

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. April 2005 (07.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/030681 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 6/06**,
11/12, 45/49, 47/12, 49/385
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010435
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2004 (17.09.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 44 690.7 25. September 2003 (25.09.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [—/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÖHM, Volker**

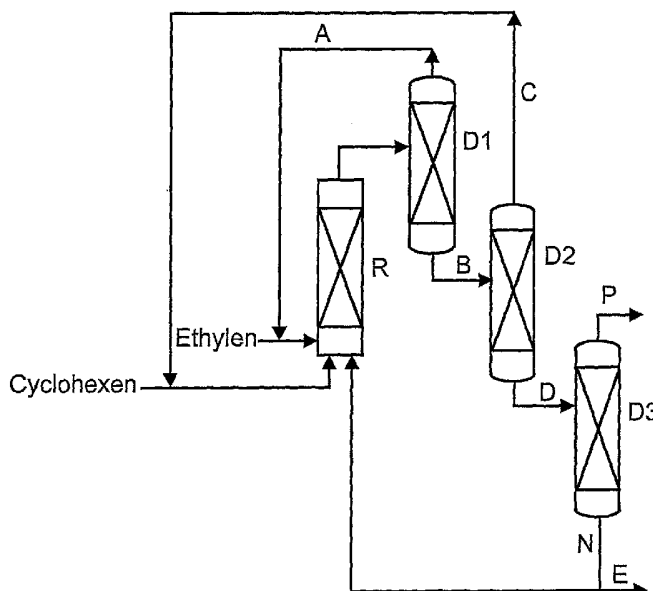
[DE/DE]; Siebenpfeifferstr.42, 67227 Frankenthal (DE). **RÖPER, Michael** [DE/DE]; Pegauer Str.10, 67157 Wachenheim (DE). **STEPHAN, Jürgen** [DE/DE]; Meerfeldstrasse 61, 68163 Mannheim (DE). **BENFER, Regina** [DE/DE]; Akazienweg 23, 67122 Altrip (DE). **SCHUBERT, Markus** [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE). **KARL, Jörn** [DE/DE]; Sauerbruchstr. 22, 67063 Ludwigshafen (DE). **EBEL, Klaus** [DE/DE]; Kranichweg 23, 68623 Lampertheim (DE). **LÖBER, Oliver** [DE/DE]; Obermühlstr. 13, 55234 Freimersheim (DE). **VOLLAND, Martin** [DE/DE]; Schiffgasse 4, 69117 Heidelberg (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF 1,7-OCTADIENE AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,7-OCTADIEN UND DESSEN VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of 1,7 octadiene by reacting metathesis of cyclohexene with ethylene. The invention also relates to the production of 1,10-decandiol by hydroformulating 1,7 octadiene produced according to said method. The invention further relates to a method for the production of muscone or olefinically unsaturated analogs thereof using 1,10 decandiol which is obtainable in said manner.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/030681 A1



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese von Cyclohexen mit Ethylen. Sie betrifft ferner Verfahren zur Herstellung von 1,10-Dekandial durch Hydroformylierung von auf diese Weise hergestelltem 1,7-Octadien. Darüber hinaus betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Muscon oder dessen olefinisch ungesättigter Aanaloga unter Verwendung von auf diese Weise zugänglichem 1,10-Dekandial.

Verfahren zur Herstellung von 1,7-Octadien und dessen Verwendung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese von Cyclohexen mit Ethylen. Sie betrifft ferner Verfahren zur Herstellung von 1,10-Dekandial bzw. Muscon oder dessen olefinisch ungesättigter Analoga unter Verwendung von auf diese Weise hergestelltem 1,7-Octadien.
- 10 α,ω -Diolefine stellen wertvolle Ausgangsstoffe für eine Vielzahl von chemischen Synthesen dar. So lassen sie sich etwa im Rahmen von Homo- oder Copolymerisationsprozessen zur Gewinnung von Polymerisaten mit definierten Eigenschaften nutzen. Daneben dienen sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung von α,ω -Diolen, die ihrerseits im Rahmen von Polyestersynthesen eingesetzt werden können. Darüber
- 15 hinaus eignen sich die endständigen Doppelbindungen der α,ω -Diolefine auch zur Herstellung einer Vielfalt von weiteren Funktionalitäten. So erhält man beispielsweise durch doppelte Hydroformylierung der endständigen Doppelbindungen Dialdehyde.
- Einen geeigneten synthetischen Zugang zu den α,ω -Diolefinen stellt die Ringöff-
- 20 nungsmetathese cyclischer Olefine in Gegenwart von Ethen („Ethenolyse“) dar. Im Rahmen dieses Reaktionstyps nimmt die Ethenolyse von Cyclohexen zu 1,7-Octadien eine gewisse Ausnahmestellung ein. Aufgrund der in diesem Falle ungünstigen Gleichgewichtslage gelingt diese Umsetzung bislang nur in unzufriedenstellenden Ausbeuten und unter aus wirtschaftlicher Sicht wenig attraktiven Bedingungen.
- 25 So beschreiben D.L. Crain et al. in Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr. 1972, 17(4), E80 – E85 die Ethenolyse von Cyclohexen, die bei einem Druck von ca. 690 bar, einer Temperatur von 125°C und einem 9-fachen molaren Überschus von Ethylen mit einem Umsatz von 6,8% verläuft.
- 30 Die DE-A 1 618 760 beschreibt allgemein die Ethenolyse cyclischer Olefine in Gegenwart geeigneter Übergangsmetallkatalysatoren. Die Ethenolyse von Cyclohexen in Gegenwart eines CoO- und MoO₃-enthaltenden Katalysators bei einem Druck von 52 atm und 125°C über 3 h liefert 1,7-Octadien in einer Selektivität von ca. 23 % d. Th.
- 35 Die US 3,424,811 beschreibt „Disproportionierungsreaktionen“ von cyclischen mit acyclischen Olefinen in Gegenwart von geträgerten, Mo oder Re und ein Alkalimetall enthaltenden Katalysatoren.
- 40 Die DE-A 40 09 910 beschreibt die Verwendung von Organorheniumoxiden auf oxidischen Trägern als Katalysatoren zur ethenolytischen Metathese olefinischer Verbindungen.

Nach wie vor besteht demnach dringender Bedarf an einem Verfahren, das es erlaubt, 1,7-Octadien durch Ethenolyse von Cyclohexen in wirtschaftlich zufriedenstellender Weise und unter in technischem Maßstab durchführbaren Bedingungen herzustellen.

5

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese von Cyclohexen mit Ethylen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die nicht umgesetzten Edukte und gegebenenfalls erhaltenen höhersiedenden Nebenprodukte in aufgereinigter Form in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet, große Mengen an 1,7-Octadien in besonders wirtschaftlicher Weise bereitzustellen. Als Ausgangsstoffe dienen die wohlfeilen und gut verfügbaren Verbindungen Cyclohexen und Ethylen. Durch die Rückführung der nicht umgesetzten aufgereinigten Edukte und höhersiedenden Nebenprodukte gelingt es, Cyclohexen in hoher Ausbeute in 1,7-Octadien zu überführen.

15

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich Cyclohexen enthaltende Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere solche, die zu einem Großteil aus Cyclohexen bestehen. Besonders geeignet ist Cyclohexen mit einer Reinheit von etwa 90% bis etwa 99,9%, bevorzugt von etwa 95% bis etwa 99,9%, besonders bevorzugt von etwa 98% bis etwa 99,9%. Vorteilhaft setzt man Cyclohexen ein, das bis zu etwa 1% an polaren Verunreinigungen, insbesondere Oxigenate wie z.B. Cyclohexanol und/oder Cyclohexanon oder auch Peroxide enthält. Besonders bevorzugt eingesetztes Cyclohexen ist im wesentlichen frei von polaren Verunreinigungen. Vorteilhafterweise wird es zusätzlich einer Vorreinigung nach dem Fachmann an sich bekannten Methoden unterzogen. So kann man es beispielsweise durch ein sog. guard bed (Schutzbett) leiten, das aus hochoberflächigen Aluminiumoxiden, Kieselgelen, Alumosilikaten oder Molsieben besteht. Dieses Schutzbett dient zum Trocknen der eingesetzten Edukte sowie zur Entfernung von Substanzen, welche als Katalysatorgift im nachfolgenden Metatheseschritt wirken können. Bevorzugte Adsorbermaterialien sind beispielsweise Selexsorb[®] CD (Fa. Alcoa Inc.) und CDO sowie 3Å- und NaX-Molsiebe (13X). Die Reinigung erfolgt vorteilhaft in Trockentürmen bei Temperaturen und Drucken, die so gewählt sind, dass sämtliche Komponenten in der flüssigen Phase vorliegen.

20

25

30

35

Als weiteres Ausgangsmaterial dient Ethylen mit einer Reinheit von in der Regel etwa 95 bis etwa 99,99 %, bevorzugt etwa 98 bis etwa 99,99 % oder noch darüber. Es kann bei Bedarf ebenfalls durch geeignete, z.B. durch die vorstehend zur Reinigung des Cyclohexens beschriebenen Verfahren, vorgereinigt werden.

40

Die Reaktanden werden üblicherweise in einem molaren Verhältnis von Ethylen zu Cyclohexen von etwa 1:1 bis etwa 10:1 eingesetzt. Bevorzugt ist ein molares Verhältnis von etwa 2:1 bis etwa 6:1, besonders bevorzugt von etwa 2:1 bis etwa 4:1.

- 5 Die Ausgangssubstanzen werden unverdünnt oder durch ein unter den gewählten Reaktionsbedingungen inertes Verdünnungsmittel wie etwa geradkettige, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie z.B. Cyclohexan, Cyclooctan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Dekan, Undekan und Dodecan oder auch höheren Kohlenwasserstoffen oder Gemische derselben verdünnt
- 10 in einen den gewählten Temperatur- und Druckbedingungen entsprechenden Reaktor wie etwa ein Druckgasgefäß, ein Strömungsrohr, einen Rohrreaktor, einen Rührkessel, einen Rieselbettreaktor, eine Blasensäule, eine Rührkesselkaskade, einen Schlaufenreaktor oder in eine Kolonne zur Reaktivdestillation eingebracht. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt ist ein Rohrreaktor in den ein
- 15 die Metathesereaktion beschleunigenden Katalysator in immobilisierter Form vorliegt.

Die Reaktion kann auch parallel bzw. alternierend in zwei oder auch mehreren Reaktoren durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise erlaubt es, das Verfahren auch dann ohne Unterbrechung weiterzuführen, wenn in einzelnen Reaktoren die eingesetzten Katalysatorsysteme regeneriert werden.

20

Geeignete Katalysatoren sind solche, die die erfindungsgemäße Umsetzung unter den gewählten Bedingungen beschleunigen. In besonderem Maße eignen sich solche Katalysatoren, die unerwünschte Isomerisierungen nicht oder nur in geringem Ausmaß

25 katalysieren. Sie enthalten üblicherweise eines oder verschiedene Übergangsmetalle der Gruppen VI.b, VII.b oder VIII wie etwa Re, W, Mo, Ru, Os, Ta oder Nb als solche in Form ihrer Verbindungen oder Salze. Sie können prinzipiell in homogener wie auch in heterogener Form, bevorzugt jedoch in heterogener Form eingesetzt werden. Beispiele für homogene Katalysatoren sind die Alkenmetathese katalysierende Ru-haltige Alkylidenkomplexe wie sie beispielsweise in der WO 03/011455, der WO 00/71554, der

30 EP-A 0 921 129 oder der WO 97/06185 beschrieben sind. Geeignete heterogene Katalysatoren sind z.B. solche, bei denen die katalytisch wirksame Substanz oder Verbindung in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.%, bevorzugt von etwa 1 bis etwa 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators, auf einen

35 Träger, bevorzugt auf einen oxidischen Träger wie etwa SiO_2 , Al_2O_3 oder TiO_2 oder einen Mischträger wie z.B. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, bevorzugt auf Al_2O_3 aufgebracht ist.

Ein im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugter Katalysator enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators, etwa 6 bis

40 etwa 12 Gew.% Re_2O_7 aufgebracht auf Al_2O_3 als Trägermaterial.

Das Trägermaterial kann in verschiedenen Formen verwendet werden, vorteilhaft jedoch in Form von Kugeln, Strängen, Spiralen, Ringen oder auch Triloben. Bevorzugt sind darunter Kugeln oder Stränge mit einem Durchmesser bzw. einer Länge von etwa 0,5 bis etwa 5 mm, bevorzugt von etwa 1 bis etwa 2 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Trägermaterial Stränge mit einer Länge von etwa 1,5 mm ein.

Die katalytisch aktive Verbindung kann auf verschiedene, dem Fachmann an sich bekannte Weise auf den gewählten Träger aufgebracht werden, so z.B. durch Tauchimprägnieren, Trockentränken oder auch Aufdampfen. Zur Herstellung der bevorzugten Rhenium-Katalysatoren tränkt man den Träger mit einer wässrigen Ammoniumpererrhenat-Lösung oder bevorzugt mit Perrheniumsäure. Neben wässrigen Lösungen lassen sich auch Lösungen die organische Lösungsmittel wie z.B. Dioxan, niedere Alkohole, Ketone und/oder Ether enthalten einsetzen. Nach dem Tränkungsverfahren, der in der Regel nach etwa 1 bis etwa 10 h abgeschlossen ist werden die Katalysatoren bei Temperaturen von etwa 100 bis etwa 150°C getrocknet und anschließend bei Temperaturen oberhalb 500°C, bevorzugt oberhalb 550°C etwa 1 bis etwa 5h calciniert und unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt.

