin zum Katalysator liegt im allgemeinen im Bereich von 10 : 1 bis 20 000 : 1, vorzugsweise im Bereich von 50 : 1 bis 8 000 : 1 und in besonders bevorzugter Weise im Bereich von 100 : 1 bis 5 000 : 1.

In der Regel ist die Umsetzung nach einer Minute bis fünf Stunden beendet.

Die Produkte der Metathesereaktion zwischen einem Olefin und einem allylischen Alkohol sind naturgemäß wiederum ein Olefin und ein allylischer Alkohol, oder, wenn ein cyclisches Olefin verwendet wurde, ist das Produkt wiederum ein allylischer Alkohol mit einer bezogen auf die neue Allyleinheit ω -ständigen Doppelbindung.

Sofern im erfindungsgemäßen Verfahren ein Olefin entsteht, wird es vom produzierten allylischen Alkohol abgetrennt und als Koppelprodukt gewonnen. Das Olefin-Koppelprodukt kann anschließend in jedem anderen Verfahren, in dem Olefine als Einsatzstoff Verwendung finden, zum Beispiel Polymerisation, Oxidation, thermisches oder katalytisches Cracken oder Metathesereaktionen eingesetzt werden.

15

Der im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Stufe der Metathesereaktion hergestellte allylische Alkohol hat, ohne daß hier der möglichen cis/trans-Isomerie in irgendeiner Form Rechnung getragen wird, die allgemeine Formel (IV):

20



in der die Substituenten R^3 , R^4 , R^9 , R^{10} und R^{11} die oben genannten Bedeutungen haben.

Diese Alkohole können prinzipiell als solche verwendet werden. Im Normalfall werden sie aber hydriert werden, um die allylische Doppelbindung in eine Einfachbindung umzuwandeln. Dies kann nach jedem bekannten Hydrierverfahren, mit dem C=C-Doppelbindungen in C-C-Einfachbindungen umgewandelt werden können ohne Hydroxigruppen zu reduzieren, geschehen. Wenn gewünscht, können gleichzeitig in diesem Hydrierschritt weitere Doppelbindungen, die unter Umständen in den Resten R^3 , R^4 , R^9 , R^{10} und R^{11} enthalten sind, beispielsweise bei Verwendung cyclischer Olefine, ebenfalls mit hydriert werden. Beispielsweise können Alkohole der allgemeinen Formel (IV) in Gegenwart heterogener Katalysatoren, die Metalle der 8. Nebengruppe enthalten, mit Wasserstoff umgesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Platin oder Palladium auf inerten Trägern wie porösem Siliciumdioxid oder porösem Aluminiumoxid.

Wenn mindestens einer der beiden Reste R^{10} und R^{11} im allylischen Alkohol der Formel (IV) Wasserstoff ist, können auch durch Umlagerung der allylischen Doppelbindung und die sich automatisch anschließende Keto/Enol-Tautomerisierung aus dem allylischen Alkohol Aldehyde oder Ketone hergestellt werden. Aldehyde entste-

hen, wenn beide Reste R^{10} und R^{11} Wasserstoff sind, wenn nur einer der beiden Wasserstoff ist, so entstehen Ketone. Diese Umlagerung wird zum Beispiel durch bestimmte Rutheniumverbindungen oder metallisches Ruthenium auf einem inerten Aluminiumoxidträger katalysiert. Verfahren, die eine derartige Umlagerung unter Rutheniumkatalyse nutzen und die auch im erfindungsgemäßen Verfahren zur Weiterverarbeitung des hergestellten allylischen Alkohols zu Aldehyden oder Ketonen einsetzbar sind, sind beispielsweise aus den Schriften US-A-4 117 016, WO-A-91/03449 oder WO-A-95/19334 bekannt.

Die derart aus einem verwendeten α -Olefin durch Umsetzung mit Allylalkohol als Endprodukt entstehenden Alkohole oder Aldehyde entsprechen den Produkten, die aus einer Oxo-Synthese und gegebenenfalls einer nachfolgenden Hydrierung unter Einsatz desselben Olefins hervorgehen, mit dem Unterschied, daß bei einer Vorgehensweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der bei der Oxo-Synthese zwangsweise anfallende Anteil an unerwünschten iso-Aldehyden und iso-Alkoholen nicht anfällt. Weiterhin können die gewünschten Aldehyde und Alkohole im Gegensatz zur Oxo-Synthese auch aus cyclischen Olefinen gewonnen werden. Darüber hinaus können im Gegensatz zur Oxo-Synthese mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Einsatz allylischer Alkohole, von deren Resten R^{10} und R^{11} mindestens einer nicht Wasserstoff sind, auch sekundäre und tertiäre Alkohole oder Ketone hergestellt werden.

Beispiele

Beispiele 1 bis 6

In einem Schlenkrohr wurde ein Gemisch aus 5 ml Olefin und einer äquimolaren Menge Allylalkohol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ (Ph bedeutet eine Phenylgruppe, Cy ein Cyclohexylgruppe) in CH_2Cl_2 versetzt. Die Molverhältnisse von Olefin, Alkohol und Katalysator betrugen 100 : 100 : 1. Binnen weniger Minuten beobachtete man in allen Fällen eine charakteristische Farbänderung der Lösung von violett über weinrot nach orange. Entstandenes Ethen konnte über einen Blasenähler entweichen. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurden Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Die verwendeten Olefine, die erzielten Umsätze an Olefin und die gemessenen Selektivitäten zu Alkohol aus der Kreuzmetathese und zu Nebenprodukten aus der Selbstmetathese des Olefins sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	Bsp. Nr.	Olefin	Umsatz [Mol-%]	Selektivität zum Alkohol [Mol-%]	Selektivität zu Nebenprodukten [Mol-%]
5	1	1-Hexen	16 %	74 % Heptenol	25 % Decen
	2	1-Octen	12 %	72 % Nonenol	28 % Tetradecen
	3	1-Nonen	13 %	72 % Decenol	26 % Hexadecen
	4	1-Decen	12 %	72 % Undecenol	27 % Octadecen
10	5	1-Undecen	12 %	71 % Dodecenol	27 % Eicosen
	6	1-Dodecen	11 %	74 % Tridecenol	26 % Doeicosen

Beispiel 7

- 15 In einem Schlenkrohr wurde ein äquimolares Gemisch aus 25 ml Cyclopenten und 19.5 ml Allylalkohol (jeweils 0.29 Mol) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 239 mg (0.29 mMol) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 versetzt. Neben einer heftigen Gasentwicklung (Ethen konnte über einen Blasenähler entweichen) beobachtete man binnen weniger Minuten die o. g. charakteristische Farbänderung der Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an Cyclopenten betrug 83 Mol-% und die Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten betrugen in Mol-%:

- 25 2,7-Octadien-1-ol: 59;
 2,7,12-Tridecatrien-1-ol: 27;
 2,7,12,17-Octadecatetraen-1-ol: 7;
 But-2-en-1,4-diol: 6;
 30 1,6-Heptadien: 1.

