



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 113

Int.Cl.³

3(51) C 07 D301/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2445 301

(22) 03.11.82

(44) 04.07.84

(71) ADW DER DDR; BERLIN, DD
(72) RUMMEL, SIEGBERT, DR. SC. DIPL.-CHEM.; SCHNURPFEL, DIETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
LAUTERBACH, GERLINDE; DD;

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRANS-EPOXIDEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von trans-Epoxiden durch katalysierte Flüssigphasenoxidation von Olefinkohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff oder Luft und ist dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Technetiumverbindungen eingesetzt werden. Als Technetiumverbindungen kommen vorzugsweise zum Einsatz, die Kohlenmonoxid, Phosphine, Dithiocarbamate, Acetylacetone und/oder Halogene als Liganden enthalten. Die Erfindung gestattet die selektive Herstellung von trans-Epoxiden aus cis/trans-Olefinmischungen.

Verfahren zur Herstellung von trans-Epoxiden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von trans-Epoxiden durch katalysierte Flüssigphasenoxidation von Olefinkohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff oder mit Luft. Ausgehend von den trans-Epoxiden lassen sich durch gezielte Umsetzungen konfigurationsreine End- oder Zwischenprodukte erzeugen, die sich als Pharmazeutika oder Riechstoffe eignen bzw. zu deren Herstellung dienen können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die homogen katalysierte Epoxidation von Olefinen mit Percarbonsäuren bzw. mit Wasserstoffperoxid oder organischen Hydroperoxiden in Anwesenheit von Molybdän-, Vanadium- oder Wolframhaltigen Verbindungen ist eine an einer Vielzahl von Olefinen und mit unterschiedlichsten Katalysatoren untersuchte Reaktion. Dabei wurde auch bewiesen, daß die Epoxidation ein stereospezifischer Prozeß ist, d.h., daß sich aus cis-Olefinen reine cis-Epoxide und aus trans-Olefinen reine trans-Epoxide erhalten lassen (Usp. Chim. 41 (1972) 1737; J. prakt. Chem. 319 (1977) 995).

Durch katalysierte Flüssigphasenoxidation von Olefinkohlenwasserstoffen in Gegenwart Molybdän-, Vanadium-, Wolfram- und Titanium- haltiger Verbindungen entstehen aus reinen trans-

Olefinen nahezu reine trans-Epoxide, während der Einsatz von cis-Olefinen bzw. der Einsatz von cis/trans-Olefinmischungen nur zu Gemischen von cis- und trans-Epoxiden führt (DE-AS 2 057 192). Das bedeutet, daß für die gezielte Synthese von trans-Epoxiden isomerenreine trans-Olefine eingesetzt werden müssen. Die industriell erzeugten Olefine liegen jedoch in der Regel als cis/trans-Olefinmischungen vor.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Gewinnung reiner trans-Epoxide.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten Epoxidationsverfahren von Olefinen so zu verändern, daß auch beim Einsatz von cis/trans-Olefinmischungen nur trans-Epoxide entstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von trans-Epoxiden durch katalysierte Flüssigphasenoxidation von Olefinen mit Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff oder mit Luft ist dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Technetiumverbindungen eingesetzt werden. Dabei kommen vorzugsweise Technetiumverbindungen zum Einsatz, die Kohlenmonoxid, Phosphine, Dithiocarbamate, Acetylacetone und/oder Halogene als Liganden enthalten.

Die Verfahrensbedingungen lassen sich in weiten Grenzen variieren, als günstig erweisen sich folgende: Normaldruck, Temperaturen zwischen 320 und 450 K und halogenhaltige Aromaten als Lösungsmittel. Das Verhältnis Olefin zu Katalysator sollte bei $1:10^{-3}$... 10^{-5} liegen.

Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den bekannten, cis/trans-Epoxidmischungen liefernden und den erfindungsgemäßen, nur trans-Epoxide liefernden Katalysatoren eignet sich be-

sonders die Oxidation eines cis-Alkens, weil dabei die Herstellung der trans-Epoxide besonders deutlich wird. Die Prüfung erfolgt bei der Umsetzung des cis-Oct-4-ens in o-Dichlorbenzen mit molekularem Sauerstoff bei 373 K in einer geschlossenen Oxidationsapparatur. Die Ergebnisse und die Versuchsbedingungen sind in den folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß auch beim Einsatz von cis/trans-Olefingemischen nur trans-Expoide entstehen, die Trennung von Isomeren also wegfällt.