Der Träger kann auch, wie in GB 1,216,587 mit einer anorganischen Säure vorbehandelt werden. Er kann darüber hinaus zur Steigerung seiner Aktivität mit weiteren Metallverbindungen wie z.B. Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , SiO_2 , B_2O_5 , WO_5 , MoO_3 , TiO_2 oder GeO_2 , wie in EP 0 639 549 beschrieben, dotiert werden. Der Träger kann auch wie in EP 1350779 beschrieben thermisch vorbehandelt werden.

Werden die Katalysatoren nach der Herstellung nicht unmittelbar im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, empfiehlt es sich, sie vor der Umsetzung erneut in der oben beschriebenen Weise zu calcinieren.

Zur Regenerierung des eingesetzten Katalysators bzw. der eingesetzten Katalysatoren eignen sich im Prinzip die dem Fachmann an sich bekannten Methoden wie sie beispielsweise in den US 3,365,513, EP-A-933 344, US 6,281,402, US 3,725,496, DE-A-32 29 419, GB 1144085, US 3,726,810, BE 746,924, US 4,072,629, DE-A-19 55 640 sowie DE-A-34 276 30 beschrieben sind.

Darüber hinaus kann man die Regeneration des desaktivierten Katalysators beispielsweise auch in 2 Stufen vornehmen.

In der 1. Stufe wird der desaktivierte Katalysator bei einer Temperatur von 400 bis 800°C mit einem Regenerationsgas (Regenerationsgas 1) behandelt.

Üblicherweise handelt es sich bei dem Regenerationsgas 1 um ein Gas, welches ausgewählt ist aus der Gruppe Stickstoff, Edelgas oder eine Gasmischung von Stickstoff und Edelgas, welches bis zu 10 % CO₂ oder bis zu 40 % eines gesättigten C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffes enthalten kann.

5

Nach Abschluss der Stufe 1 wird mit Stufe 2 der Regeneration begonnen, bei der der mit Regenerationsgas 1 vorbehandelte desaktivierte Katalysator mit einer Gasmischung bestehend aus einem Sauerstoff-haltigen Gas (Regenerationsgas 2) behandelt wird.

10

Bei dem Regenerationsgas 2 handelt es sich bevorzugt um reinen Sauerstoff oder um eine Mischung bestehend im wesentlichen aus 0,1 bis 100 % Sauerstoff, zwischen 50 und 99,9 % eines Gases, ausgewählt aus der Gruppe Stickstoff, Edelgas oder einer Gasmischung von Stickstoff und Edelgas und ggf. bis zu 10 % CO₂ oder bis zu 40 % eines gesättigten C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffs.

15

Das Regenerationsgas 2 wird zweckmäßigerweise mit einer Gasraumgeschwindigkeit von 50 bis 500 Liter pro kg pro h durch ein Katalysatorbett aus dem mit Regenerationsgas vorbehandelten desaktivierten Katalysator geleitet. Die Temperatur des Regeneriergases K2 beträgt im Allgemeinen 350 bis 850°C, bevorzugt 500 bis 700°C, besonders bevorzugt 550°C.

20

Der Katalysator wird in Form einer Schüttung oder bevorzugt als Festbettkatalysator in den Rohrreaktor eingebracht. Die Reaktanden werden so zudosiert, dass die Katalysatorbelastung in einem Bereich von etwa 0,2 bis etwa 20 kg/kg h, bevorzugt von etwa 1 bis etwa 5 kg/kg h liegt.

25

Der Druck im Reaktor wird in einem Bereich von etwa 20 bis etwa 200 bar, bevorzugt von etwa 30 bis etwa 120 bar und besonders bevorzugt von etwa 50 bis etwa 80 bar gewählt. Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise etwa 20 bis etwa 250°C, bevorzugt etwa 20 bis etwa 130°C und ganz besonders bevorzugt etwa 30 bis etwa 110°C. Die Reaktanden liegen dann normalerweise in flüssiger Form vor.

30

Um der üblicherweise kontinuierlich erfolgenden Desaktivierung des Katalysators entgegenzuwirken, kann optional die Temperatur kontinuierlich oder in Sprüngen innerhalb der genannten Bereiche angehoben werden. Auf diese Weise kann der am Reaktorausgang gemessene Umsatz über den Zeitverlauf weitestgehend konstant gehalten werden. Ein konstanter Produktstrom im Aufarbeitungsteil wird dabei in der Regel gewährleistet.

35

40

Der die Reaktionsprodukte enthaltende Austragsstrom wird erfindungsgemäß von dem Reaktor in eine erste Destillationsapparatur D1 überführt, in der die tiefsiedenden

- Bestandteile (A) in geeigneter Weise von den höhersiedenden Bestandteilen (B) abgetrennt werden. Unter tiefersiedenden Bestandteilen (A) der ersten Destillationsstufe ist im Rahmen des vorliegenden Verfahrens vornehmlich das überschüssige, nicht umgesetzte Ethylen zu verstehen, das gegebenenfalls noch geringe Mengen anderer Verbindungen enthalten kann und das so weit als möglich abgetrennt werden soll. Aufgrund der relativ großen Siedepunktdifferenz zwischen den zu trennenden Bestandteilen (A) und (B) führt man diese erste Destillationsstufe vorteilhaft in Form einer Entspannungs- bzw. Flash-Destillation durch. Vorteilhaft wählt man dabei einen Druck im Bereich von etwa 5 bis etwa 30 bar, bevorzugt von etwa 5 bis etwa 20 bar und eine Temperatur im Bereich von etwa 10°C bis etwa 50°C, bevorzugt von etwa 20 bis etwa 40°C. Die so abgetrennte tiefersiedende Fraktion (A) enthält in der Regel etwa 90 bis etwa 99,5 Gew.%, oft etwa 95 bis etwa 99 Gew.% Ethylen. Daneben enthält die tiefersiedende Fraktion (A) in der Regel etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.%, oft etwa 1 bis etwa 5 Gew.% nicht umgesetztes Cyclohexen und gegebenenfalls auch geringe Mengen, z.B. etwa 0,05 bis etwa 0,5 Gew.% 1,7-Octadien. Bei Einsatz von unter den Reaktionsbedingungen inerten Verdünnungsmitteln können diese, in Abhängigkeit von deren Siedepunkt, ebenfalls ganz oder teilweise mit abgetrennt werden. In diesem Fall ist eine veränderte Zusammensetzung der Fraktion (A) zu berücksichtigen.
- 5 Die so abgetrennte tiefersiedende Fraktion (A) kann ganz oder teilweise in den Reaktor R zurückgeführt werden. Vorzugsweise wird sie möglichst vollständig zurückgeführt, wobei gegebenenfalls geringe Mengen ausgeschleust werden, um Aufpegelungen zu vermeiden.
- 10 Die in der ersten Destillationsapparatur D1 erhaltenen höhersiedenden Bestandteile (B) des Reaktionsgemisches enthalten in der Regel etwa 75 bis etwa 80 Gew.%, oft etwa 80 bis etwa 90 Gew.% nicht umgesetztes Cyclohexen, etwa 5 bis etwa 20 Gew.%, bevorzugt etwa 5 bis etwa 15 Gew.% 1,7-Octadien sowie noch etwa 1 bis etwa 10 Gew.% Ethylen. Darüber hinaus enthält sie auch die bei der Methathese üblicherweise in geringen Mengen, z. B. durch Folgereaktionen, anfallenden hochsiedenden Nebenprodukte sowie den in der Regel überwiegenden Teil der gegebenenfalls eingesetzten inerten Verdünnungsmittel. Die oben angegebene Zusammensetzung bezieht sich auf ein ohne Einsatz von Verdünnungsmitteln erhaltenes Gemisch.
- 15 Die höhersiedende Fraktion (B) wird erfindungsgemäß in eine weitere Destillationsapparatur D2 überführt. Dort werden dessen tiefersiedende Bestandteile (C), im folgenden auch als Mittelsiederfraktion bezeichnet, bestehend im wesentlichen aus nicht umgesetztem Cyclohexen, gegebenenfalls zur Verdünnung des Reaktionsgemisches eingesetztem inerten Lösemittel sowie im ersten Destillationsschritt noch nicht abgetrenntem Ethylen, von der höhersiedenden Fraktion (D) getrennt. Dazu eignen sich z.B. dem Fachmann an sich bekannte Destillationskolonnen. Vorteilhaft
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40

führt man die Trennung bei Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 10 bar und mit einer Trennstufenzahl von etwa 10 bis etwa 50 durch. Das Rücklaufverhältnis wählt man vorteilhaft zwischen 1,5 und 6.

- 5 Die über Kopf abgetrennte Mittelsiederfraktion (C) kann ebenfalls ganz oder teilweise, gegebenenfalls nach vollständiger oder teilweiser Entfernung des inerten Verdünnungsmittels in den Reaktor R zurückgeführt werden. Vorzugsweise wird sie möglichst vollständig zurückgeführt, wobei in der Regel nur geringe Mengen ausgeschleust werden, um Aufpegelungen zu vermeiden.

10

Die im Sumpf der Destillationsapparatur D2 verbleibende höhersiedende Fraktion (D) besteht in der Regel zum weit überwiegenden Teil, d.h. in der Regel zu über 95 Gew.% aus 1,7-Octadien neben Resten von Cyclohexen (normalerweise im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 0,5 Gew.%) sowie den bereits genannten hochsiedenden Neben-

15

produkten.

Die so erhaltene höhersiedende Fraktion (D) kann erfindungsgemäß in eine weitere Destillationsapparatur D3 überführt werden und dort in eine tiefersiedende Produktfraktion (P) und eine hochsiedende Nebenproduktfraktion (N) getrennt werden. Dazu eignen sich z.B. dem Fachmann an sich bekannte Destillations- bzw. Rektifikationskolonnen. Die Trennung führt man in der Regel bei Normaldruck oder, zur Absenkung der Betriebstemperatur, unter vermindertem Druck durch. Vorteilhaft arbeitet man unter Normaldruck mit etwa 10 bis 50 Trennstufen und einem Rücklaufverhältnis von etwa 1,5 bis 6.

25

Auf diese Weise gelingt es, eine Produktfraktion (P) zu gewinnen, die in der Regel zu etwa 98 bis etwa 99,9 Gew.% aus 1,7-Octadien besteht. Vorzugsweise besteht die Produktfraktion (P) zu etwa 98,5 bis etwa 99,5 Gew.% aus 1,7-Octadien.

30

Die über Sumpf abgetrennte Nebenproduktfraktion (N) besteht charakteristischerweise aus den hochsiedenden Produkten der Metathesereaktion wie z.B. 1,7,13-Tetradecatrien (in der Regel etwa 60 bis 70 Gew.%), Dodecatrien sowie in geringem Ausmaß aus bi- bzw. tricyclischen Nebenprodukten. Es ist besonders unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorteilhaft, auch diese Fraktion ganz oder teilweise in den Reaktor R und somit in den Produktionskreislauf zurückzuführen, da sich beispielsweise 1,7,13-Tetradecatrien durch Metathese wieder in 1,7-Octadien umwandeln lässt. Zur Vermeidung von Aufpegelungen der unerwünschten, gegebenenfalls störenden Nebenprodukte schleust man vorteilhafterweise einen Teil des Nebenproduktstromes (N) über einen Auslass E aus.

40

Das Verfahren kann semi- oder vollkontinuierlich durchgeführt werden. Die wirtschaftlichen Vorteile kommen insbesondere dann zum Tragen, wenn man es vollkontinuierlich betreibt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren betreibt man eine wie in Fig. 1 schematisch dargestellte Apparatur in kontinuierlicher Fahrweise. Demnach werden die Reaktanden Ethylen und Cyclohexen in einem molaren Verhältnis von etwa 1:1 bis etwa 6:1 ohne weitere Verdünnung in einen Rohrreaktor R eingetragen und dort mit einem Festbettkatalysator bestehend aus 10 Gew.% Re_2O_7 auf
10 Al_2O_3 in Form von 1,5 mm langen Strängen in Kontakt gebracht. Die Temperatur im Reaktor R wird so gewählt, dass sie im Bereich von etwa 25 bis etwa 130°C, bevorzugt von etwa 30 bis etwa 100°C liegt. Der Druck im Reaktor R beträgt vorteilhafterweise etwa 30 bis etwa 120 bar, bevorzugt etwa 30 bis etwa 80 bar.

15 Der Produktstrom wird anschließend in eine Flash-Destillationsapparatur D1 überführt und bei einem Druck von etwa 5 bis etwa 20 bar und einer Temperatur im Bereich von etwa 20 bis etwa 40°C in eine tiefsiedende Fraktion (A) und eine höhersiedende Fraktion (B) getrennt.

20 Die tiefsiedende Fraktion (A) wird möglichst vollständig in den Eduktstrom und somit in den Reaktor R zurückgeführt, wobei nur geringe Mengen ausgeschleust werden, um Aufpegelungen zu vermeiden.

Die höhersiedenden, etwa 80 bis etwa 90 Gew.% nicht umgesetztes Cyclohexen, etwa
25 7 bis etwa 15 Gew.% 1,7-Octadien sowie noch etwa 1 bis etwa 10 Gew.% Ethylen enthaltenden höhersiedenden Bestandteile (B) des Reaktionsgemisches überführt man anschließend in Destillationskolonne D2. Dort trennt man die Mittelsiederfraktion (C), die im wesentlichen aus nicht umgesetztem Cyclohexen und noch nicht abgetrenntem Ethylen besteht, von der höhersiedenden Fraktion (D) ab. Vorteilhaft führt man die
30 Trennung bei Normaldruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 10 bar und mit einer Trennstufenzahl von etwa 10 bis etwa 50 durch. Das Rücklaufverhältnis wählt man vorteilhaft zwischen 1,5 und 6.

Die über Kopf abgetrennte Mittelsiederfraktion (C) führt man möglichst vollständig
35 in den Eduktstrom und somit in den Reaktor R zurück. In der Regel schleust man nur geringe Mengen aus um Aufpegelungen zu vermeiden.