Beispiel 8

- 35 In einem Schlenkrohr wurde ein äquimolares Gemisch aus 25 ml cis-Cycloocten und 15 ml Allylalkohol (jeweils 0.19 Mol) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 156 mg (0.19 mMol) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 versetzt. Neben einer allmählichen Gasentwicklung (Ethen konnte über einen Blasenähler entweichen) beobachtete man binnen weniger Minuten die o. g. charakteristische Farbänderung der Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an Cycloocten betrug 33 Mol-% und die Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten betrugen in Mol-%:

- 45 2,10-Undecadienol-1-ol 76;
 2,10,18-Nonadecatrien-1-ol 4;
 But-2-en-1,4-diol 19;

1,9-Decadien

1.

Beispiel 9

- 5 In einem Schlenkrohr wurde ein äquimolares Gemisch aus 25 ml 1,5-Cyclooctadien und 13.9 ml Allylalkohol (jeweils 0.2 Mol) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 250 mg (0.3 mMol) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 versetzt. Neben einer heftigen Gasentwicklung (Ethen konnte über einen Blasenähler
- 10 entweichen) beobachtete man binnen weniger Minuten die o. g. charakteristische Farbänderung der Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an Cyclooctadien betrug 48 Mol-% und die Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten betrugen in
- 15 Mol-%:

2,6,10-Undecatrien-1-ol	65;
2,6,10,14,18-Nonadecapentaen-1-ol	5;
But-2-en-1,4-diol	8;
20 1,5,9-Decatrien	22.

Beispiel 10

- In einem Schlenkrohr wurde ein äquimolares Gemisch aus 25.0 ml
- 25 Cyclopenten und 23.9 ml But-2-en-1,4-diol (jeweils 0.29 Mol) in 5 ml Ethylenglykoldibutylether vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 239 mg (0.29 mMol) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 versetzt. Man beobachtete binnen weniger Minuten die o. g. charakteristische Farbänderung der Lösung. Nach einer Reaktions-
- 30 zeit von 30 min wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an Cyclopenten betrug 24 Mol-% und die Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten betrugen in Mol-%:

35 2,7-Nonadien-1,6-diol	64;
2,7,12-Tetradectrien-1,13-diol	36.

Beispiel 11

- 40 In einem Druckbehälter wurde 40.0 g Butendiol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 400 mg $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (Ph bedeutet eine Phenylgruppe, Cy eine Cyclohexylgruppe) in 12 ml eines Gemisches aus gleichen Volumenteilen CH_2Cl_2 und N-Methylpyrrolidon versetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur
- 45 Ethylen bis zu einem Druck von 30 bar aufgepreßt, danach die Reaktionsmischung auf 50°C erwärmt und der Druck durch weitere Zufuhr von Ethylen auf 75 bar erhöht. Im Verlaufe von 2 Stunden

wurde der im Verlauf der Reaktion sinkende Druck durch weitere Zugaben von Ethylen auf 75 bar gehalten. Anschließend wurde der Druckbehälter entspannt und der Reaktionsaustrag gaschromatographisch analysiert. Die Auswertung des Gaschromatogramms nach 5 Flächen-% ergab einen Butendiolumsatz von 58 % und eine Selektivität zu Allylalkohol von 87 %.

10

15

20

25

30

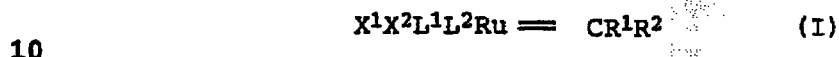
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden
5 aus Olefinen durch Kreuzmetathese von Olefinen mit Alkoholen,
die im Molekül mindestens eine C=C-Doppelbindung enthalten,
an Katalysatoren der allgemeinen Formel (I)



in der

15 R^1, R^2 Wasserstoff oder einen organischen Rest oder einen
Silylrest;

X^1, X^2 anionische Liganden;

20 L^1, L^2 neutrale Elektronendonator-Liganden

bedeuten; und gegebenenfalls anschließende Hydrierung und/
oder Isomerisierung, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkohole
mit mindestens einer Doppelbindung im Molekül verwendet, in
denen mindestens eine Hydroxigruppe in Allylstellung zu einer
25 C=C-Doppelbindung steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein monosubstituiertes Olefin mit mindestens einer endständigen
C=C-Doppelbindung verwendet.

- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein lineares Olefin mit einer endständigen C=C-Doppelbindung
verwendet.

- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein cyclisches Olefin mit mindestens einer C=C-Doppelbindung
verwendet.

- 40 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein monocyclisches Olefin mit einer C=C-Doppelbindung
verwendet.

45



6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohol mit mindestens einer Doppelbindung im Molekül Allylalkohol (Prop-2-en-1-ol) und/oder Butendiol (But-2-en-1,4-diol) verwendet.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Allylalkohol durch Metathese von Ethylen mit But-2-en-1,4-diol herstellt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Metathesekatalysator der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der X und X¹ Halogene, L und L¹ substituierte Phosphane, R¹ einen Arylrest und R² Wasserstoff darstellen.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metathese bei Temperaturen von - 20 bis + 120°C durchführt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis des eingesetzten Olefins zum eingesetzten Alkohol im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 100 liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metathese bei einem Druck von 0,5 bis 325 bar durchführt.