Ausführungsbeispiel

1. 2,8 g cis-Oct-4-en werden in 1 g o-Dichlorbenzen gelöst, mit $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol des jeweiligen Katalysators versetzt und in einer geschlossenen Oxidationsapparatur bei 373 K bis zur Aufnahme von 150 ml mit molekularem Sauerstoff oxidiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auf das Epoxid erfolgt durch fraktionierte Destillation der Oxidate mehrerer katalysiert durchgeführter Oxidationsansätze. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich enthält die Tabelle auch die Werte, die mit bekannten Katalysatoren erhalten werden.
2. 2,8 g Oct-4-en (45 % trans-, 55 % cis-Form) werden in 1 g o-Dichlorbenzen gelöst, mit $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol des jeweiligen Katalysators versetzt und in einer geschlossenen Oxidationsapparatur bei 373 K bis zur Aufnahme von 150 ml mit molekularem Sauerstoff oxidiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie im ersten Beispiel angegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.
3. 28 g Oct-4-en (cis/trans-Gemisch wie im Beispiel 2) werden mit 0,1 g $\text{TcCl}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ versetzt und in einer offenen Oxidationsapparatur bei 388 K 25 Stunden lang mit einem Luftstrom von 10 l/h oxidiert. Die Aufarbeitung der Produkte erfolgt destillativ. Bei 29,8 %igem Umsatz werden 0,89 g trans-Epoxid erhalten.

Tabelle 1

Katalytische Oxidation von cis-Oct-4-en

Katalysator	-menge (mg)	Umsatz (%)	Ausbeute an Epoxid (%)	trans-Epo- xid (%)
$\text{TcCl}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$	8,8	36,1	11,8	97,2
$\text{TcCl}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)$	6,0	40,0	3,3	100,0
$\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$	9,5	48,9	10,7	100
$\text{TcCl}_2(\text{acac})_2$	4,1	41,6	6,8	95,6
$\text{TcN}(\text{dtc})_2$	4,2	41,8	11,7	94,9
$\text{Tc}(\text{acac})_3$	5,0	40,0	2,0	100
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	3,0	49,2	12,4	100
nichtkatalysiert	-	31,0	17,5	64,0
$\text{Co}(\text{acac})_3$	4,5	37,8	10,6	84,7
$\text{Mu}(\text{acac})_3$	4,3	39,5	16,2	72,9
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	3,6	41,2	17,2	79,4

Es bedeuten:

acac - Acetylacetonat
 dtc - Dithiocarbamat
 PPh_3 -

Der Umsatz wird gaschromatographisch ermittelt.

trans-Epoxid bedeutet den prozentualen Anteil an der Gesamtmenge Epoxid.

Tabelle 2

Katalytische Oxidation von Oct-4-en (45 % trans-, 55 % cis-Form)

Katalysator	Umsatz (%)	Ausbeute an Epoxid (%)	trans-Epo- xid (%)
$\text{TcCl}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$	32,4	9,7	96,8
$\text{TcCl}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)$	39,8	3,0	100
$\text{TcCl}_4(\text{PPh}_3)_2$	40,3	4,1	100
$\text{TcN}(\text{dtc})_2$	37,5	16,7	98,9
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	43,7	19,2	100
$\text{Tc}(\text{acac})_3$	47,3	3,1	97,1

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von trans-Epoxiden durch katalysierte Flüssigphasenoxidation von Olefinkohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff oder mit Luft, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Technetiumverbindungen eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Technetiumverbindungen eingesetzt werden, die Kohlenmonoxid, Phosphine, Dithiocarbamate, Acetylacetone und/oder Halogene als Liganden enthalten.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Olefinkohlenwasserstoffe als cis/trans-Gemische eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Oxidation bei Normaldruck, einer Temperatur zwischen 320 bis 450 K und in halogenierten Aromaten als Lösungsmittel durchgeführt wird.