Die im Sumpf der Destillationskolonne D2 verbleibende und in der Regel zu über
40 95 Gew.% aus 1,7 Octadien neben Resten von Cyclohexen (normalerweise im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 0,5 Gew.%) bestehende Fraktion (D) überführt man, falls eine höhere Reinheit gewünscht ist, in eine Destillations- bzw. Rektifikationskolonne D3 und trennt dort die tiefsiedende Produktfraktion (P) von der hochsiedenden Neben-

produktfraktion (N). Die Trennung führt man in der Regel bei Normaldruck oder, zur Absenkung der Betriebstemperatur, unter vermindertem Druck durch. Vorteilhaft wird unter Normaldruck bei etwa 10 bis 50 Trennstufen ein Rücklaufverhältnis von etwa 1,5 bis 6 eingestellt.

5

Die über Sumpf der Kolonne D3 abgetrennte Nebenproduktfraktion (N) führt man ebenfalls ganz oder teilweise in den Reaktor R und somit in den Produktionskreislauf zurück. Zur Vermeidung von Aufpegelungen der unerwünschten, gegebenenfalls störenden Nebenprodukte schleust man vorteilhafterweise einen Teil des Nebenproduktstromes (N) über einen Auslass E aus.

10

Auf diese Weise ist es möglich, sehr reines, d.h. etwa 98,5 bis etwa 99,9%iges 1,7-Octadien in technischem Maßstab und auf ökonomisch attraktive Weise herzustellen. Der so erhaltene Wertstoff eignet sich als Ausgangssubstanz bzw. als Zwischenprodukt für ein Vielzahl von Synthesen von noch höher veredelten Produkten. Insbesondere eignet es sich zur Herstellung von Feinchemikalien jeglicher Art, so z.B. zur Herstellung von Wirk- oder Zusatzstoffen für pharmazeutische Zubereitungen oder Arzneimittel, Kosmetika jeder Art oder Lebens- bzw. Genussmittel. In besonderem Maße eignet sich das so hergestellte 1,7-Octadien zur Herstellung von Dekandial durch doppelte Hydroformylierung beider endständiger Doppelbindungen. Dekandial kann u.a. als Ausgangsstoff zur Synthese einer Vielzahl von makrocyclischen Ketonen dienen, wie z.B. Muscon, die begehrte Riech- oder Aromastoffe darstellen.

15

20

Zur Herstellung der Dialdehyde durch Hydroformylierung kommen verschiedene dem Fachmann bekannte Systeme in Frage, wie z.B. Rh/Organophosphor-Systeme bzw. Rh/Organopolyphosphor-Systeme (Appl. Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, B. Cornils, W.A. Hermann, VCH, 1996). Bevorzugt zum Erzielen hoher Linearitäten bei der Rh-katalysierten Hydroformylierung sind als Cokatalysatoren z.B. Phosphane, Organopolyphosphorverbindungen wie z.B. Chelatphosphane, Chelatphosphite bzw. Chelatphosphoramidite. Beispielhaft seien genannt Rh/Triphenylphosphin-Systeme (z.B. Falbe, New Synthesis with Carbon Monoxide, Springer-Verlag 1980), Rh/Chelatphosphan-Systeme (z.B. WO 01/58589), Rh/Chelat-Biphosphite (z.B. WO 97/20801) oder Rh/Chelatphosphoramidite (z.B. WO 03/018192, WO 02/83695 und WO 04/026803). Die WO 04/26803 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Dialdehyden und/oder ethylenisch ungesättigten Monoaldehyden durch Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

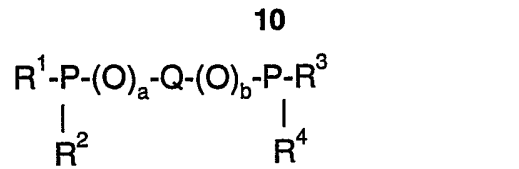
25

30

35

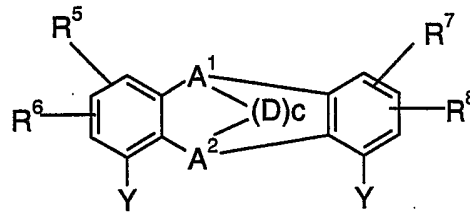
40

Als Hydroformylierungskatalysatoren sind im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Rhodiumkomplexe mit Phosphorliganden der allgemeinen Formel I geeignet,



in der

5 **Q** eine Brückengruppe der Formel



ist,

10

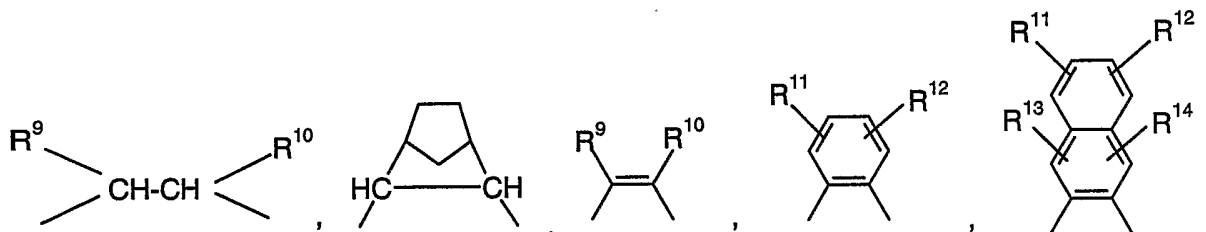
worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

15 R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Cycloalkylidengruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bilden oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

25 **D** eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

30

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - bis C_4 -Alkylenbrücke verbunden sind,

- R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Acyl oder Nitro stehen,
- 5
- c 0 oder 1 ist,
- Y eine chemische Bindung darstellt,
- 10 R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_xR^f$, $(CH_2N(E^1))_xR^f$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,
- 15 worin
- R^f , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,
- 20 R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- M^+ für ein Kation steht,
- X^- für ein Anion steht, und
- 25 x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,
- oder
- 30 R^5 und/oder R^7 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen,
- a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten
- 35 P für Phosphor
- und
- 40 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE^1E^2 -Gruppe stehen, mit der Maßgabe, dass R^1 und R^3 über das Stickstoffatom an das Phosphor P gebundene Pyrrolgruppen sind oder worin R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^3 gemeinsam mit R^4 eine mindestens eine über das pyrrolische
- 45 Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe E der Formel

Py-I-W

bilden, worin

5

Py eine Pyrrolgruppe ist,

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^hRⁱ steht,

10 W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht,

und

15 R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder eine über die Stickstoffatome an das Phosphoratom P gebundene Bispyrrolgruppe der Formel

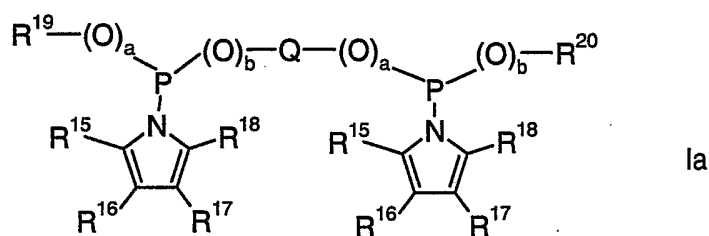
20

Py-I-Py

bilden.

Bevorzugte Phosphoramidit-Liganden sind solche der Formel Ia

25



worin

30

R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, W'COOR^k, W'COOM⁺, W'(SO₃)R^k, W'(SO₃)M⁺, W'PO₃(R^k)(R^l), W'(PO₃)₂(M⁺)₂, W'NE⁴E⁵, W'(NE⁴E⁵E⁶)⁺X⁻, W'OR^k, W'SR^k, (CHR^lCH₂O)_yR^k, (CH₂NE⁴)_yR^k, (CH₂CH₂NE⁴)_yR^k, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

35

worin

W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

40

R^k , E^4 , E^5 , E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^l für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

5

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

10

y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^{18} zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

15

mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R^{15} , R^{16} , R^{17} oder R^{18} nicht für Wasserstoff steht, und dass R^{19} und R^{20} nicht mit einander verknüpft sind,

R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

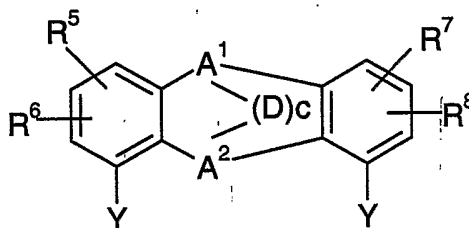
20

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten

P für ein Phosphoratom steht,

25

Q eine Brückengruppe der Formel



30

ist,

worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei

35

R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

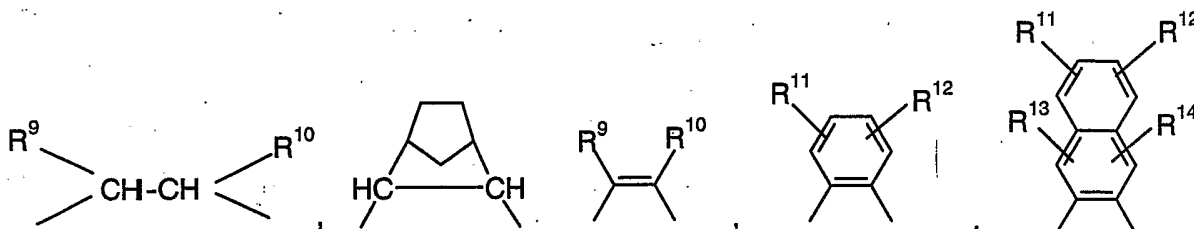
40

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder gemeinsam mit dem Kohlenstoff-

atom, an das sie gebunden sind, eine Cycloalkylidengruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bilden oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

5

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



10

ist, in denen

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - bis C_4 -Alkylenbrücke verbunden sind,

15

R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- $NE^1E^2E^3X^-$, Acyl oder Nitro stehen,

20

c 0 oder 1 ist,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkylen- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^9CH_2O)_xR^f$, $(CH_2N(E^1))_xR^f$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

25

worin

30

R^f , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^9 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

35

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

40

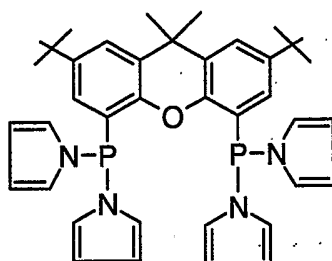
oder

R⁵ und/oder R⁷ zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen.

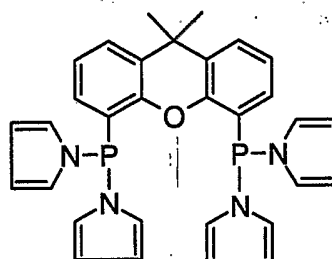
5

Solche Liganden sind Gegenstand von WO 02/083695, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird und wo auch die Herstellung dieser Liganden beschrieben wird. Bevorzugte Liganden aus dieser Klasse sind z.B. die folgenden Verbindungen, wobei diese Aufzählung lediglich der Veranschaulichung dient und keinen einschränkenden Charakter bezüglich der anwendbaren Liganden hat.