25

30

35

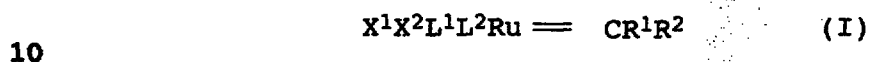
40

45



Preparation of alcohols and/or aldehydes from olefins

The present invention relates to a process for preparing alcohols
 5 and/or aldehydes from olefins by cross-metathesis of olefins with
 alcohols whose molecule includes at least one C=C double bond
 over catalysts of the formula (I)



where

R¹ and R² are hydrogen or an organic radical or a silyl radical;
 15

X¹ and X² are anionic ligands; and

L¹ and L² are neutral electron donor ligands;

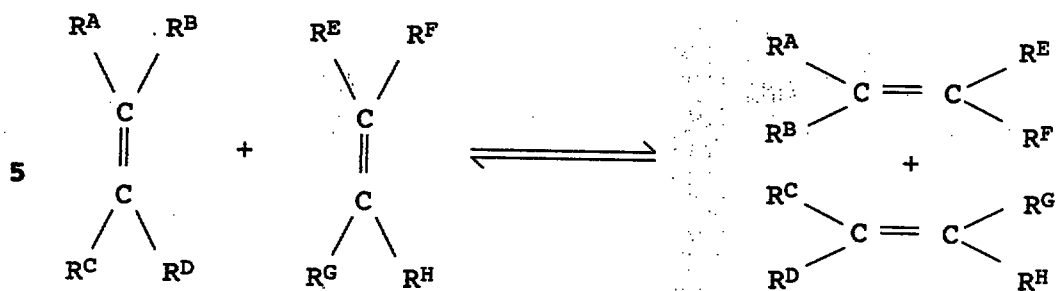
20 with optional subsequent hydrogenation and/or isomerization.

Alcohols are valuable solvents or intermediates in organic
 syntheses, for example for preparing phthalates, acrylates or
 sulfonates. The aldehydes are used, for example, as intermediates
 25 for preparing the corresponding alcohols or acids.

A widely known and technically widespread reaction of olefins is
 catalytic olefin metathesis. A general overview of olefin
 metathesis is given, for example, by K. Weissmehl and H.-J. Arpe
 30 in Industrielle Organische Chemie, 4th Edition, 1994, VCH
 Verlagsgesellschaft Weinheim, on pages 94 to 98.

Olefin metathesis corresponds formally to the exchange of the
 alkylidene groups of two olefin molecules. The reaction mechanism
 35 is usually formulated as metal-catalyzed scission of the double
 bonds in the original olefins and their subsequent reformation to
 give the products. The reaction is reversible. A general, formal
 equation which highlights the exchange of the substituents
 labeled R^A, R^B, ..R^H but does not take into account the actual
 40 cis/trans stereochemistry is given below:

2



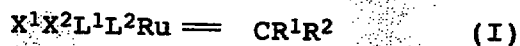
- 10 In general a distinction is made between self-metathesis, in which one olefin is converted to a mixture of two olefins differing in molar mass, an example being the transformation of two molecules of propene into one of ethene and one of 2-butene, and cross-metathesis, where two different olefins are converted to two new olefins, an example being the transformation of propene and 1-butene into ethene and pentene.

- Metathesis reactions of functionalized olefins, that is those composed of additional elements as well as just carbon and hydrogen, are described much more rarely than metathesis reactions of pure hydrocarbon olefins. The most frequent examples relate to metathesis reactions of unsaturated ethers, esters and halides. For example, J.C. Mol and E.F.G. Woerlee in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 330 - 331, describe the self-metathesis of ethers and formyl esters of unsaturated alcohols, with elimination of ethylene, over a tin-promoted rhenium oxide catalyst on an alumina support. US-A-5,342,985 discloses the self-metathesis of ethers and esters of unsaturated alcohols over special organorhenium oxides.
- GB-A-2 131 429 describes the self- or cross-metatheses, which it refers to generally as dismutation, of functionalized olefins. In accordance with all of the rest of the prior art, preference is given therein - on page 1, lines 49 to 52 - to those oxygen substituents which are not hydroxyl. The suitability, in principle, of hydroxy-substituted olefins for metathesis reactions cannot be inferred from this document. α -Olefins ω -substituted by hydroxyl, such as 4-penten-1-ol, in which olefins the hydroxyl group is further away from the double bond than if it were in the allyl position, can be metathesized with a specific ruthenium catalyst according to P. Schwab, R.H. Grubbs and J.W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 100 - 110. α -Olefins of this kind with an ω hydroxyl group do not, however, display the high reactivity known for olefins having an allylic hydroxyl, especially not their propensity to allyl isomerization.

In the metathesis of an α -olefin with a hydroxyalkene where the oxygen substituent is further away from the double bond than if it were in the allyl position, at least two carbons are added onto the original α -olefin. On the basis of the common industrial α -olefins with a particular number of carbons, therefore, it is not possible by means of metathesis reactions with such hydroxyalkenes to obtain the alcohols or aldehydes having a carbon framework which originates from the original carbon framework of the α -olefin by addition of exactly one carbon. However, it is precisely such alcohols and aldehydes obtained by incorporating only one C atom which are of industrial interest. On the industrial scale they are obtained by oxo synthesis, in which α -olefins are reacted with a mixture of carbon monoxide and hydrogen to form aldehydes. This process of hydroformylation, however, is disadvantageous in that only α -olefins can be reacted and, after hydrogenation, only primary alcohols are obtainable. Furthermore, the ratio of *n*-products to the unwanted *iso*-products is unsatisfactory. Allyl alcohol cannot be obtained by hydroformylation and instead must be prepared from propene by an at least two-stage route.

It is an object of the present invention, therefore, to discover a process for preparing alcohols and/or aldehydes from α -olefins which makes it possible to prepare these products simply and with high selectivity while very largely avoiding the formation of *iso*-products. Furthermore, it should be possible to employ this process industrially in place of the oxo technology commonly used. By applying the process it should be possible, therefore, from the olefin feedstocks which are generally present in industry to prepare the alcohols and/or aldehydes which are generally required. To do this it is necessary for the carbon framework of the resulting alcohol and/or aldehyde to originate from the carbon framework of the olefin used by expansion by exactly one carbon. For increased flexibility, furthermore, the process should also permit the preparation of secondary and tertiary alcohols and should also enable the *n*-alcohols required industrially to be prepared from feedstocks other than linear α -olefins. Furthermore, the process should open up a simple route to preparing allyl alcohol.

We have found that this object is achieved by a process for preparing alcohols and/or aldehydes from olefins by cross-metathesis of olefins with alcohols whose molecule includes at least one C=C double bond over catalysts of the formula (I)



where

R¹ and R² are hydrogen or an organic radical or a silyl radical;

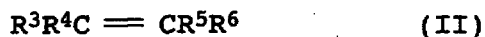
5 X¹ and X² are anionic ligands; and

L¹ and L² are neutral electron donor ligands;

with optional subsequent hydrogenation and/or isomerization,
10 which comprises using alcohols having at least one double bond in the molecule, in which at least one hydroxyl is in the allyl position relative to a C=C double bond.

The basis for the invention is the surprising finding that not
15 only are the ruthenium compounds of the formula (I) stable to hydroxyl groups but also allyl alcohols, i.e. olefins having an allylic hydroxyl, which are usually highly reactive and isomerize very readily, can be metathesized over these catalysts.

