**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : | | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/47844** |
|---|---|---|
| **C07C 41/04, 43/13** | **A1** | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98) |

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01632

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1998 (20.03.98)

(30) Prioritätsdaten:

| | | |
|---|---|---|
| 197 17 265.2 | 24. April 1997 (24.04.97) | DE |
| 197 36 121.8 | 20. August 1997 (20.08.97) | DE |

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Paul–Baumann–Strasse 1, D–45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

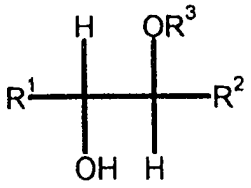
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: RÜSCH GEN. KLAAS, Mark [DE/DE]; Katthagen 44, D–48143 Münster (DE). WARWEL, Siegfried [DE/DE]; Hans–Böckler–Allee 81, D–52074 Aachen (DE). ZILLMANN, Hans–Martin [DE/DE]; Rigaweg 1, D–48159 Münster (DE). KWETKAT, Klaus [DE/DE]; Münsterstrasse 9, D–44534 Lünen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

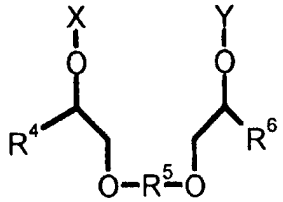
**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*

(54) Title: SINGLE–STAGE METHOD FOR PRODUCING α–HYDROXY ETHERS BY OXIDIZING C=C–UNSATURATED COMPOUNDS WITH HYDROPEROXIDES

(54) Bezeichnung: EINSTUFIGES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALPHA–HYDROXYETHERN DURCH OXIDATION C=C–UNGESÄTTIGTER VERBINDUNGEN MIT HYDROPEROXIDEN




(I)




(II)

(57) Abstract

The invention relates to a single–stage method for producing α–hydroxy ethers corresponding to formulae (I) and (II), by oxidizing olefinic substrates with organic hydroperoxides and opening the resulting oxirane ring by means of monovalent or polyvalent alcohols. Molybdenum compounds in combination with boron trifluoride or aluminum oxide or 1.8–diazabicyclo–[5.4.0]–undec–7–ene or 1.4–diazabicyclo–[2.2.2]–octane can be used as a catalyst system.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von α–Hydroxyethern, entsprechend den Formeln (I) und (II), durch die Oxidation olefinischer Substrate mit organischen Hydroperoxiden und die Öffnung des entstandenen Oxiranringes durch ein– oder mehrwertige Alkohole, wobei als Katalysatorsystem Molybdänverbindungen in Kombination mit Bortrifluorid oder Aluminiumoxid oder 1,8–Diazabicyclo–[5.4.0]–undec–7–en oder 1,4–Diazabicyclo–[2.2.2]–octan verwendet werden.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **AL** | Albanien | **ES** | Spanien | **LS** | Lesotho | **SI** | Slowenien |
| **AM** | Armenien | **FI** | Finnland | **LT** | Litauen | **SK** | Slowakei |
| **AT** | Österreich | **FR** | Frankreich | **LU** | Luxemburg | **SN** | Senegal |
| **AU** | Australien | **GA** | Gabun | **LV** | Lettland | **SZ** | Swasiland |
| **AZ** | Aserbaidschan | **GB** | Vereinigtes Königreich | **MC** | Monaco | **TD** | Tschad |
| **BA** | Bosnien-Herzegowina | **GE** | Georgien | **MD** | Republik Moldau | **TG** | Togo |
| **BB** | Barbados | **GH** | Ghana | **MG** | Madagaskar | **TJ** | Tadschikistan |
| **BE** | Belgien | **GN** | Guinea | **MK** | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | **TM** | Turkmenistan |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Griechenland | | | **TR** | Türkei |
| **BG** | Bulgarien | **HU** | Ungarn | **ML** | Mali | **TT** | Trinidad und Tobago |
| **BJ** | Benin | **IE** | Irland | **MN** | Mongolei | **UA** | Ukraine |
| **BR** | Brasilien | **IL** | Israel | **MR** | Mauretanien | **UG** | Uganda |
| **BY** | Belarus | **IS** | Island | **MW** | Malawi | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **CA** | Kanada | **IT** | Italien | **MX** | Mexiko | | |
| **CF** | Zentralafrikanische Republik | **JP** | Japan | **NE** | Niger | **UZ** | Usbekistan |
| **CG** | Kongo | **KE** | Kenia | **NL** | Niederlande | **VN** | Vietnam |
| **CH** | Schweiz | **KG** | Kirgisistan | **NO** | Norwegen | **YU** | Jugoslawien |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **NZ** | Neuseeland | **ZW** | Zimbabwe |
| **CM** | Kamerun | | | **PL** | Polen | | |
| **CN** | China | **KR** | Republik Korea | **PT** | Portugal | | |
| **CU** | Kuba | **KZ** | Kasachstan | **RO** | Rumänien | | |
| **CZ** | Tschechische Republik | **LC** | St. Lucia | **RU** | Russische Föderation | | |
| **DE** | Deutschland | **LI** | Liechtenstein | **SD** | Sudan | | |
| **DK** | Dänemark | **LK** | Sri Lanka | **SE** | Schweden | | |
| **EE** | Estland | **LR** | Liberia | **SG** | Singapur | | |