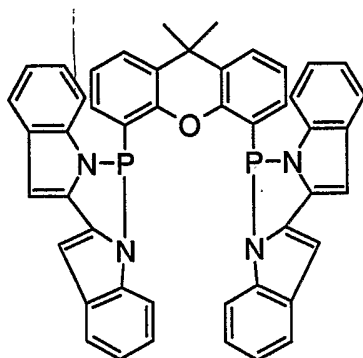
10



1



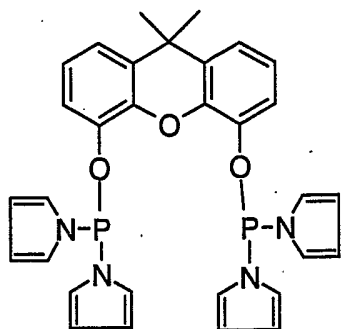
2



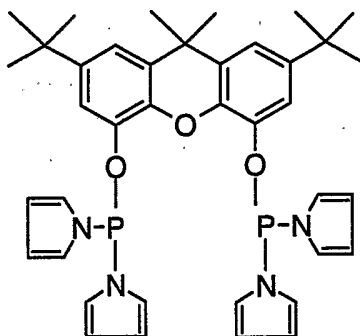
3

15

16

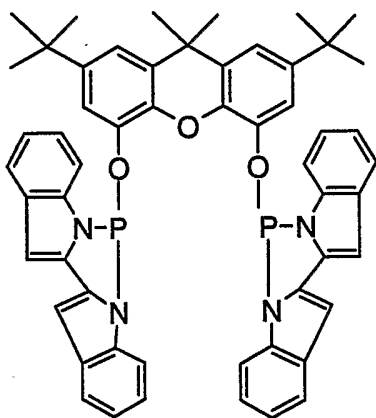


4

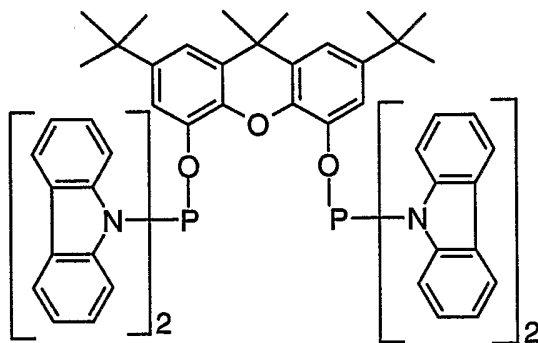


5

5



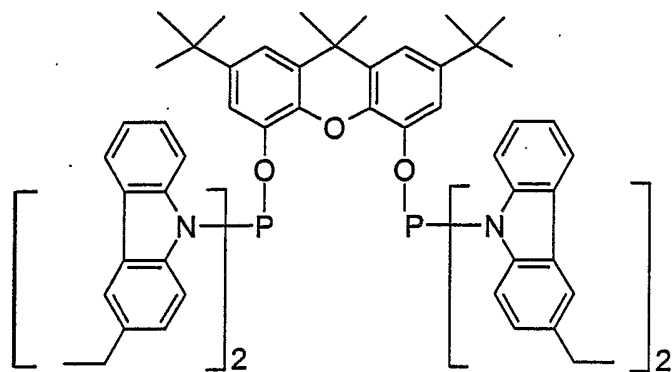
6



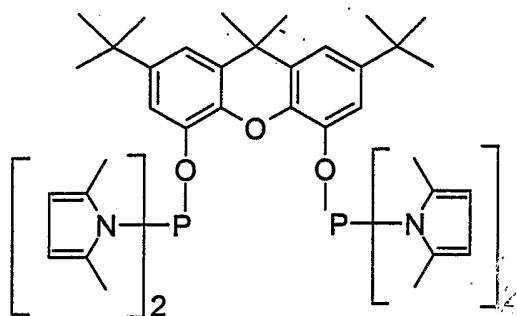
7

10

17

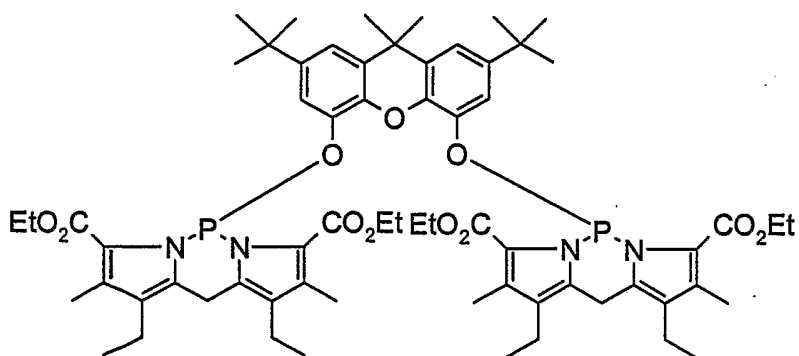


8

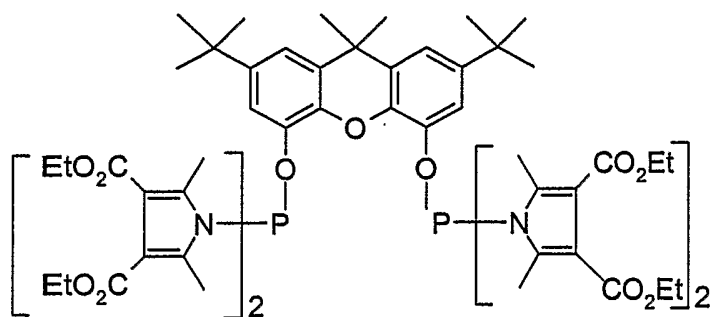


9

5



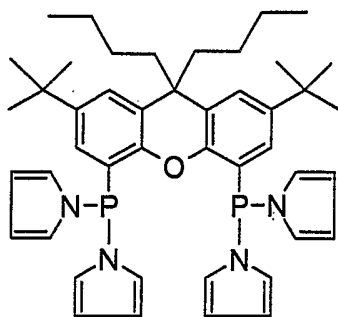
10



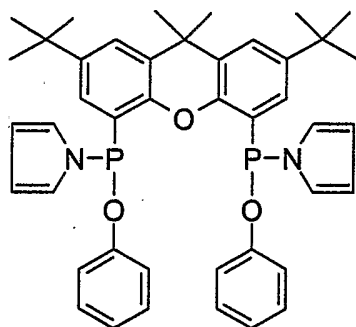
11

10

18

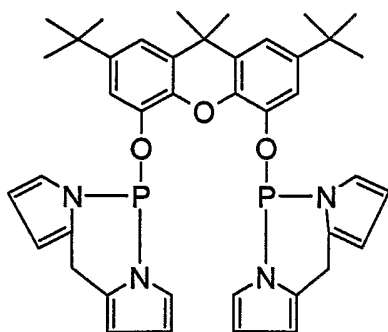


12

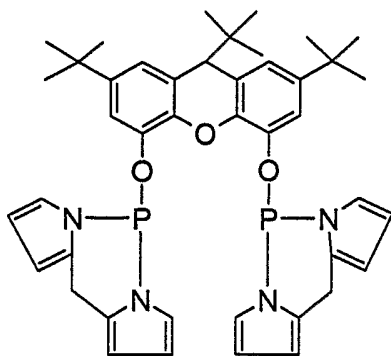


13

5



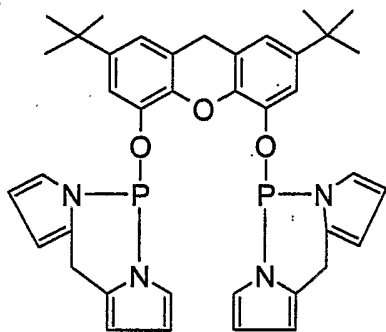
14



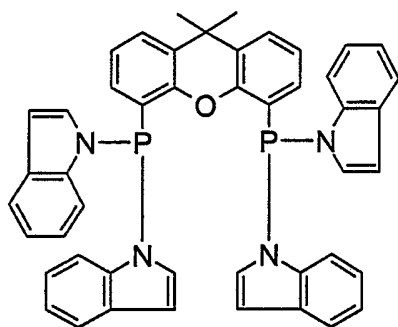
15

10

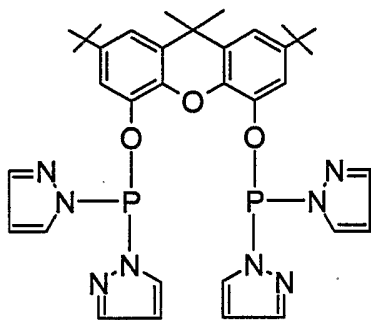
19



16

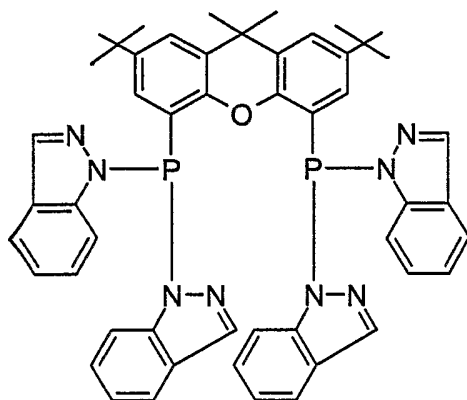


17



18

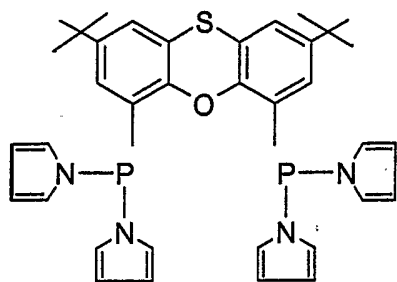
5



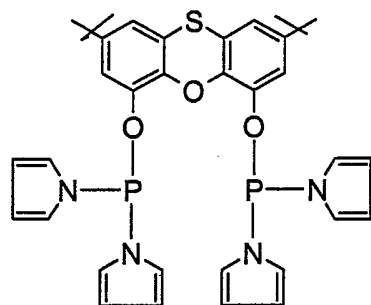
19

10

20

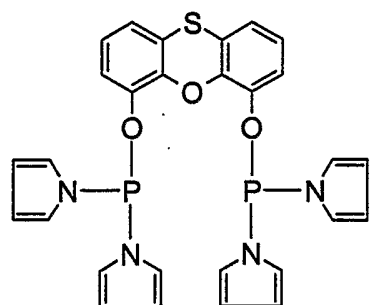


20

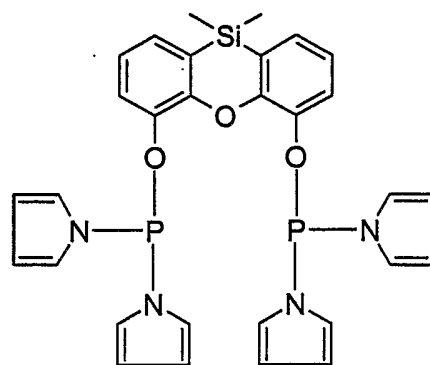


21

5



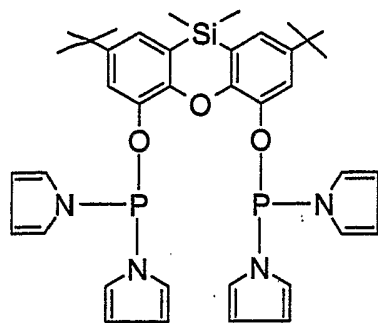
22



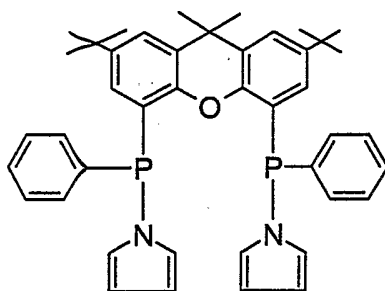
23

10

21

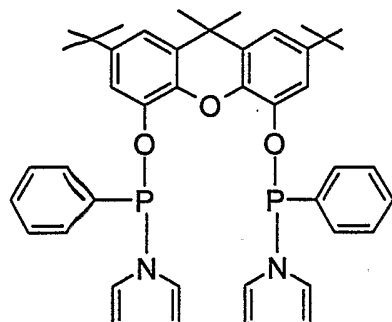


24

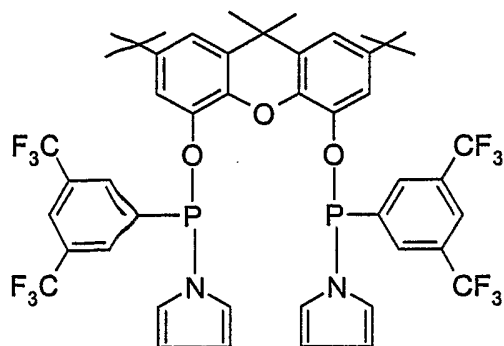


25

5



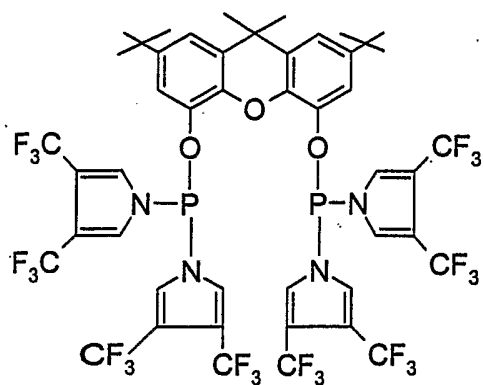
26



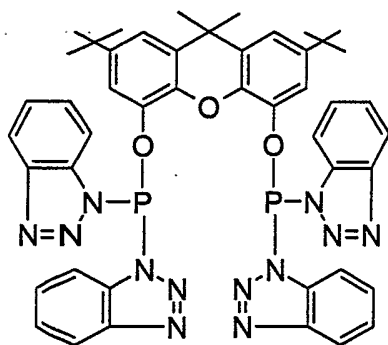
27

10

22

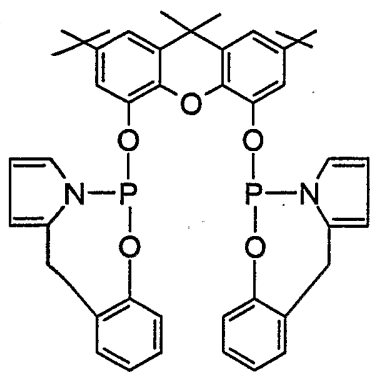


28

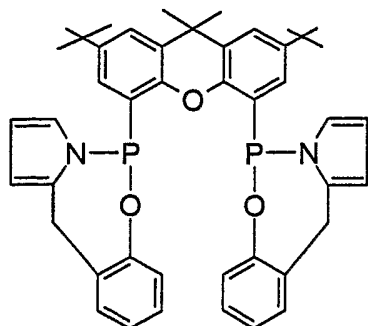


29

5



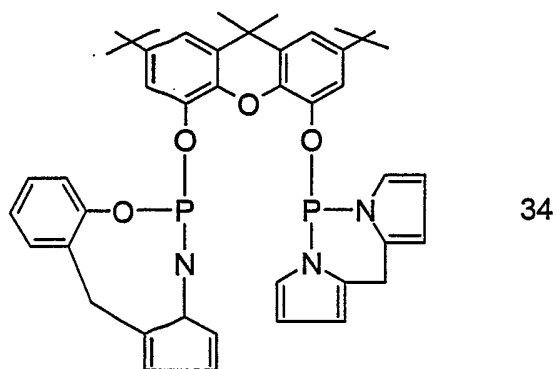
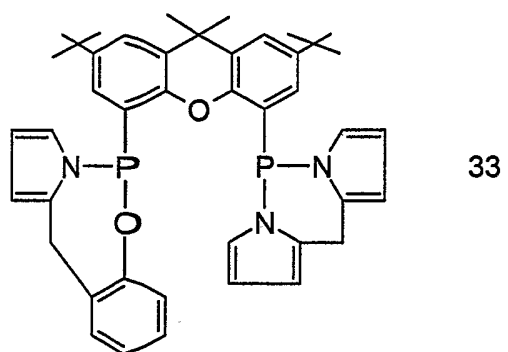
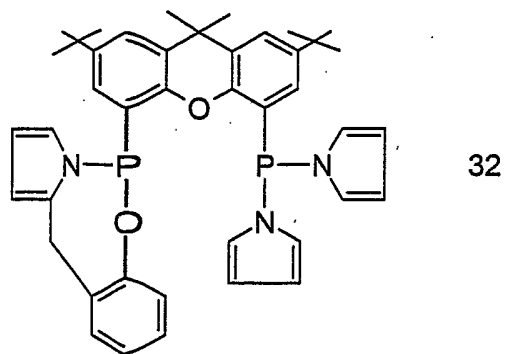
30