20 Suitable starting materials for the novel process are olefins of the formula (II):



25

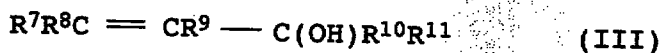
of generally 3 to 50 carbons, especially 3 to 30 carbons and, with preference, of 3 to 20 carbons. R³, R⁴, R⁵ and R⁶ independently can be hydrogen or an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, araliphatic or heteroaromatic radical, for example
30 alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, for example phenyl, alkaryl or aralkyl. The radicals can be substituted by other organic radicals and may also include heteroatoms, in the form for example of alkoxy substituents, ester groups, or amino or alkylamino functions. Heteroatoms such
35 as oxygen, sulfur and nitrogen can also be part of an aromatic or cyclic radical. R³ with R⁴, and/or R⁵ with R⁶, can also be parts of a ring system, for example of 4 to 16 carbons, comprising R³, R⁴ and the double bond carbon attached to both of the latter, or R⁵, R⁶ and the double bond carbon attached to both of the latter.
40 Mono- or polycyclic olefins, that is those in which R³ with R⁵ or R⁶, and/or R⁴ with R⁵ or R⁶, and in each case with the carbons of the double bond, form a ring system and where R³ with R⁴, and/or R⁵ with R⁶, may likewise be parts of ring systems comprising these radicals and, if appropriate, the corresponding carbons of the
45 double bond as well, can also be converted to alcohols, with the

opening of all of their rings which contain the double bond that is subject to metathesis.

Preferably, the olefins employed in the novel process are
 5 monosubstituted olefins having 3 to 20 carbons and at least one terminal C=C double bond. In these olefins R⁴, R⁵ and R⁶ are hydrogen. R³ is an organic radical of at least one carbon. Examples of α-olefins preferably used in the novel process are those in which R³ is linear saturated alkyl of one to 18 carbons,
 10 such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl or decyl. R³ can also be saturated cycloalkyl of three to 18 carbons, for example cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl. R³ can also be branched saturated alkyl, such as 2-propyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 1,1-dimethylethyl or any
 15 branched isomeric pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl or decyl. R³ can also be an unsaturated radical having one or more double and/or triple bonds which originates from the abovementioned saturated radicals by the formal removal of at least two hydrogens on adjacent carbons, examples being vinyl, propenyl,
 20 butenyl, 1-prop-2-enyl, 1-but-2-enyl or 1-but-3-enyl. R³ can likewise be an aromatic radical, for example unsubstituted or substituted phenyl or 1- or 2-naphthyl.

It is likewise preferred to employ cycloolefins of 4 to
 25 16 carbons in the novel process. In these olefins R³ with R⁵ or R⁶, and/or R⁴ with R⁵ or R⁶, and in each case with the carbons of the double bond, form a ring system. In addition to the double bond or bonds that are to be subjected to metathesis, this ring system may also include further double or triple bonds, or
 30 heteroatoms such as oxygen, sulfur or nitrogen. The cycloolefin may also be substituted by inert radicals. Examples of cycloolefins that can be used in the novel process are cyclopentene, cycloheptene, cyclooctene, cyclooctadiene, cyclododecene, cyclododecadiene, cyclododecatriene, dimeric
 35 cyclopentadiene, norbornene or norbornadiene.

The alcohols having at least one double bond in the molecule that are used in the novel process have at least one hydroxyl in the allyl position relative to the double bond, as illustrated in the
 40 formula (III). In the text below they are generally referred to as allylic alcohols.



R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ and R¹¹ independently can be hydrogen or an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, araliphatic or heteroaromatic radical, for example alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl, for example phenyl, alkaryl or aralkyl. The radicals can be substituted by further organic radicals and may also include heteroatoms, for example in the form of alkoxy substituents, ester groups, amino functions or alkylamino functions. Heteroatoms such as oxygen, sulfur and nitrogen may also be part of an aromatic or cyclic radical. The radicals can be linked with one another and can be parts of a ring system having, for example, 4 to 12 carbons.

If an allylic alcohol is employed in the novel process whose radicals R¹⁰ and/or R¹¹ are not hydrogen but, for example, one or two alkyls or aryls, alkenyls or alkynyls or other substituents, then secondary or tertiary alcohols are formed. These secondary and tertiary alcohols cannot be prepared by oxo synthesis. It is an additional advantage of the novel process to be able to generate secondary and tertiary alcohols.

20

Owing to the high industrial requirement for primary alcohols, however, in the majority of cases R¹⁰ and R¹¹ will be hydrogen.

R⁷, R⁸ and R⁹ independently of one another can be hydrogen or linear saturated alkyl of one to 10 carbons, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl or decyl. They may also be saturated cyclic alkyls of three to 10 carbons, for example cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl. They can also be branched saturated alkyls, such as 2-propyl, 2-butyl, 2-methyl-1-propyl, 1,1-dimethylethyl or any branched isomeric pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl or decyl. They can additionally be unsaturated radicals having one or more double and/or triple bonds, which originate from the abovementioned saturated radicals by the formal removal of at least two hydrogens located on adjacent carbons, examples being vinyl, propenyl, butenyl, 1-prop-2-enyl, 1-but-2-enyl or 1-but-3-enyl. They can similarly be aromatic radicals, for example unsubstituted or substituted phenyl or 1- or 2-naphthyl. All of these radicals can also contain inert substituents and/or heteroatoms. They can also be attached to the C atom of the allylic alcohol by way of heteroatoms, for example oxygen, nitrogen or sulfur, for instance in the form of alkoxy or alkylthio of one to 10 carbons.

45

Examples of such alcohols which are available industrially in very large quantities and are preferably employed in the novel process are 2-propen-1-ol (allyl alcohol) and 2-butene-1,4-diol (butenediol).

5

The alcohols can also be used as a mixture of at least two individual compounds, for example allyl alcohols with butenediol.

10 In a preferred embodiment of the invention, the olefin employed is ethylene and is reacted with butenediol to form allyl alcohol.

The metathesis of acyclic olefins with allylic alcohols produces both a new allylic alcohol and an olefin coupling product. The metathesis of α -olefins with allyl alcohol produces the desired
15 metathesis product and ethylene as coupling product. The coupling product, for example ethylene, can be recovered in the novel process and can be used, for example, as a raw material for other processes. The metathesis of α -olefins with butenediol produces, in a first step, the desired metathesis product and allyl alcohol
20 as coupling product. The latter reacts, in a second step, with the α -olefin to give the ultimate coupling product, ethylene. If use is made of longer-chain allylic alcohols whose radicals R^7 and/or R^8 are not hydrogen and/or of olefins whose double bond is not terminal, the coupling products are higher olefins. If
25 mixtures of alcohols including at least one higher allyl alcohol and/or mixtures of olefins comprising at least one olefin whose double bond is not terminal are employed, the result is mixtures of coupling products and/or products which can be worked up by appropriate, known physical separation techniques, for example
30 distillation.