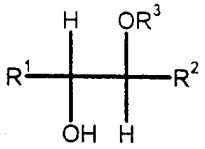
Einstufiges Verfahren zur Herstellung von α-Hydroxyethern durch Oxidation C=C-ungesättigter Verbindungen mit Hydroperoxiden

Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von α-Hydroxyethern durch Oxidation C=C-ungesättigter Verbindungen mit Hydroperoxiden in Gegenwart eines ein- oder mehrwertigen Alkohols als Nucleophil und Lösungsmittel, wobei als Katalysatoren Systeme auf Basis von Molybdänverbindungen mit Bortrifluorid oder Aluminiumoxid oder 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en oder 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan verwendet werden.

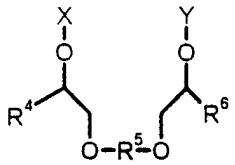
α-Hydroxyether, wie in den Formeln (I) und (II) beispielhaft dargestellt, sind Verbindungen von industriellem Interesse. Verbindungen der Formel (I) können in Kosmetika, als Gleitmittel für Kunstharze, in Dispersionsfarben, als Lösungsmittel und als Tensid bzw. Co-Tensid Anwendung finden.

Die Verbindungen der Formel (II) gehören zu den Geminitensiden, wie sie in WO 96/16033 beschrieben werden. Diese Verbindungen der Formel (II) dienen entweder als Vorläufer der in WO 96/16033 beschriebenen ionischen und nichtionischen amphiphilen Verbindungen oder können selbst als Emulgatoren, Demulgatoren, Hilfsmittel bei der Metallverarbeitung, Erzgewinnung oder Oberflächenveredelung, als Textilhilfsmittel oder für das Waschen und Reinigen von Textilien bzw. harten Oberflächen und für das Reinigen und Waschen von Haut und Haar eingesetzt werden.

Formel (I)



Formel (II)



Dabei bedeuten $R^1$, $R^2$, $R^4$ und $R^6$ unabhängig voneinander gesättigte, unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste oder vollständig oder teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Im einzelnen seien die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl,

n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Heneicosyl, n-Docosyl und ihre verzweigtkettigen Isomeren oder vollständig oder teilweise fluorierten Kohlenwasserstoffreste genannt. $R^3$ steht für ein- oder mehrwertige, lineare oder verzweigte Reste von Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, die auch ganz oder teilweise fluoriert sein können. Als Beispiele seien Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Heneicosanol, Docosanol, Ethylenglykol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, 1,4-Butandiol, Trimethylolpropan, Neopentylglycol, Glycerin und Trifluorethanol und deren Gemische genannt. Bei den längerkettigen Alkoholen sind insbesondere die bezüglich der C-Zahl geradzahligen Verbindungen bevorzugt.