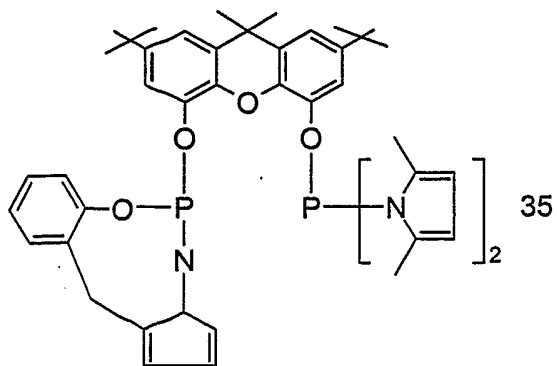
31

10

23

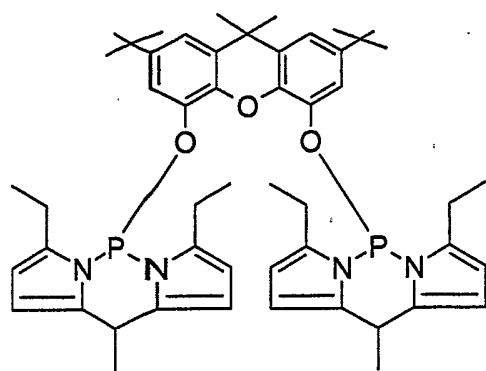


5

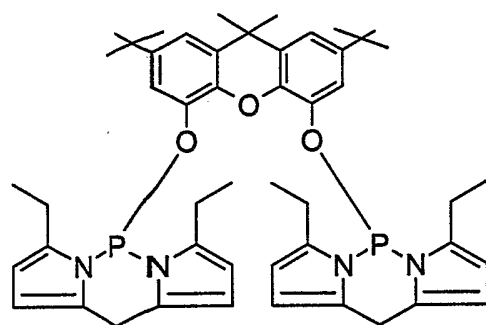


10

24

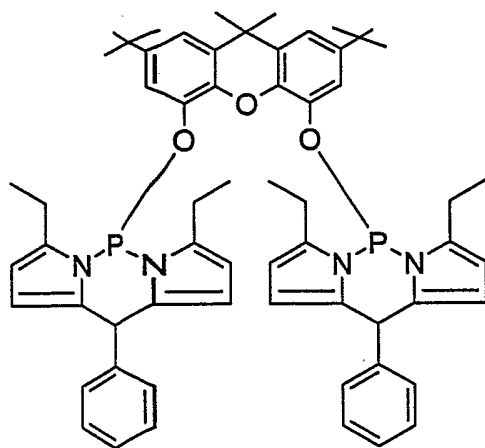


36



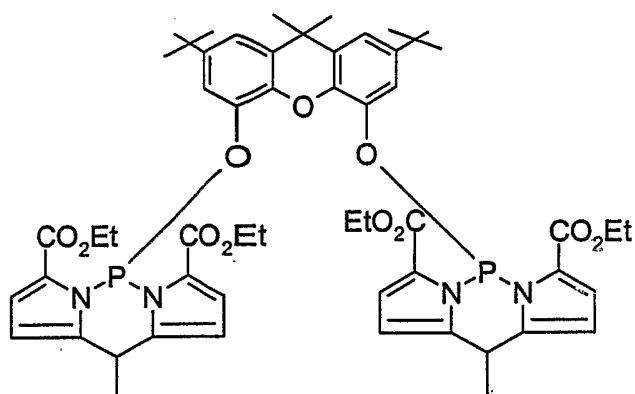
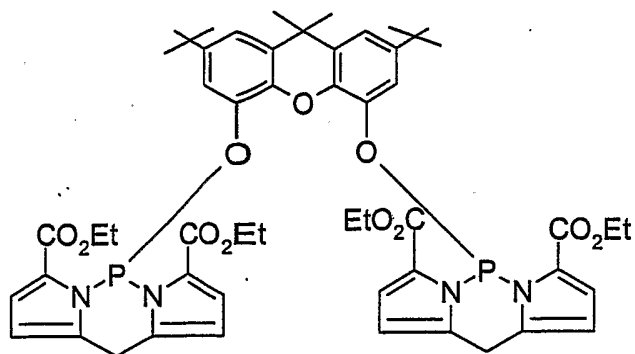
37

5

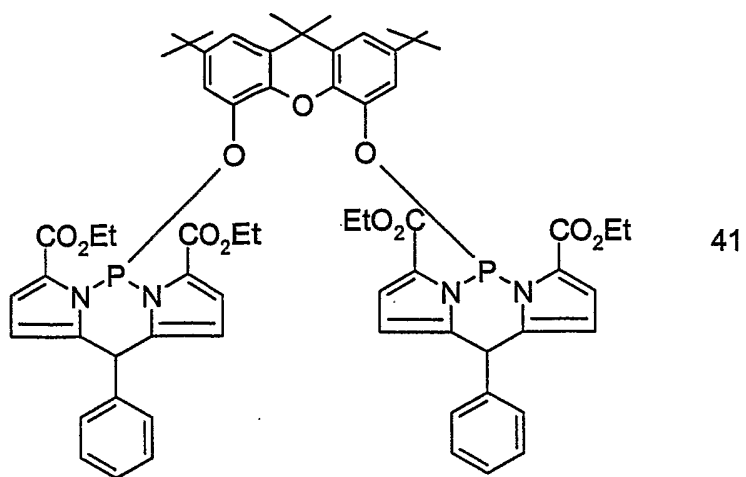


38

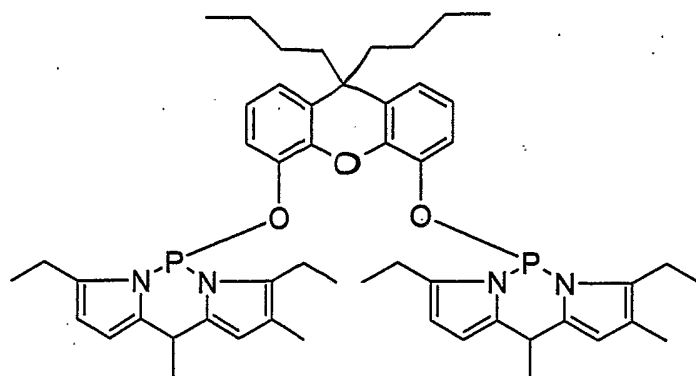
25



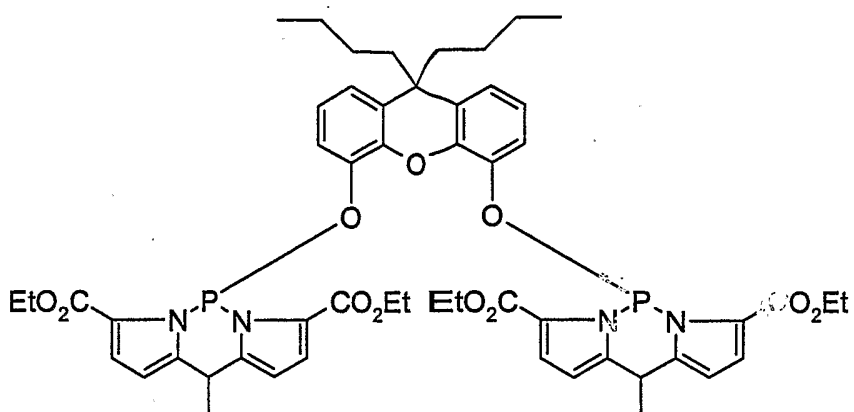
5



26

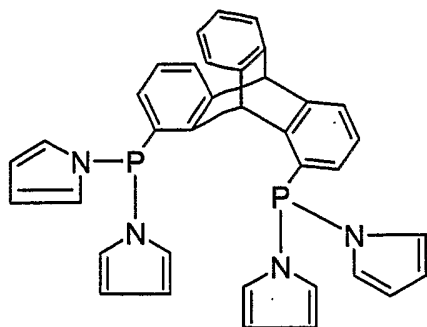


42

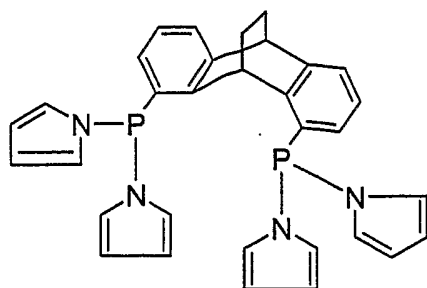


43

5



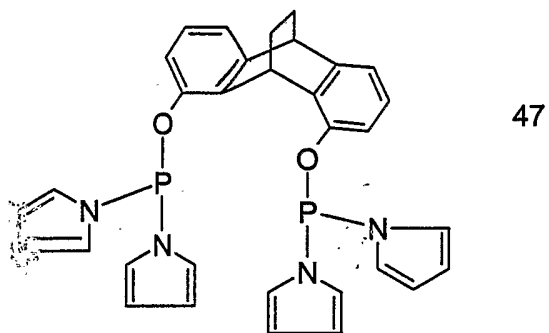
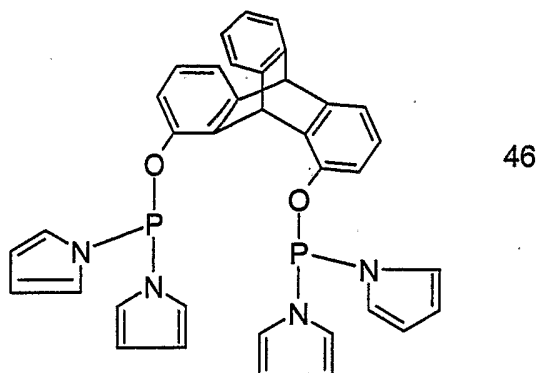
44



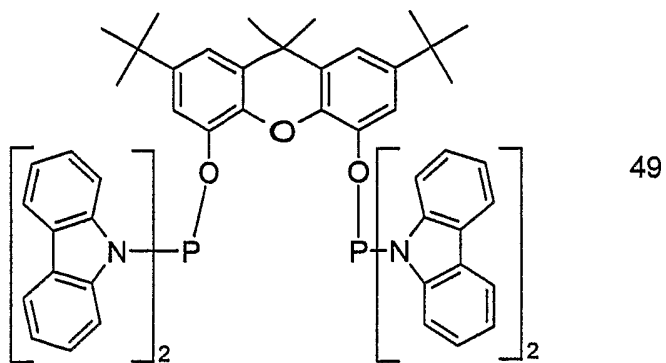
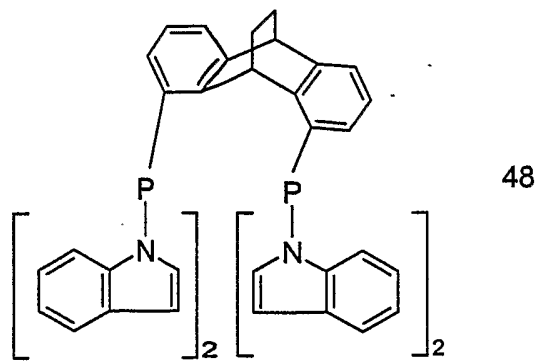
45