In the metathesis of cyclic olefins with allylic alcohols the ring containing the olefinic double bond is opened. By subjecting cycloolefins to metathesis with allylic alcohols, therefore, an
35 open-chain alcohol can be produced whose carbon framework comprises at least three carbons more than that of the cycloolefin employed. If a cycloolefin is reacted with butenediol by the process of the invention, an α,ω -dialcohol is produced. The novel process therefore opens up a new route for preparing
40 linear alcohols based on cycloolefins instead of on α -olefins and thus provides greater flexibility in the preparation of alcohols.

The metathesis of ethylene with butenediol to form allyl alcohol of course produces only allyl alcohol, and no coupling product.
45 The metathesis of ethylene with allyl alcohol does not of course lead to the synthesis of a new product that is not employed.

Catalysts used in the novel process are the ruthenium-alkylidene compounds disclosed in WO-A-93/20111, the ruthenium-based catalyst systems described in A.W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau and A.F. Noels in J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1127 - 1128, or the ruthenium compounds disclosed by Schwab, Grubbs and Ziller, loc. cit., of the formula I.



10

In this formula R^1 and R^2 independently can be hydrogen or organic radicals or silyl radicals.

Examples of suitable organic radicals are alkyls, cycloalkyls or aryls of one to 20 carbons, alkenyls or alkynyls of 2 to 20 carbons, carboxylate radicals of one to 20 carbons, alkoxys or aryloxys of one to 20 carbons, alkenyloxys or alkynyloxys of 2 to 20 carbons, alkoxycarbonyls of 2 to 20 carbons, alkylthios of one to 20 carbons, or alkylsulfonyls or alkylsulfinyls of one to 20 carbons, all of which may themselves be substituted.

Suitable silyl radicals are silyls substituted by organic radicals. Examples of organic substituents are alkyls, cycloalkyls or aryls of one to 20 carbons, alkoxys or aryloxys of one to 20 carbons, or dialkyl- or diaryl- or alkylarylamino.

Preferred catalysts are those ruthenium compounds of the formula (I) in which one of R^1 and R^2 is hydrogen. Particular preference is given to those in which one of R^1 and R^2 is hydrogen and the other is either aryl, for example phenyl, or alkenyl, for example 1-ethenyl substituted in position 2 by an organic, preferably aromatic radical such as phenyl, or is silyl, for example trialkylsilyl or triarylsilyl, such as trimethylsilyl or triphenylsilyl.

35

The aryls, for example phenyls, which may be present in the organic or in the alkenyl or in the silyl radical may themselves also be substituted, for example by one or more alkyls, cycloalkyls, aryls, alkoxys, alkylthios or aminos each of one to 6 C atoms. Examples of suitable substituents are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, cyclohexyl, cyclopentyl, phenyl, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, amino, methylamino or dimethylamino.

X^1 and X^2 are anionic ligands, for example independent halogens such as fluorine, chlorine, bromine or iodine, hydrogen, alkyl, cycloalkyl or aryl of one to 20 carbons, alkoxy or aryloxy of one

to 20 carbons, alkyl- or aryl diketones of 3 to 20 carbons, carboxylate radicals of one to 20 carbons, alkyl- or arylsulfonates of one to 20 carbons, alkylthios of one to 20 carbons, or alkylsulfonyl or alkylsulfinyl of one to 20 carbons. These radicals may themselves be substituted, for example by halogen, alkyl or alkoxy. Aryl is preferably phenyl or naphthyl.

L^1 and L^2 are neutral electron donor ligands. L^1 and L^2 can, for example, independently be phosphane or alkyl-, cycloalkyl- or aryl-substituted phosphines, or phosphites, phosphinites or phosphonites, arsane, stibane, ammonia, or alkyl-, cycloalkyl- or aryl-substituted arsanes, stibanes, ethers, aliphatic and aromatic amines, amides, mercaptans, thioethers, sulfoxides, carbon monoxide, nitrosyl or π -electron donors such as aromatic compounds, for example benzene substituted by organic radicals. Suitable organic radicals of a benzene ligand are inert organic radicals such as alkyls, alkenyls or alkoxys. One example of such an aromatic π -electron donor suitable for use as a neutral ligand is paramethylcumene.

These ligands X^1 , X^2 , L^1 and L^2 can be four individual ligands; however, it is also possible to use multidentate anionic ligands or multidentate neutral ligands. Multidentate ligands can also be used that have both anionic and neutral complexing functions, for example cyclopentadienyl, indenyl or fluorenyl radicals.

X^1 and X^2 are preferably halide ions. With particular preference, both X^1 and X^2 are chloride. L^1 and L^2 are preferably alkyl-, cycloalkyl- or aryl-, for example phenyl-, substituted phosphine ligands. With particular preference, L^1 and L^2 are cycloalkyl-substituted phosphine ligands, for example tris(cyclohexyl)-phosphine or tris(cyclopentyl)phosphine.

The catalyst to be used in accordance with the invention can be prepared separately from the metathesis reaction and added to the reaction mixture, although it is also possible to prepare it in situ from its starting materials in the metathesis reaction mixture.

40

The novel process can in principle be conducted continuously or discontinuously. The novel process is generally conducted by bringing the alcohol into contact with the olefin and the catalyst in the reactor and working up the reaction mixture simultaneously or subsequently. Simultaneous workup is understood, for example, as the separation of at least some of at

least one product or coupling product from the reaction mixture while the reaction is being carried out.