$R^5$ bedeutet einen Spacer, bestehend aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die 0 bis 20 Sauerstoff-, 0 bis 20 Stickstoff-, 0 bis 4 Schwefel- und 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen, aufweist. Der Spacer ist in WO 96/16033, die wir hiermit als Referenz einführen, ausführlich beschrieben.

X und Y stehen unabhängig voneinander für Substituenten der Formel XVI

$$-(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta H \quad \text{(XVI)}$$

mit $\alpha$ = 0 bis 50, vorzugsweise $\alpha$ = 10 bis 30,

$\beta$ = 0 bis 60, vorzugsweise $\beta$ = 20 bis 40,

und $\alpha + \beta$ = 1 bis 100, vorzugsweise $\alpha + \beta$ = 10 bis 50,

und wobei die Alkoxideinheiten statistisch oder blockweise eingebunden sind und die Reihenfolge beliebig ist

oder für Substituenten der Formel XVII

$$-(C_2H_4O)_\gamma(C_3H_6O)_\delta\text{-FR} \quad \text{(XVII)}$$

mit jeweils $\gamma$ = 0 bis 20, vorzugsweise $\gamma$ = 0 bis 8,

$\delta$ = 0 bis 20, vorzugsweise $\delta$ = 0 bis 12,

und $\gamma + \delta$ = 0 bis 40, vorzugsweise $\gamma + \delta$ = 5 bis 20,

wobei FR für einen funktionellen Rest $-CH_2-COOM$, $-SO_3M$, $-P(O(OM)_2$,
$-C_3H_6-SO_3M$ oder

$-O-C(O)-C_2H_3(SO_3M)-CO_2M'$

mit M, M' = Alkali, Ammonium-, Alkanolammonium oder
½ Erdalkali, steht.

Der Alkoxylierungsgrad ist jeweils ein Mittelwert und kann jeden beliebigen, auch nicht ganzzahligen Wert in den angegebenen Grenzen einnehmen.

Die Herstellung solcher Hydroxyether aus den zugrundeliegenden Olefinen ist nach dem Stand der Technik ein zweistufiges Verfahren. Zunächst wird das Olefin mit einem geeigneten Oxidationsmittel epoxidiert und anschließend gereinigt. Zur Epoxidation längerkettiger Olefine kommen Persäuren als Oxidationsmittel zum Einsatz. Ethylen und Butadien können an Silberkontakten direkt mit Sauerstoff zu den entsprechenden Epoxiden umgesetzt werden. Die wichtigste Methode zur Herstellung von Propylenoxid ist die Mo-, V- oder Ti-katalysierte Epoxidation von Propylen mit Hydroperoxiden. Obwohl in der Literatur seit langem bekannt ist, daß auch längerkettige Epoxide nach dem sogenannten Halcon- oder Oxiran-Prozeß epoxidiert werden können [u. a. R.A. Sheldon, J. Mol. Catal., 7 (1980), 107] hat der Prozeß dabei noch keine Verwendung gefunden. In der zweiten Stufe der Herstellung der α-Hydroxyether werden die Epoxide dann mit einem Alkohol üblicherweise in Gegenwart eines Katalysators geöffnet. Für einen technischen Prozeß ist der Einsatz von Epoxiden aufgrund ihres recht hohen Preises oft prohibitiv. Deshalb bestand hier dringend Bedarf für ein Verfahren, in dem wohlfeile Rohstoffe eingesetzt werden können und die Epoxidzwischenstufe quasi intermediär durchlaufen wird.

Die Oxiranring-Öffnung, die bei kurzkettigen Epoxiden, wie Ethylen- oder Propylenoxid recht leicht verläuft, erfordert mit steigender Kettenlänge immer drastischere Reaktionsbedingungen. Als Katalysatoren kommen sowohl Säuren als auch Basen in Frage, praktisch eingesetzt wurden klassische Brönstedtsäuren, wie $H_2SO_4$ (R.A. Wohl, Chimie, **28** (1974) 1; DE 38 29 735), eine Vielzahl verschiedener Lewissäuren (u.a. P. Gassmann, T. Guggenheim. J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 5849; M. Bischoff, U. Zeidler, H. Baumann, Fette,

Seifen, Anstrichmittel, 79 (1979) 131), Heteropolysäuren (z. B. Y. Izumi, K. Hayashi, Chem. Lett. (1980) 787) und schließlich $Al_2O_3$ (G.H. Posner, Angew. Chem., 90 (1978) 527) und mit Schwefelsäure behandelte Schichtsilikate (S. Hellbardt, K. Schlandt, W.H. Zech, DE 42 03 077), wobei im letzteren Fall allerdings deutlich erhöhte Temperaturen (>130 °C) notwendig sind.