10

27

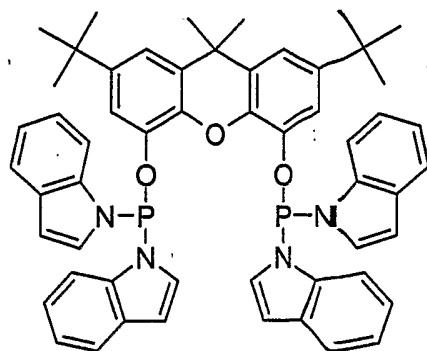


5



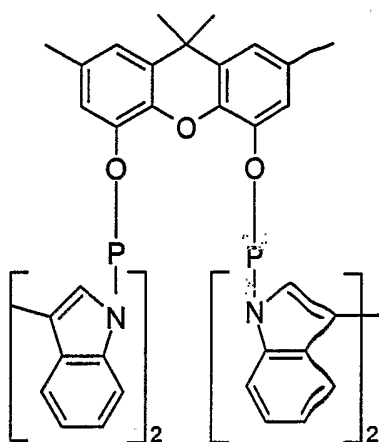
10

28

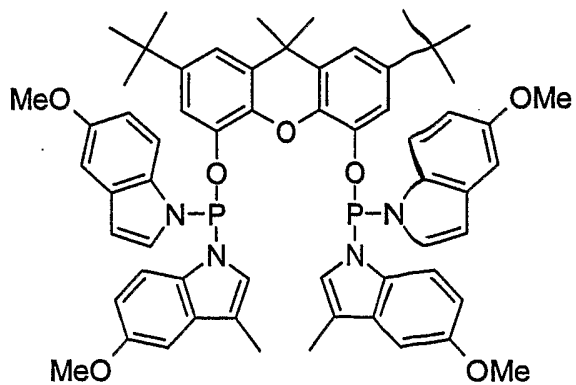


50

5

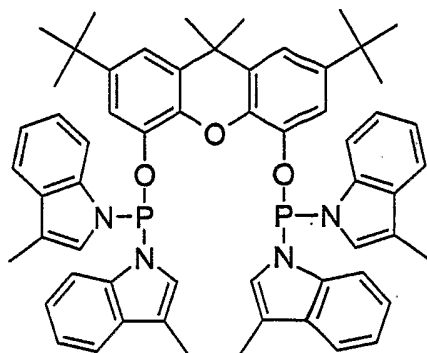


51

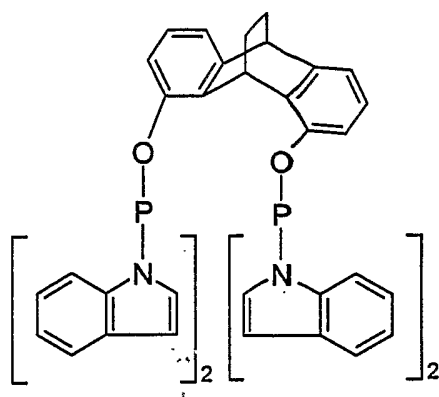


52

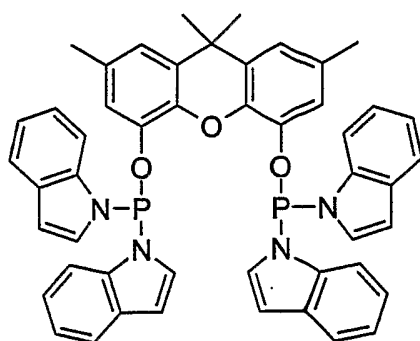
29



53

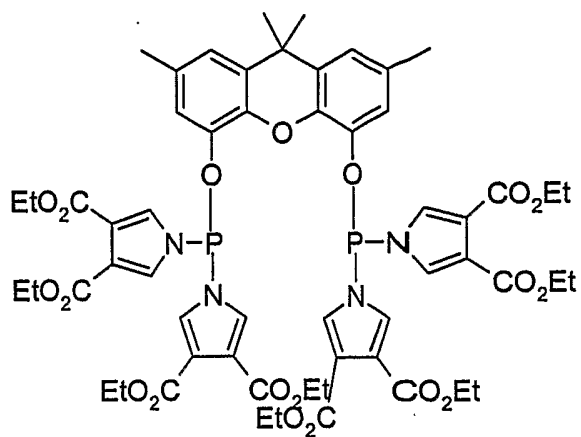


54

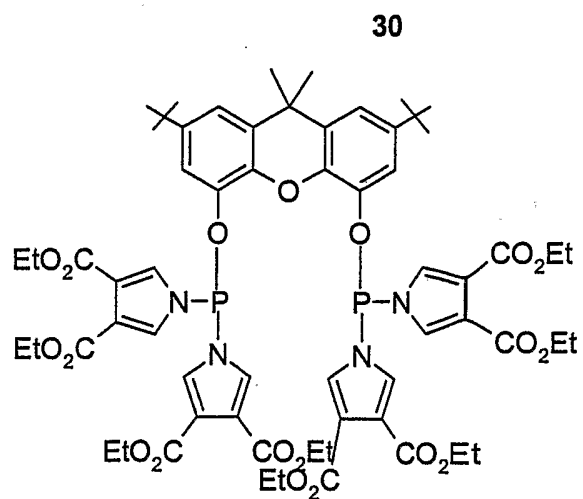


55

5



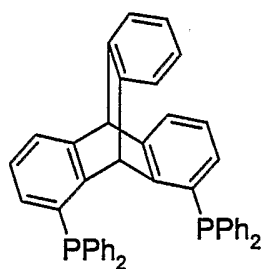
56



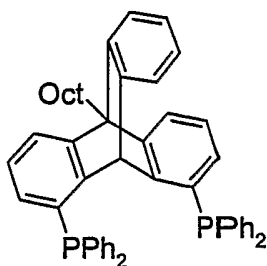
Et: Ethyl
Me: Methyl

5

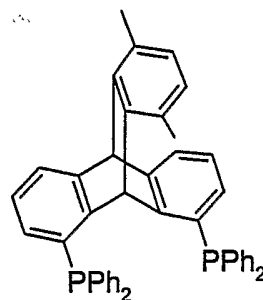
Weiterhin geeignete Phosphorliganden sind Diphosphane und Diphosphinite wie sie beispielsweise in der WO 01/58589 beschrieben sind. Beispielhaft seien die folgenden Diphosphane bzw. Diphosphinite genannt:



58



59

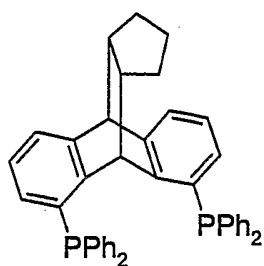


60

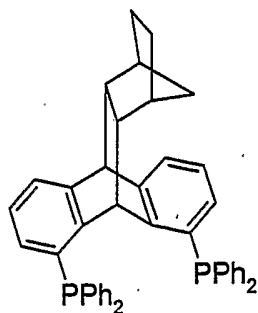
10

Oct: Octyl

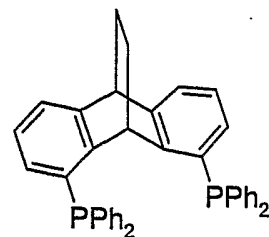
31



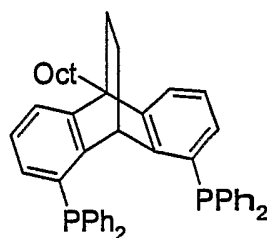
61



62

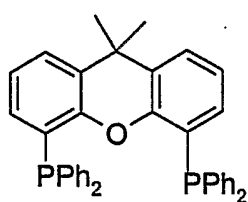


63

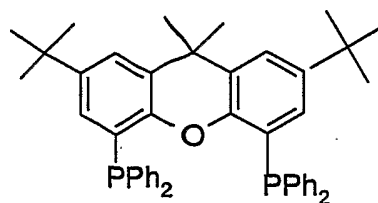


64

Darüber hinaus eignen sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Liganden,
5 wie sie in der WO 95/30680 beschrieben sind, beispielsweise:



65

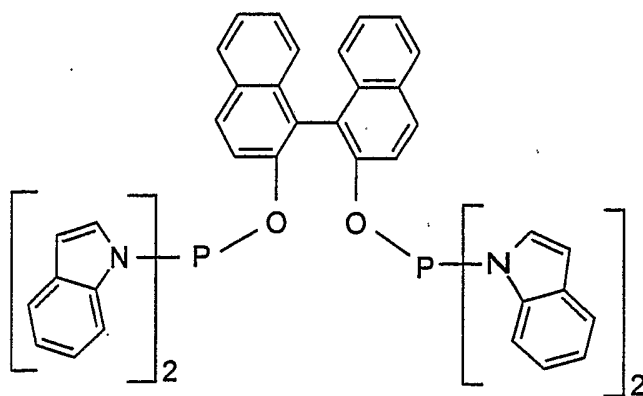


66

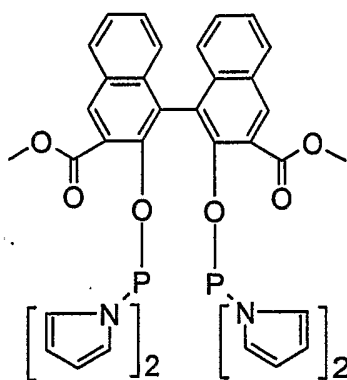
Weitere geeignete Phosphoramiditliganden für die Hydroformylierung mit Rhodium-
10 komplexkatalysatoren sind auch die Phosphoramiditliganden gemäß WO 98/19985 und
WO 99/52632, mit 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biphenylen- oder 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaph-
thylen-Brückengruppen, die an das Phosphoratom über das Stickstoffatom verknüpfte
Heteroarylgruppen, wie Pyrrolyl- oder Indolyl-Gruppen, tragen, beispielsweise die
Liganden:

15

32

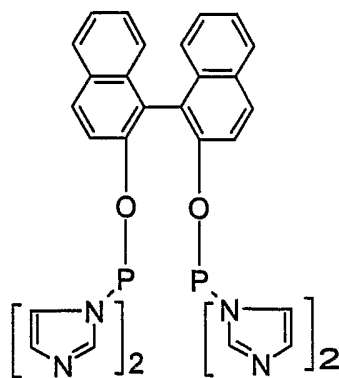


67



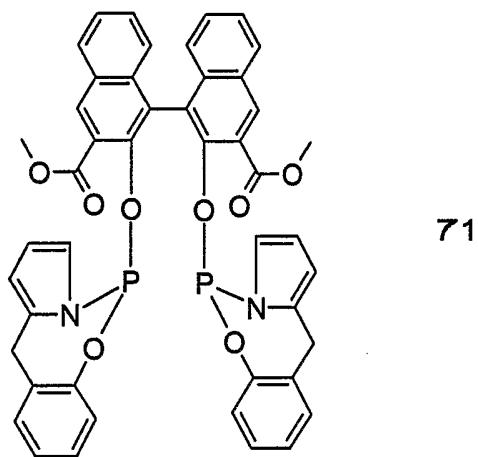
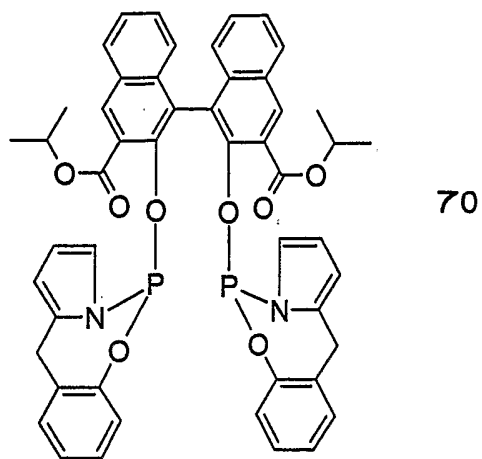
68

5

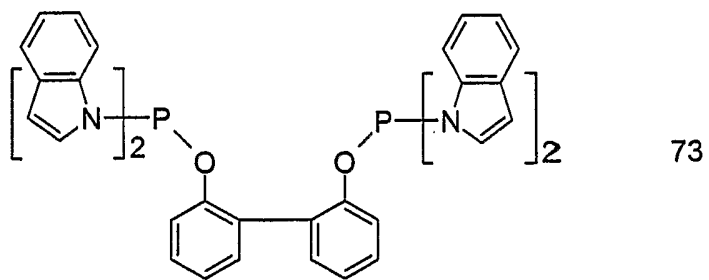
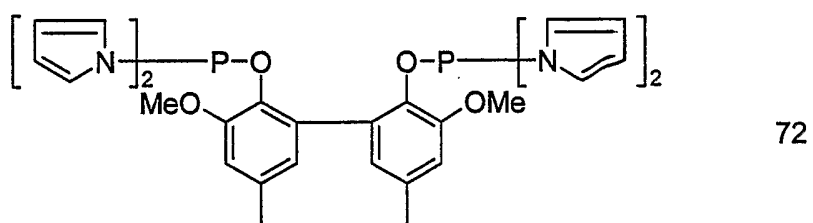