- Metathesis reactions are equilibrium reactions, so that depending on the specific olefin, alcohol and catalyst used and on the chosen reaction conditions, such as pressure, temperature and feedstock concentrations, equilibrium is established at a particular position. To maximize the economic efficiency of the process regime, therefore, it is generally judicious to choose the reaction conditions such that the equilibrium lies as far as possible toward the side of the desired products. Furthermore, if the position of the equilibrium is not already particularly advantageous, it is generally economically judicious to shift the equilibrium toward the product side by removing the principal products and/or coupling products from the reaction mixture as quickly as possible, thereby maximizing the degree of conversion and the space-time yield. The equilibrium can if necessary be subjected to such shifting by, for example, removing the olefin coupling product which is formed in the metathesis alongside the desired alcohol product. Just as easily, however, the desired product itself could be removed from the reaction mixture, should the separation of this product be technically or economically more advantageous than that of the coupling product. It is likewise possible to remove principal product and coupling product from the reaction mixture simultaneously and then to separate them. The equilibrium can also be shifted, furthermore, by adding one starting material in excess, or by a combination of the two methods.
- In the reaction of an α -olefin with allyl alcohol and/or butenediol the coupling product formed is ethylene, which because of its high volatility is easy to remove from the reaction space, for example by distillation. This also applies to the higher olefin coupling products which are produced when use is made of olefins whose double bond is not terminal and/or of longer-chain allyl alcohols, provided their volatility is higher than that of the other product or products. If the principal products are substantially more volatile than the coupling products, it is also possible to remove the principal products from the reaction space, and thus withdraw them from the equilibrium, instead of the coupling products. If the volatilities of coupling product and principal product are alike, a mixture of the coupling products and principal products can be removed from the reaction space, for example by distillation, and then separated, for example by precision distillation, azeotropic distillation, with

or without the addition of at least one auxiliary, or other methods of physical separation.

The process can be conducted, for example, in stirred reactors,
5 loop reactors, cascades of stirred reactors or in tube reactors. For separating principal products, coupling products and/or byproducts in the plant for implementing the novel process, these reactors are equipped with separation devices such as, for example, distillation columns, phase separators, membrane
10 separation devices, absorption devices or equivalent apparatus.

In the case of discontinuous implementation of the novel process a mixture of the olefin feedstock, the alcohol feedstock and the catalyst, or a solution of the catalysts, is introduced into a
15 reactor for the reaction. In this context, the catalyst or catalyst solution is advantageously added to a mixture of the olefin feedstock used and of the alcohol feedstock, with or without a solvent. As soon as a satisfactory degree of conversion has been reached, the reaction mixture is worked up and the
20 products are isolated. Alternatively, if the position of the equilibrium is unsatisfactory, removal of the principal products and/or coupling products from the reaction space, and thus from the equilibrium, can be commenced after or even during the addition of the catalyst or catalyst solution. This can be done,
25 for example, by distilling a stream of material withdrawn continuously from the reactor and recycling the unreacted feedstocks into the reaction space. The catalyst which remains in the distillation bottoms can be used again in a new batch.

30 With continuous implementation of the novel process, the catalyst or a catalyst solution, the olefin feedstock and the alcohol feedstock and [sic] are introduced continuously into the reaction space, which may also contain a solvent. It may be advantageous to add the components not in pure form but, at least in part, as
35 a mixture of at least two components, for example a mixture of the olefin and the alcohol, for example when a mixture of unreacted starting materials is available from the workup of the reaction products of the novel process, or when a composition suitable for use in the novel process is available from other
40 sources. Principal and coupling products are removed continuously from the reaction space. This can be done, for example, by distilling a stream of material withdrawn continuously from the reactor and recycling the unreacted feedstocks and, if appropriate, the solvent, to the reaction. The catalyst which
45 remains in the distillation bottoms can likewise be recycled to the reaction. If necessary, for example if deactivation occurs,

the catalyst can be reprocessed before being recycled, or replaced at least in part by fresh catalyst.

Rather than by distillation the principal products and/or
5 coupling products can also be separated, for example, by membrane techniques, absorption techniques or by a combination of the methods.

In addition to the desired products and the coupling products
10 obtained, the novel process normally produces byproducts as well. These byproducts are, for example, the higher olefins formed by the self-metathesis of the olefin used. If, for example, an α -olefin is used, it may be converted to a symmetrical olefin with the double bond in the center of its carbon framework by a
15 metathesis reaction with itself in which ethene is eliminated. Although these higher olefins are likewise capable of metathesis with the allylic alcohols employed, they generally react at a lower rate than α -olefins, so that in the metathesis of α -olefins their formation is undesirable from the standpoint of an
20 economically optimum space-time yield and is avoided by very rapid removal of the desired products from the equilibrium. The byproducts can be removed from the reaction mixture together with the desired products and the coupling products, for example by distillation. Alternatively, they can be removed by a discrete
25 separation technique for the byproducts, for example by distilling a component stream removed specifically for this purpose from the reaction space and recycling all constituents other than the byproducts back to the reaction space. When the process is carried out continuously their removal is advisable,
30 since otherwise they steadily accumulate in the reaction mixture.

The catalyst can be used in solid form or, preferably, in an inert organic solvent, for example aliphatic hydrocarbons of 4 to 20 carbon atoms which are liquid under the reaction conditions,
35 such as butane, pentane, hexane or heptane, chlorinated hydrocarbons such as methylene chloride, chloroform or carbon tetrachloride, or aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene or xylenes. Preference is given to using methylene chloride or toluene. The reaction itself can be conducted using a solvent, in
40 addition to any solvent used for the catalyst, or in general can be carried out, preferably, without solvent in order to increase the space-time yield, with the exception of any solvent used for the catalyst. If a solvent is used, it can preferably be the same as or different from that used in the solution of the catalyst.
45 If the alcohol used is 2-butene-1,4-diol in relatively high concentrations, it may be advantageous to add a solubilizer.

Examples of solubilizers that can be used are acetone and/or ethylene glycol dibutyl ether.

- The appropriate reaction temperature is generally below 200°C. To avoid secondary reactions it is in most cases advantageous to conduct the reaction at below 120°C. With preference, the novel process is carried out below 80°C. The practicable temperature range for the novel process is limited at its lower end only by the availability of economically satisfactory space-time yields.
- 10 In general it is useful to choose temperatures above -20°C, preferably above 0°C and, with particular preference, above +20°C.

- The reaction pressure to be employed in the novel process is not generally critical. It can, for example, be a superatmospheric pressure of up to 325 bar, preferably not more than 10 bar and, in particular, not more than 2 bar. In general the absolute reaction pressure will be above 20 mbar, preferably above 0.1 bar and, in particular, above 0.5 bar.

- 20 The molar ratio of the olefin employed to the alcohol employed can in principle be varied within very wide limits. Because of the increasing formation of products of the self-metathesis of olefin or alcohol it is advantageous to establish this ratio in the range from 100 : 1 to 1 : 100. It is most often advantageous to establish it in the range from 10 : 1 to 1 : 10. This ratio is preferably from 2 : 1 to 1 : 2 and with particular preference from 1.5 : 1 to 1 : 1.5. The molar ratio of olefin employed to catalyst is generally from 10 : 1 to 20,000 : 1, preferably from 50 : 1 to 8000 : 1, and with particular preference from 100 : 1 to 5000 : 1.