Bislang sind aus der Literatur nur wenige Versuche bekannt, α-Hydroxyether ausgehend von Olefinen in einer einstufigen Synthese herzustellen. In US 2 808 442 wird die Wolfram-katalysierte Direktsynthese von α-Hydroxyethern mit 35- bis 100 %igem Wasserstoffperoxid beschrieben. Das zwangsläufig anwesende Wasser führt dann zur Entstehung vicinaler Diole, so daß man bei der Verwendung von 35 %igem Wasserstoffperoxid von α-Hydroxyethern nurmehr als Nebenprodukten reden kann. Auch Titansilicalithe wurden als Katalysatoren für die Direktsynthese von α-Hydroxyethern aus Olefinen und Alkoholen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt (GB 2 252 556), doch bleibt auch hier das Problem der konkurrierenden Ringöffnung durch das anwesende Wasser erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur direkten, einstufigen Herstellung von α-Hydroxyethern zu entwickeln, das unter wasserfreien Bedingungen arbeitet und damit die konkurrierende Entstehung von Diol, die als wesentlicher Nachteil der oben beschriebenen Verfahren angesehen werden muß, verhindert.

Die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe erfolgt durch die Verwendung von

- organischen Hydroperoxiden, ROOH, als Oxidationsmittel
- homogenen oder heterogenen Molybdänverbindungen als erste Katalysatorkomponente
- Bortrifluorid, als stabilisierter Komplex, oder eines Aluminiumoxids oder 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en oder 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan als zweite Katalysatorkomponente
- ein- oder mehrwertigen Alkoholen als Nucleophil sowie gleichzeitig als Lösungsmittel, was aber die Verwendung anderer Lösungsmittel nicht ausschließt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von α-Hydroxyethern, entsprechend den Formeln (I) und (II), durch die Oxidation olefinischer Substrate mit organischen Hydroperoxiden und die Öffnung des entstandenen Oxiranringes

durch ein- oder mehrwertige Alkohole, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorsystem Molybdänverbindungen in Kombination mit Bortrifluorid oder Aluminiumoxid oder 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en oder 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan verwendet werden.

Als Aluminiumoxide, $Al_2O_3$ seien insbesondere genannt $\alpha$-$Al_2O_3$ (Korund), $\gamma$-$Al_2O_3$ , oder Hydrate wie $\alpha$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Diaspor), $\gamma$-$Al_2O_3$ (Böhmit), $Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ (Hydrargillit) oder $Al_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ (Bayerit).

Obwohl die einzelnen Komponenten der Reaktion bekannt sind, ist es überraschend, daß sie sich in einem "Eintopfverfahren" kombinieren lassen und bei der Reaktion selektiv der $\alpha$-Hydroxyether gebildet wird. Die Katalysatorkomponenten beeinflussen sich gegenseitig nicht negativ, es ist sogar zu beobachten, daß $BF_3$ die Aktivität des Molybdänkatalysators für die Epoxidation erhöht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Katalysatorkomponenten für die Epoxidierung sind Molybdänverbindungen, die entweder im Reaktionsgemisch löslich sind, wie Molybdänylacetylacetonat, $MoO_2(acac)_2$ , oder Molybdänhexacarbonyl, $Mo(CO)_6$, oder Molybdänoxid auf einem Katalysatorträger als heterogener Katalysator. Geeignete Katalysatorträger sind amorphe Alumosilikate oder Zeolithe mit hoher Lewis-Acidität. Der Molybdänkatalysator wird in einer Menge von 0,01 bis 5 mol-%, bevorzugt 0,25 bis 2 mol% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 mol-% bezogen auf die zu oxidierende C=C-Doppelbindung eingesetzt.