69

33

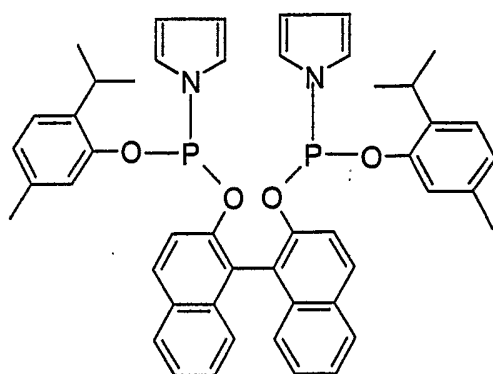


5

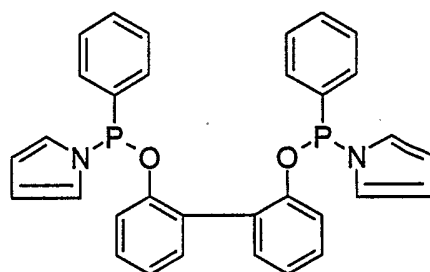


10

34

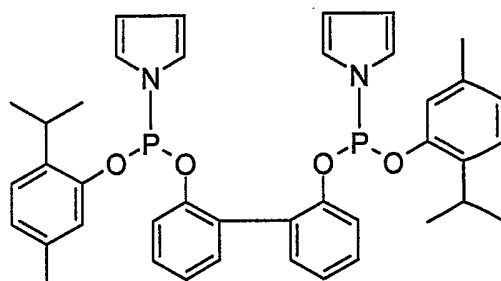


74



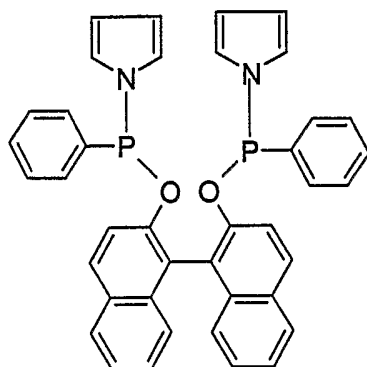
75

5



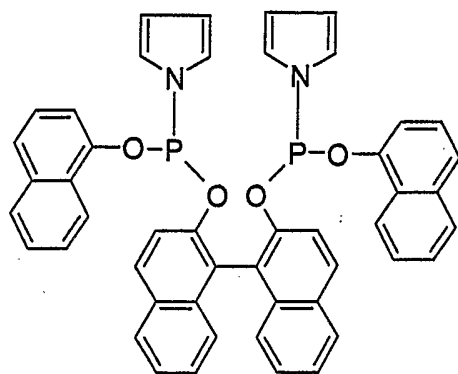
76

10

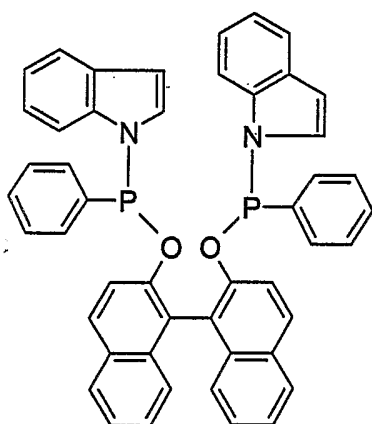


77

35

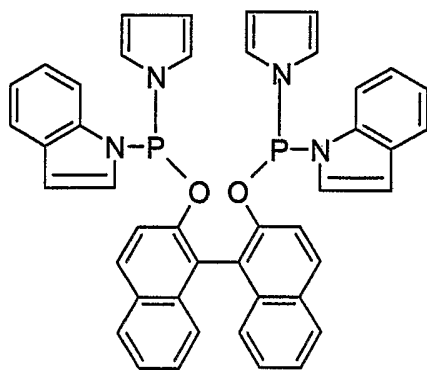


78



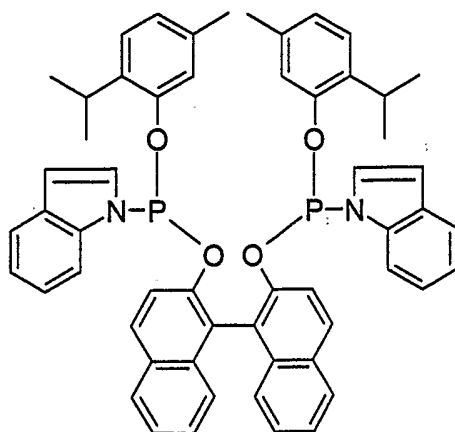
79

5

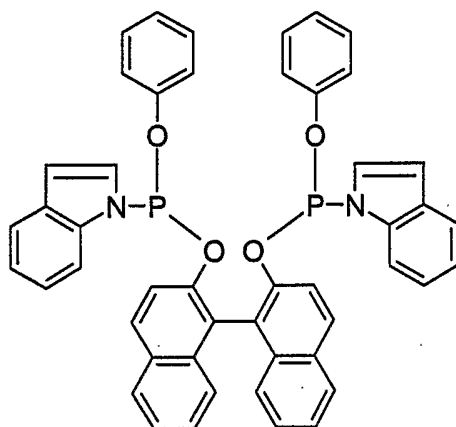


80

36

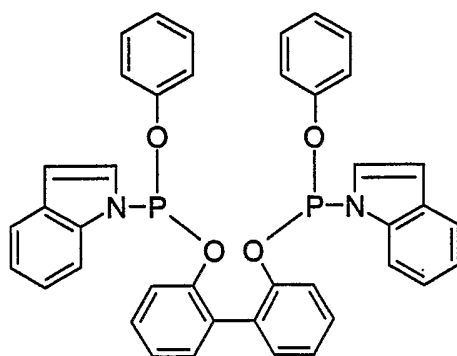


81



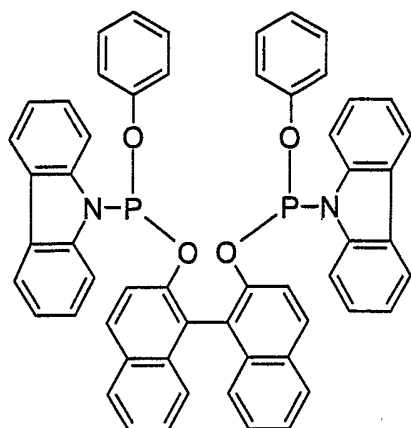
82

5

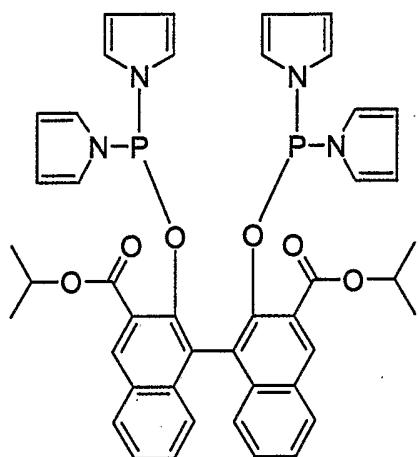


83

37

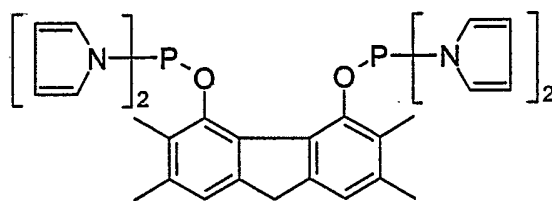


84

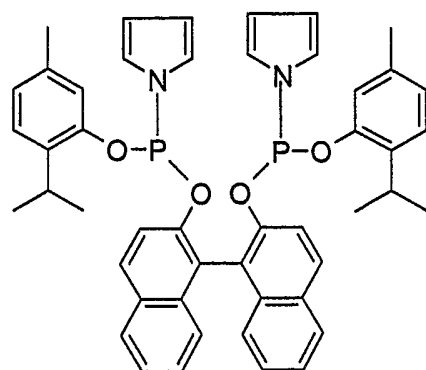


85

5

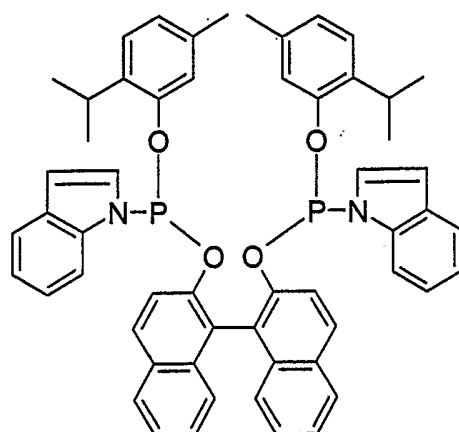


86



87

10

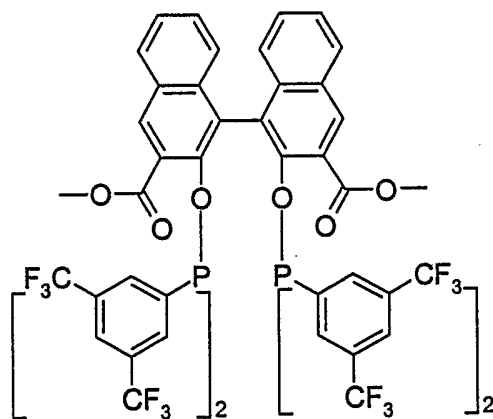


88

5

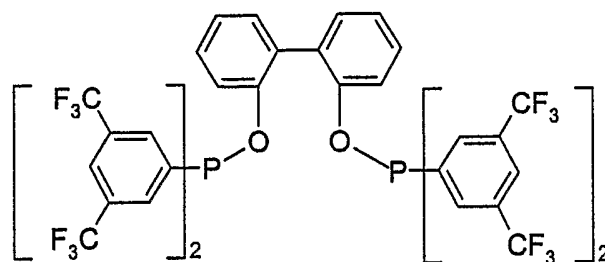
Die 1,1'-Biphenylen- bzw. 1,1'-Binaphthylenbrückengruppen dieser Liganden können über die 1,1-Position noch durch eine Methylen- (CH_2 -), eine 1,1-Ethylen- ($\text{CH}_3\text{-CH}<$) oder eine 1,1-Propylengruppe ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-HC}<$) verbrückt sein.

- 10 Geeignete Phosphinitliganden für die Hydroformylierung mit Rhodiumkomplekxkatalysatoren sind u.a. auch die in WO 98/19985 beschriebenen Liganden, beispielsweise

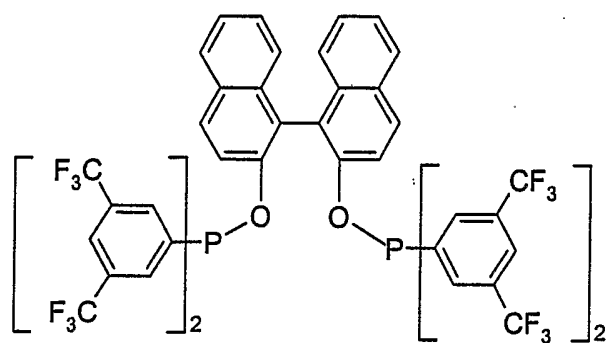


89

15

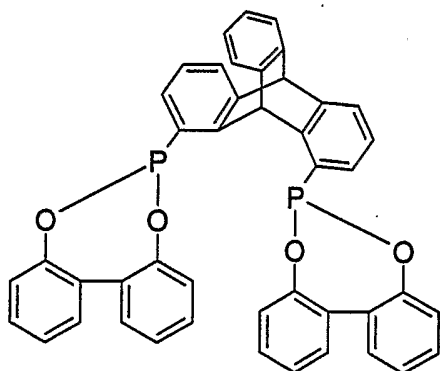


90



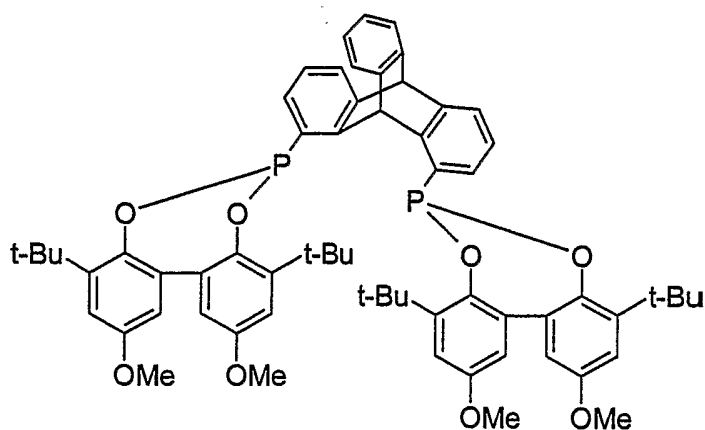
91

- 5 Geeignet als Liganden für die Hydroformylierung mit Rhodiumkomplekxkatalysatoren sind auch Phosphit- und Phosphonit-Liganden, wie sie beispielsweise in WO 01/58589 beschrieben werden. Lediglich zur Erläuterung seien beispielhaft die folgenden Liganden genannt:



92

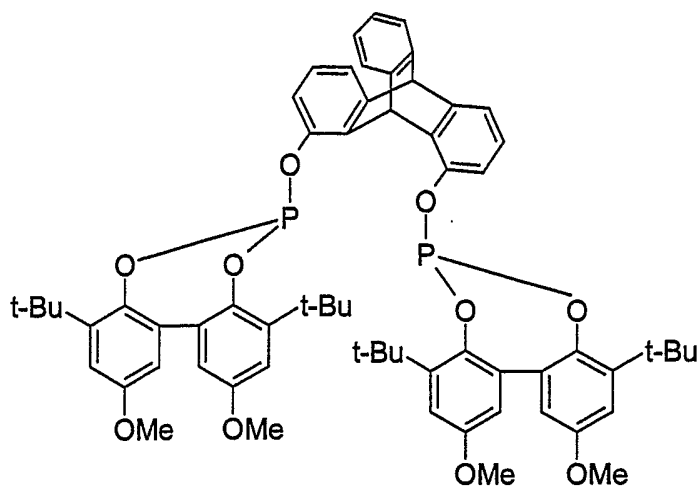
10



93

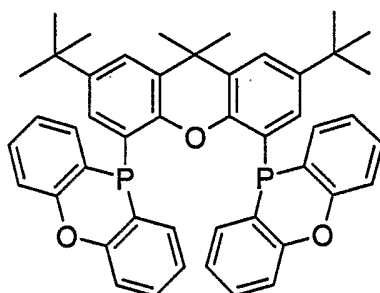
15

40



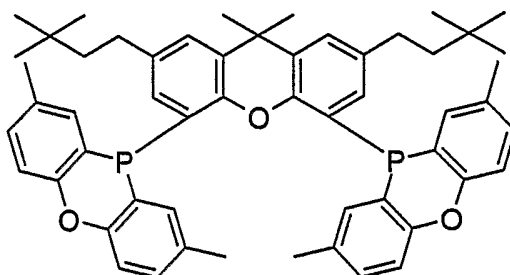
94

- 5 Gut geeignet als Liganden für die Hydroformylierung mit Rhodiumkomplekxkatalysatoren sind auch Phosphinliganden mit dem Xanthenyl-bis-phosphoxanthenyl-Gerüst, wie sie beispielsweise in WO 02/068371 und EP-A 982314 beschrieben werden. Lediglich zur Veranschaulichung sind im folgenden einige dieser Liganden exemplarisch aufgeführt.