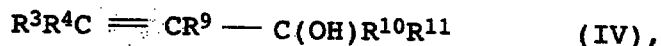
The reaction is generally at an end after a period of from one minute to five hours.

- 35 The products of the metathesis reaction between an olefin and an allylic alcohol are, of course, again an olefin and an allylic alcohol or, if a cyclic olefin has been used, the product is in turn an allylic alcohol having a double bond in the ω position relative to the new allyl unit.

- 40 Where the novel process produces an olefin, it is separated from the allylic alcohol and is obtained as coupling product. The olefin coupling product can subsequently be used in any other process in which olefins are the feedstock, examples being polymerization, oxidation, thermal or catalytic cracking, or metathesis reactions.

The allylic alcohol prepared in the course of the novel process in the stage of metathesis reaction, without taking into account in any way the possible cis/trans isomerism, has the formula (IV):

5



where R^3 , R^4 , R^9 , R^{10} and R^{11} are as defined above.

10

- These alcohols can in principle be used as they are. Normally, however, they will be hydrogenated in order to convert the allylic double bond to a single bond. This can be done by any known hydrogenation technique which can be used to convert C=C double bonds to C-C single bonds without reducing hydroxyl groups. If desired, further double bonds which may be present in R^3 , R^4 , R^9 , R^{10} and R^{11} , for example if cyclic olefins are used, can be hydrogenated as well simultaneously in this hydrogenation step. For example, alcohols of the formula (IV) can be reacted with hydrogen in the presence of heterogeneous catalysts comprising metals of subgroup VIII. Suitable catalysts are, for example, platinum or palladium on inert supports such as porous silica or porous alumina.
- If at least one of R^{10} and R^{11} in the allylic alcohol of the formula (IV) is hydrogen it is also possible, by rearrangement of the allylic double bond and the automatically ensuing keto/enol tautomerization, to prepare aldehydes or ketones from the allylic alcohol. Aldehydes are formed if both R^{10} and R^{11} are hydrogen; if only one of them is hydrogen, then ketones are formed. This rearrangement is catalyzed, for example, by certain ruthenium compounds or metallic ruthenium on an inert alumina support. Processes which make use of such rearrangement under ruthenium catalysis and which can also be employed in the novel process for further processing of the allylic alcohol to aldehydes or ketones are known, for example, from US-A-4,117,016, WO-A-91/03449 or WO-A-95/19334.

- The alcohols or aldehydes produced in this way as the end product from an α -olefin by reaction with allyl alcohol correspond to the products originating from an oxo synthesis with or without subsequent hydrogenation, using the same olefin, with the difference that with the novel procedure the fraction of unwanted iso-aldehydes and iso-alcohols, which is automatically obtained with the oxo synthesis, is not produced. In addition, in contradistinction to the oxo synthesis, the desired aldehydes and alcohols can be obtained from cyclic olefins too and if allylic

alcohols are used whose R^{10} and R^{11} include at least one radical which is not hydrogen are employed the novel process can be used to prepare secondary and tertiary alcohols or ketones as well.

5 Examples

Examples 1 to 6

A mixture of 5 ml of olefin and an equimolar amount of allyl alcohol was charged to a Schlenk tube, and at room temperature a solution of $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ (where Ph is phenyl and Cy is cyclohexyl) in CH_2Cl_2 was added. The molar ratios of olefin, alcohol and catalyst were 100 : 100 : 1. In each case within a few minutes a characteristic color change of the solution from violet through claret to orange was observed. The ethene formed escaped through a bubble counter. After a reaction time of 2 h, samples were taken and analyzed by gas chromatography. The olefins used, the conversions of olefin achieved, and the measured selectivities for alcohol from the cross-metathesis and for byproducts from the self-metathesis of the olefin are reproduced in Table 1 below.

Table 1

Ex. No.	Olefin	Conversion [mol-%]	Selectivity for alcohol [mol-%]	Selectivity for byproducts [mol-%]
1	1-hexene	16 %	74 % heptenol	25 % decene
2	1-octene	12 %	72 % nonenol	28 % tetradecene
3	1-nonene	13 %	72 % decenol	26 % hexadecene
4	1-decene	12 %	72 % undecenol	27 % octadecene
5	1-undecene	12 %	71 % dodecenol	27 % eicosene
6	1-dodecene	11 %	74 % tridecenol	26 % doeicosene

35 Example 7

An equimolar mixture of 25 ml of cyclopentene and 19.5 ml of allyl alcohol (0.29 mol of each) was charged to a Schlenk tube, and at room temperature a solution of 239 mg (0.29 mmol) of $RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2$ in CH_2Cl_2 was added. In addition to a vigorous evolution of gas (ethene escaped via a bubble counter), the abovementioned characteristic color change of the solution was observed within a few minutes. After a reaction time of 30 minutes a sample was removed and analyzed by gas chromatography. The degree of conversion of cyclopentene was

83 mol-% and the selectivities for the individual reaction products, in mol-%, were:

2,7-octadien-1-ol:	59;
5 2,7,12-tridecatrien-1-ol:	27;
2,7,12,17-octadecatetraen-1-ol:	7;
2-butene-1,4-diol:	6;
1,6-heptadiene:	1.

10 Example 8

An equimolar mixture of 25 ml of cis-cyclooctene and 15 ml of allyl alcohol (0.19 mol of each) was charged to a Schlenk tube, and at room temperature a solution of 156 mg (0.19 mmol) of
 15 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 was added. In addition to a gradual evolution of gas (ethene escaped via a bubble counter), the abovementioned characteristic color change of the solution was observed within a few minutes. After a reaction time of 2 h a sample was removed and analyzed by gas chromatography. The degree
 20 of conversion of cyclooctene was 33 mol-% and the selectivities for the individual reaction products, in mol-%, were:

2,10-undecadienol-1-ol [sic]	76;
2,10,18-nonadecatrien-1-ol	4;
25 2-butene-1,4-diol	19;
1,9-decadiene	1.

Example 9

30 An equimolar mixture of 25 ml of 1,5-cyclooctadiene and 13.9 ml of allyl alcohol (0.2 mol of each) was charged to a Schlenk tube, and at room temperature a solution of 250 mg (0.3 mmol) of
 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 was added. In addition to a vigorous evolution of gas (ethene escaped via a bubble counter), the
 35 abovementioned characteristic color change of the solution was observed within a few minutes. After a reaction time of 2 h a sample was removed and analyzed by gas chromatography. The degree of conversion of cyclooctadiene was 48 mol-% and the selectivities for the individual reaction products, in mol-%,
 40 were:

2,6,10-undecatrien-1-ol	65;
2,6,10,14,18-nonadecapentaen-1-ol	5;
2-butene-1,4-diol	8;
45 1,5,9-decatriene	22.