Als zweite erfindungsgemäße Katalysatorkomponente können Bortrifluorid oder Addukte, wie das Etherat oder das Methanolat eingesetzt werden. Ebenso eignen sich Aluminiumoxid, $Al_2O_3$, die basische Verbindung 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en und 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan. Diese Katalysatorkomponenten werden in einer Menge von 0,01 bis 5 mol-%, bevorzugt 0,25 bis 2,0 mol-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 1,0 mol-% bezogen auf die zu oxidierende C=C-Doppelbindung eingesetzt.

Als olefinische Substrate können endständig und / oder innenständig ein- oder mehrfach ungesättigte aliphatische, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Di- und Trimere des Butens oder Tri- und Tetramere des Propens oder ungesättigte Fettsäuren sowie deren Ester eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise sollte die Alkoholkomponente bei den Fettsäureestern gleich dem verwendeten Alkohol sein, damit die ebenfalls katalysierte Umesterung nicht zu ungewollten Produktgemischen führt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können ein- oder mehrwertige Alkohole mit primären, sekundären oder tertiären Hydroxylgruppen und beliebiger Kettenlänge eingesetzt werden. Sollen Verbindungen entsprechend der Formel (II) hergestellt werden, so sollten nur primäre Hydroxylgruppen für die Veretherung eingesetzt werden, um unerwünschte Produktgemische zu vermeiden. Der Alkohol und das olefinische Substrat können weitere funktionelle Gruppen, wie zum Beispiel Estergruppen, Carbonylkohlenstoffe, Amide, Ether, enthalten, solange diese in der Reaktion nicht wirkungsvoll als Nucleophile konkurrieren können.

Als Oxidationsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren können die kommerziell erhältlichen Hydroperoxide, wie z.B. tert.-Butylhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid, verwendet werden. Das Oxidationsmittel wird im Verhältnis 1,0 bis 1,3 bezogen auf die zu oxidierenden Doppelbindungsäquivalente eingesetzt.

Die Reaktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei Temperaturen beginnend beim Schmelzpunkt des Reaktionsgemisches und endend beim Siedepunkt des Reaktionsgemisches durchgeführt werden. Aus Sicherheitsgründen sollte eine Temperatur von 100 °C nicht überschritten werden. Weiterhin wird die Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre und mit von Wasser befreiten Reagenzien durchgeführt. Zur Reaktion werden die Katalysatorkomponenten und Alkohol sowie Olefin gemischt und auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Das Hydroperoxid wird dann langsam zudosiert. Nach Beendigung der Reaktion können die Katalysatorkomponenten im einfachsten Fall, beide heterogen, abfiltriert und weiter verwendet werden oder sie müssen, mit Wasser aus dem Produkt entfernt werden. Die entstandenen α-Hydroxyether können i.a. durch Destillation aufgereinigt werden, was aber häufig nicht notwendig ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, sie jedoch nicht darauf einschränken.

Beispiele

1. Herstellung von 8-Butoxy-7-Tetradecanol

0,03 mol 7-Tetradecen (5,9 g) und 0,3 mmol $MoO_2(acac)_2$ (98 mg) werden in 30 ml abs. 1-Butanol gelöst, ein Spatel trockenes Molsieb (4Å) zugegeben und auf 90 °C erwärmt. Anschließend gibt man 0,05 ml $BF_3$-Etherat (≈ 0,3 mmol) und tropfenweise innerhalb von 30 min 0,036 mol abs. tert.-Butylhydroperoxid (3M in Decan, 12 ml) zu. Man läßt noch 16 h nachreagieren, kühlt ab, säuert mit verdünnter Salzsäure an, nimmt in Ether auf und wäscht die organische Phase mit Wasser. Das verbleibende Rohprodukt wird über $Na_2SO_4$ getrocknet und einer gaschromatographischen Analyse unterworfen. Es enthält neben dem Hautprodukt 8-Butoxy-7-Tetradecanol noch 7,8-Tetradecandiol, 7,8-Epoxytetradecan und nicht umgesetztes 7-Tetradecen. Nach Zusatz eines GC-Standards (Heptansäureethylester) und nach Überführung der freien Carbonsäuren mit $CH_2N_2$ in die entsprechenden Methylester werden unter Berücksichtigung vorher mittels reiner Substanzen ermittelter Korrekturfaktoren die gebildeten Mengen der Produkte quantitativ bestimmt.