Example 10

An equimolar mixture of 25.0 ml of cyclopentene and 23.9 ml of 2-butene-1,4-diol (0.29 mol of each) in 5 ml of ethylene glycol dibutyl ether was charged to a Schlenk tube, and at room temperature a solution of 239 mg (0.29 mmol) of $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ in CH_2Cl_2 was added. The abovementioned characteristic color change of the solution was observed within a few minutes. After a reaction time of 30 minutes a sample was removed and analyzed by gas chromatography. The degree of conversion of cyclopentene was 24 mol-% and the selectivities for the individual reaction products, in mol-%, were:

2,7-nonadiene-1,6-diol	64;
2,7,12-tetradectriene-1,13-diol [sic]	36.

Example 11

40.0 g of butenediol were charged to a pressure vessel, and at room temperature a solution of 400 mg of $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (where Ph is phenyl and Cy is cyclohexyl) in 12 ml of a mixture of equal parts by volume of CH_2Cl_2 and N-methylpyrrolidone was added. Then ethylene was injected at room temperature up to a pressure of 30 bar, the reaction mixture was heated to 50°C and the pressure was raised to 75 bar by further supply of ethylene. In the course of 2 hours, the pressure, which fell during the reaction, was kept at 75 bar by further addition of ethylene. The pressure vessel was then let down and the discharged reaction mixture was analyzed by gas chromatography. Evaluation of the gas chromatogram by area % indicated a butenediol conversion of 58 % and a selectivity for allyl alcohol of 87 %.

35

40

45

We claim:

1. A process for preparing alcohols and/or aldehydes from
olefins by cross-metathesis of olefins with alcohols whose
molecule includes at least one C=C double bond over catalysts
of the formula (I)



where

R^1 and R^2 are hydrogen or an organic radical or a silyl
radical;

X^1 and X^2 are anionic ligands; and

L^1 and L^2 are neutral electron donor ligands;

with optional subsequent hydrogenation and/or isomerization,
which comprises using alcohols having at least one double
bond in the molecule, in which at least one hydroxyl is in
the allyl position relative to a C=C double bond.

2. A process as claimed in claim 1, wherein a monosubstituted
olefin having at least one terminal C=C double bond is used.
3. A process as claimed in claim 2, wherein a linear olefin
having a terminal C=C double bond is used.
4. A process as claimed in claim 1, wherein a cyclic olefin
having at least one C=C double bond is used.
5. A process as claimed in claim 4, wherein a monocyclic olefin
having a C=C double bond is used.
6. A process as claimed in claim 1, wherein as alcohol having at
least one double bond in the molecule use is made of allyl
alcohol (2-propen-1-ol) and/or butenediol
(2-butene-1,4-diol).
7. A process as claimed in claim 1, wherein allyl alcohol is
prepared by metathesis of ethylene with but-2-ene-1,4-diol.



8. A process as claimed in claim 1, wherein a metathesis catalyst of the formula (I) is used in which X and X¹ are halogens, L and L¹ are substituted phosphines, R¹ is aryl and R² is hydrogen.
- 5
9. A process as claimed in claim 1, wherein the metathesis is conducted at from -20 to +120°C.
- 10
10. A process as claimed in claim 1, wherein the molar ratio of the olefin employed to the alcohol employed is in the range from 100 : 1 to 1 : 100.
- 15
11. A process as claimed in claim 1, wherein the metathesis is conducted under a pressure of from 0.5 to 325 bar.

15

20

25

30

35

40

45



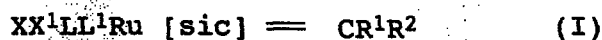
* C L H S *

Preparation of alcohols and/or aldehydes from olefins

Abstract

5

Alcohols and/or aldehydes are prepared from olefins by cross-metathesis of olefins with alcohols having at least one double bond in the molecule and in which at least one hydroxyl is in the allyl position relative to a C=C double bond over catalysts of
10 the formula (I)



15 with optional subsequent hydrogenation and/or isomerization, R^1 and R^2 being hydrogen or C-organic radicals with or without a heteroatom, X [sic] and X^1 [sic] being, independently, anionic ligands, and L [sic] and L^1 [sic] being, independently, neutral electron donor ligands.

20

25

30

35

40

45

S. P. L. L. A.

0050/47116

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 29/32, 29/44, 33/03, 33/035	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/03456 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 1998 (29.01.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03742 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1997 (14.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 29 369.3 ✓ 20. Juli 1996 (20.07.96) ✓ DE 196 42 278.7 ✓ 11. Oktober 1996 (11.10.96) ✓ 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): SCHWAB, Peter [DE/DE]; Krähöhlenweg 23, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Robert-Stolz-Strasse 8, D-67098 Bad Dürkheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TR, UA, US, UZ, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ALCOHOLS AND/OR ALDEHYDES FROM OLEFINS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOHOLEN UND/ODER ALDEHYDEN AUS OLEFINEN		
(57) Abstract		
According to the invention, alcohols and/or aldehydes are prepared from olefins by the crossed metathesis of olefins with alcohols which comprise at least one double bond in the molecule and in which at least one hydroxy group is in the allyl position relative to a C=C double bond, on catalysts of general formula (I) $XX^1LL^1Ru = CR^1R^2$ and optionally subsequent hydrogenation and/or isomerization, R^1 and R^2 designating hydrogen or optionally C-organic groups containing at least one heteroatom, X and X^1, independently of each other, designating anionic ligands, and L and L^1, independently of each other, designating neutral electron-donor ligands.		
(57) Zusammenfassung		
Alkohole und/oder Aldehyde werden aus Olefinen durch Kreuzmetathese von Olefinen mit Alkoholen, die mindestens eine Doppelbindung im Molekül aufweisen und in denen mindestens eine Hydroxigruppe in Allylstellung zu einer C=C-Doppelbindung steht, an Katalysatoren der allgemeinen Formel (I) $XX^1LL^1Ru = CR^1R^2$ und gegebenenfalls anschließende Hydrierung und/oder Isomerisierung hergestellt, wobei R^1 und R^2 Wasserstoff oder gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltende C-organische Reste, X und X^1 unabhängig voneinander anionische Liganden und L und L^1 unabhängig voneinander neutrale Elektronendonator-Liganden bedeuten.		