| | |
|---|---|
| Ausbeute an 8-Butoxy-7-Tetradecanol: | 60 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen |
| Ausbeute an 7,8-Tetradecandiol: | 2 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen |
| Ausbeute an 7,8-Epoxytetradecan: | 2 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen |
| Umsatz an 7-Tetradecen: | 65 % |

2. Herstellung von 8-(2-Butoxy)-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 30 ml abs. 2-Butanol wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 48 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-(2-Butoxy)-7-Tetradecanol: 55 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

3. Herstellung von 8-(tert.-Butoxy)-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 30 ml abs. tert.-Butanol wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 48 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man: Ausbeute an 8-(tert.-Butoxy)-7-Tetradecanol: 48 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

4. Herstellung von 8-Hexoxy-7-Tetradecanol
Beispiel 1 wird unter Verwendung von 30 ml abs. 1-Hexanol wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 16 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man: Ausbeute an 8-Hexoxy-7-Tetradecanol: 58 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

5. Herstellung von 2-Butoxy-1-Tetradecanol/1-Butoxy-2-Tetradecanol
Beispiel 1 wird unter Verwendung von 0,03 mol 1-Tetradecen (5,9 g) wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 48 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:
Ausbeute an 2-Butoxy-1-Tetradecanol/1-Butoxy-2-Tetradecanol:
64 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

6. Herstellung von 2-Butoxy-Cyclohexanol
0,05 mol Cyclohexen (4,1 g) und 0,5 mmol $MoO_2(acac)_2$ (162 mg) werden in 30 ml abs. 1-Butanol gelöst, ein Spatel trockenes Molsieb (4Å) zugegeben und auf 60 °C erwärmt. Anschließend gibt man 0,08 ml $BF_3$-Etherat (≈ 0,5 mmol) und tropfenweise innerhalb von 30 min 0,06 mol abs. tert.-Butylhydroperoxid (3M in Decan, 20 ml) zu. Man läßt noch 16 h nachreagieren und arbeitet in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise auf. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:
Ausbeute an 2-Butoxy-Cyclohexanol: 53 % der Theorie bez. auf Cyclohexen

7. Herstellung von 7-Butoxy-8-Hydroxy-octadecansäure-(butylester) bzw.
8-Butoxy-7-Hydroxy-octadecansäure-(butylester)
Beispiel 1 wird unter Verwendung von 0,03 mol Ölsäure (9,6 g; 88 %) wiederholt. Nach Veresterung der freien Carbonsäuren mit $CH_2N_2$ und gaschromatographischer Analyse erhält man:
Ausbeute an 7-Butoxy-8-Hydroxy-octadecansäurebutylester / 8-Butoxy-7-Hydroxy-octadecansäurebutylester: 37 % der Theorie bez. auf Ölsäure
Ausbeute an 7-Butoxy-8-Hydroxy-octadecansäurebutylester / 8-Butoxy-7-Hydroxy-octadecansäurebutylester: 33 % der Theorie bez. auf Ölsäure

8. Herstellung von 7-Methoxy-8-Hydroxy-octadecansäuremethylester bzw. 8-Methoxy-7-Hydroxy-octadecansäuremethylester

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 0,03 mol Ölsäuremethylester (10,5 g; 85 %) und 30 ml abs. Methanol bei 65 °C wiederholt. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 7-Methoxy-8-Hydroxy-octadecansäuremethylester / 8-Methoxy-7-Hydroxy-octadecansäuremethylester: 65 % der Theorie bez. auf Ölsäure

9. Herstellung von 8-(4-Hydroxybutoxy)-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 100 ml abs. 1,4-Butandiol wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 16 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-(4-Hydroxybutoxy)-7-Tetradecanol:

58 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

10. Herstellung von 8-Trifluorethoxy-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 20 ml Trifluorethanol wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 16 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-Trifluorethoxy-7-Tetradecanol:

70 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

11. Herstellung von 8-(2-Methoxyethoxy)-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 30 ml abs. Ethylenglykolmonomethylether wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 16 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-(2-Methoxyethoxy)-7-Tetradecanol:

54 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

12. Herstellung von 8-Butoxy-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 0,3 mmol $Mo(CO)_6$ (79 mg) wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 16 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-Butoxy-7-Tetradecanol: 63 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

13. Herstellung von 8-Butoxy-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung von 0,036 mol Cumolhydroperoxid (6,9 g; 80 %) wiederholt. Die Nachreaktionszeit beträgt 16 h. Nach gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-Butoxy-7-Tetradecanol: 50 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

14. Herstellung von 8-Butoxy-7-Tetradecanol

Beispiel 1 wird unter Verwendung eines heterogenen Molybdänkatalysators (nominell 0,3 mmol Mo; 2,9 g) wiederholt. Der heterogene Katalysator wird wie folgt hergestellt:

Zunächst wird ein amorphes Alumosilikat mit 20 Gew.-% $SiO_2$ bei 550 °C über 16 h im Luftstrom calciniert. 38,4 g dieses Trägers werden in 500 ml 1,4-Dioxan/Wasser (9:1) über Nacht in der Siedehitze mit 4 mmol $MoO_2(acac)_2$ imprägniert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der imprägnierte Kontakt wiederum bei 550 °C im Luftstrom aktiviert.

Nach Abfiltrieren des Katalysators und anschließender gaschromatographischer Analyse erhält man:

Ausbeute an 8-Butoxy-7-Tetradecanol: 66 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

Ausbeute an 7,8-Tetradecandiol: 2 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

Ausbeute an 7,8-Epoxytetradecan: 18 % der Theorie bez. auf 7-Tetradecen

Umsatz an 7-Tetradecen: 94 %

**Patentansprüche**

1. Einstufiges Verfahren zur Herstellung von α-Hydroxyethern, entsprechend den Formeln (I) und (II), durch die Oxidation olefinischer Substrate mit organischen Hydroperoxiden und die Öffnung des entstandenen Oxiranringes durch ein- oder mehrwertige Alkohole, wobei als Katalysatorsystem Molybdänverbindungen in Kombination mit Bortrifluorid oder Aluminiumoxid oder 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en oder 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan verwendet werden und wobei $R^1$, $R^2$, $R^4$ und $R^6$ unabhängig voneinander gesättigte, unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder vollständig oder teilfluorierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,

$R^3$ einen ein- oder mehrwertigen, linearen oder verzweigten Rest eines Alkohols mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, der ganz oder teilweise fluoriert sein kann,

$R^5$ einen Spacer, bestehend aus aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die 0 bis 20 Sauerstoff-, 0 bis 20 Stickstoff-, 0 bis 4 Schwefel- und 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen, aufweist,

und X und Y unabhängig voneinander Substituenten der Formel XVI

$$-(C_2H_4O)_\alpha(C_3H_6O)_\beta H \quad \text{(XVI)}$$

mit $\alpha$ = 0 bis 50,

$\beta$ = 0 bis 60

und $\alpha + \beta$ = 1 bis 100

und wobei die Alkoxideinheiten statistisch oder blockweise eingebunden sind und die Reihenfolge beliebig ist

oder für Substituenten der Formel XVII

$$-(C_2H_4O)_\gamma(C_3H_6O)_\delta\text{-FR} \quad \text{(XVII)}$$

mit jeweils $\gamma$ = 0 bis 20,

$\delta$ = 0 bis 20,

und $\gamma + \delta$ = 0 bis 40

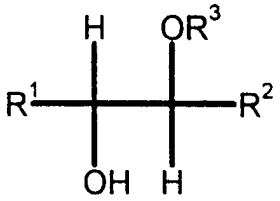
wobei FR für einen funktionellen Rest $-CH_2-COOM$, $-SO_3M$, $-P(O(OM)_2$,

$-C_3H_6-SO_3M$ oder

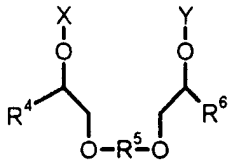
$-O-C(O)-C_2H_3(SO_3M)-CO_2M'$

mit M, M' = Alkali, Ammonium-, Alkanolammonium oder ½ Erdalkali, steht und wobei die Alkoxideinheiten ebenfalls statistisch oder blockweise eingebunden sind und die Reihenfolge beliebig ist, bedeuten.

Formel (I)




Formel (II)




2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß $R^1$, $R^2$, $R^4$ und $R^6$ unabhängig voneinander gesättigte, unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste oder vollständig oder teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man den ein- oder mehrwertigen Alkohol als Lösungsmittel einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichent,
daß man unter Wasserausschluß arbeitet.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,
daß man lösliche Molybdänverbindungen verwendet.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche
dadurch gekennzeichnet,
daß man $MoO_2(acac)_2$ oder $Mo(CO)_6$ verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Molybdänoxid auf einem Katalysatorträger einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Katalysatorträger amorphe Alumosilikate oder Zeolithe einsetzt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureester oder Di- und Trimere des Butens oder Tri- und Tetramere des Propens einsetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/EP 98/01632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C41/04 C07C43/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | GB 1 122 800 A (HALCON INT.) 7 August 1968<br>see the whole document | 1 |
| A | US 2 808 442 A (SMITH ET AL.) 1 October 1957<br>cited in the application<br>see the whole document | 1 |
| A | GB 2 252 556 A (BP CHEM INT LTD) 12 August 1992<br>cited in the application<br>see the whole document | 1 |
| A | WO 96 16033 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG ;KWETKAT KLAUS (DE); SCHROEDER WOLFGANG ( )<br>30 May 1996<br>cited in the application<br>see the whole document | 1 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 23 June 1998 | 03/07/1998 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Goetz, G |

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. ional Application No
PCT/EP 98/01632

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| GB 1122800 A | | BE 671198 A | 21-04-1966 |
| | | DE 1276621 B | |
| | | FR 1462492 A | 23-02-1967 |
| | | NL 6514129 A | 10-05-1966 |
| US 2808442 A | 01-10-1957 | NONE | |
| GB 2252556 A | 12-08-1992 | NONE | |
| WO 9616033 A | 30-05-1996 | DE 4441363 A | 23-05-1996 |
| | | AU 3567795 A | 17-06-1996 |
| | | BR 9509804 A | 30-09-1997 |
| | | EP 0793647 A | 10-09-1997 |
| | | ZA 9509817 A | 30-05-1996 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01632

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**
IPK 6 C07C41/04 C07C43/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie[1] | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | GB 1 122 800 A (HALCON INT.) 7.August 1968<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1 |
| A | US 2 808 442 A (SMITH ET AL.) 1.Oktober 1957<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1 |
| A | GB 2 252 556 A (BP CHEM INT LTD) 12.August 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>--- | 1 |
| A | WO 96 16033 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG ;KWETKAT KLAUS (DE); SCHROEDER WOLFGANG ( )<br>30.Mai 1996<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe das ganze Dokument<br>----- | 1 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

[1] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 23.Juni 1998 | 03/07/1998 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Goetz, G |

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01632

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| GB 1122800 A | | BE 671198 A | 21-04-1966 |
| | | DE 1276621 B | |
| | | FR 1462492 A | 23-02-1967 |
| | | NL 6514129 A | 10-05-1966 |
| US 2808442 A | 01-10-1957 | KEINE | |
| GB 2252556 A | 12-08-1992 | KEINE | |
| WO 9616033 A | 30-05-1996 | DE 4441363 A | 23-05-1996 |
| | | AU 3567795 A | 17-06-1996 |
| | | BR 9509804 A | 30-09-1997 |
| | | EP 0793647 A | 10-09-1997 |
| | | ZA 9509817 A | 30-05-1996 |