95

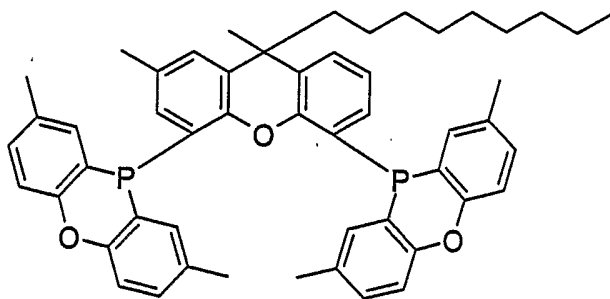
10



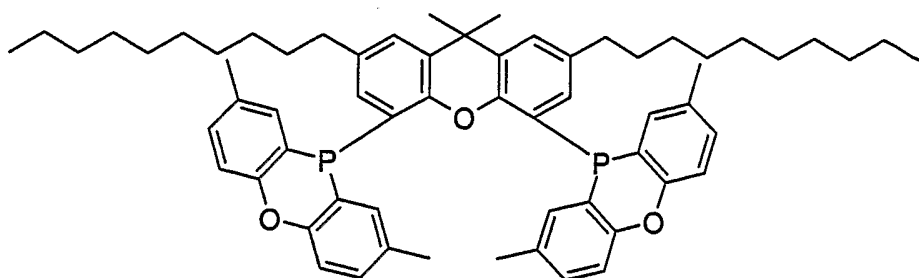
96

15

41

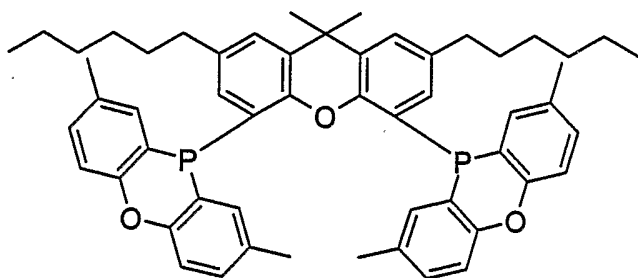


97

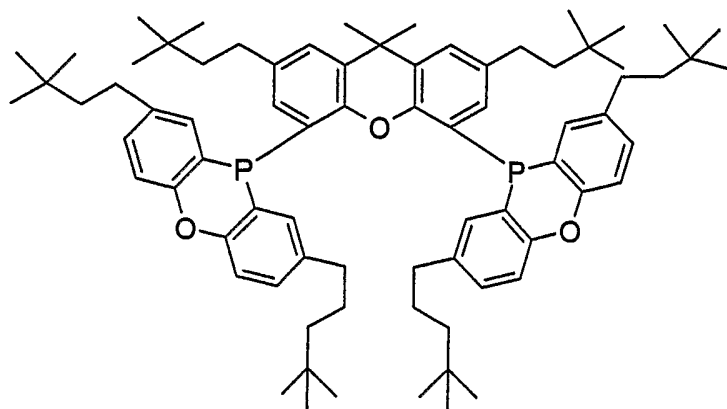


98

5

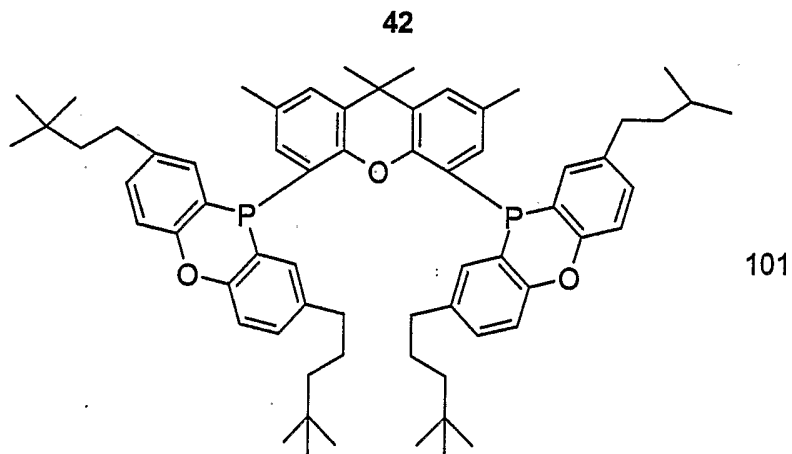


99

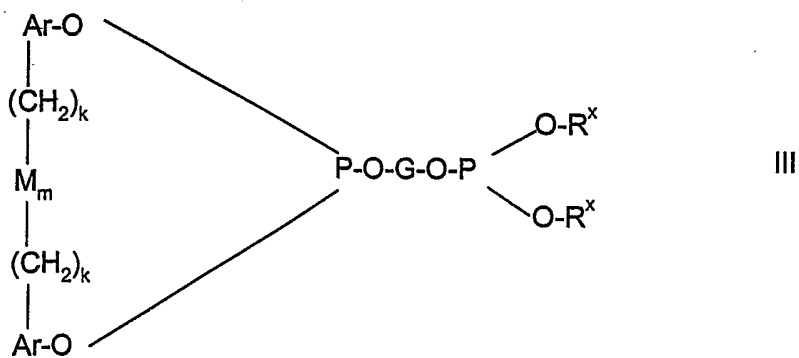
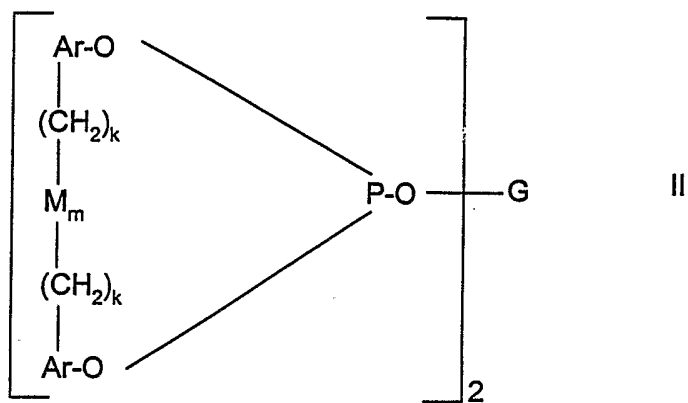


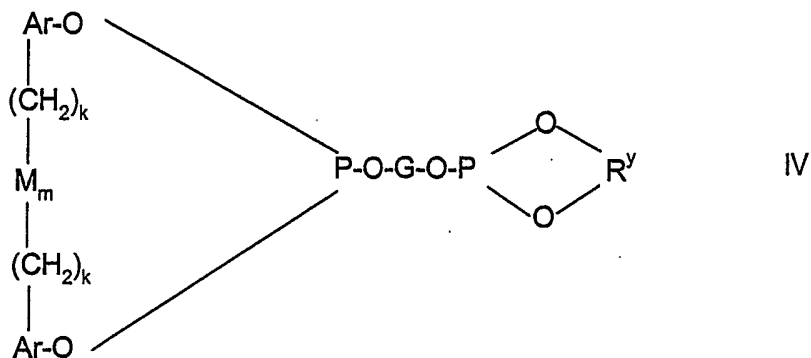
100

10

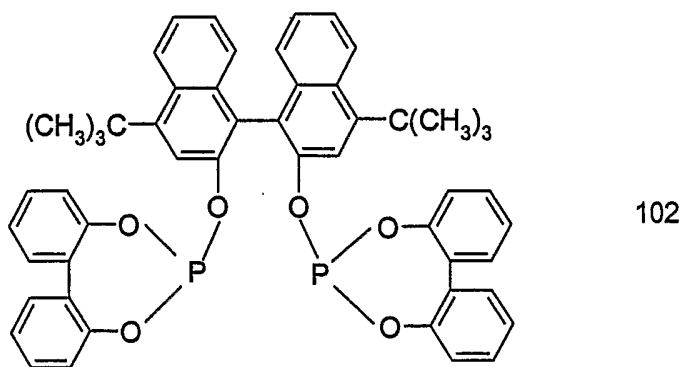


5 Geeignete Chelatphosphitliganden für die Hydroformylierung mit Rhodiumkomplexkatalysatoren dieser Liganden sind z.B. solche der allgemeinen Formel II, III und IV

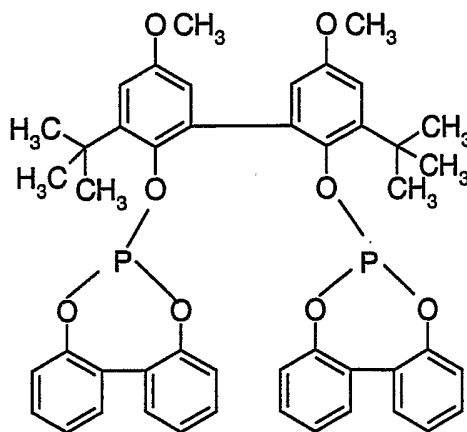




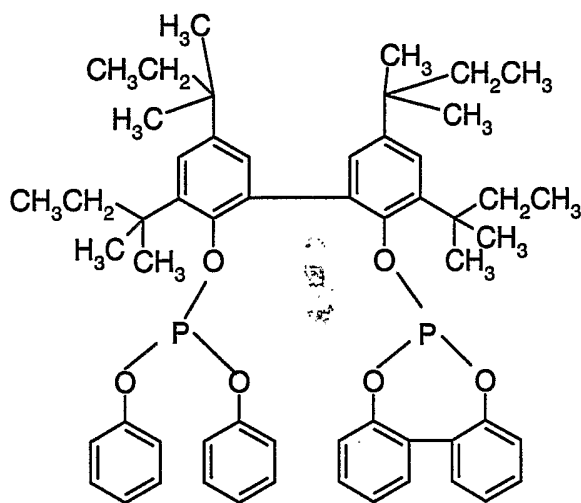
in denen G eine substituierte oder unsubstituierte zweiwertige organische Brücken-
 gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, M für eine zweiwertige Brückengruppe
 5 steht, ausgewählt aus $-C(R^w)_{2-}$, $-O-$, $-S-$, NR^y , $Si(R^t)_{2-}$ und $-CO-$, worin die Gruppen R^w
 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Koh-
 lenstoffatomen, eine Phenyl-, Toly- und Anisyl-Gruppen stehen, die Gruppen R^y Was-
 serstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis
 12 Kohlenstoffatomen ist, die Gruppen R^t gleich oder verschieden sind und für Was-
 10 serstoff oder die Methylgruppe stehen, m die Zahl 0 oder 1 bedeutet, die Gruppen
 gleich oder verschieden sind und für eine unsubstituierte oder substituierte Arylgruppe
 stehen, der Index k einen Wert von 0 oder 1 hat, die Gruppen R^x gleich oder verschie-
 den sind und für unsubstituierte oder substituierte einwertige Alkyl- oder Arylgruppen
 15 stehen und R^y ein zweiwertiger organischer Rest ist, ausgewählt aus unsubstituierten
 oder substituierten Alkylen-, Arylen-, Arylen-alkylen-arylen und Bis-arylen-Gruppen.
 Lediglich zur Veranschaulichung jedoch ohne beschränkenden Charakter seien bei-
 spielhaft die folgenden im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Che-
 latphosphit-Liganden genannt:



44

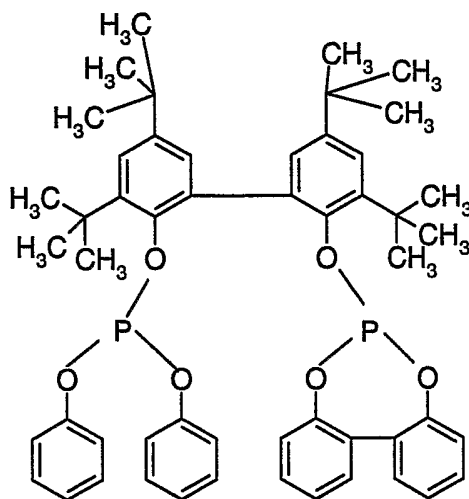


103



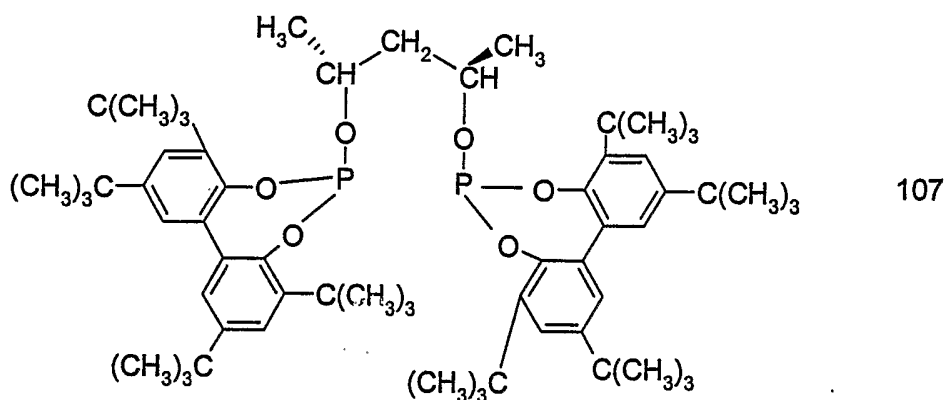
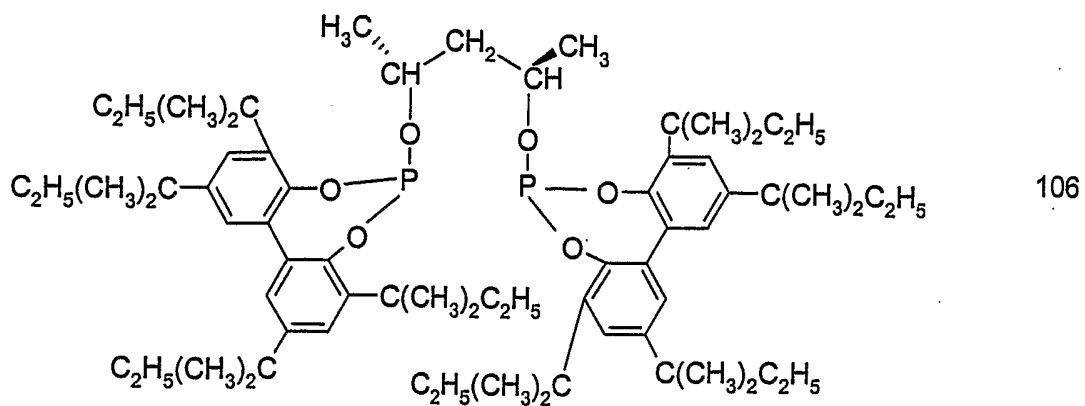
104

5

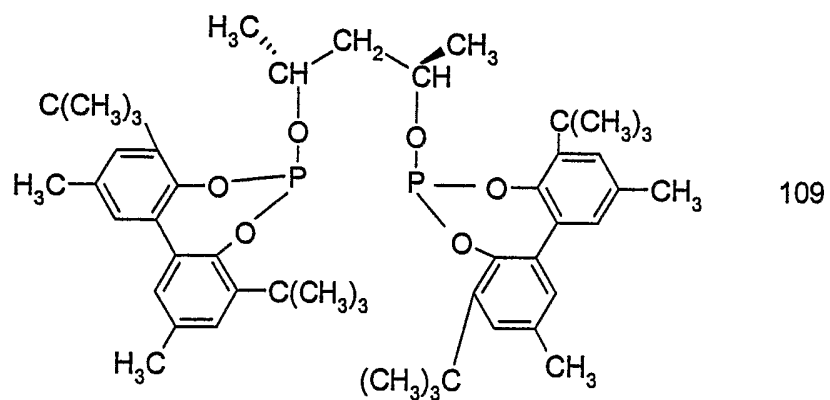
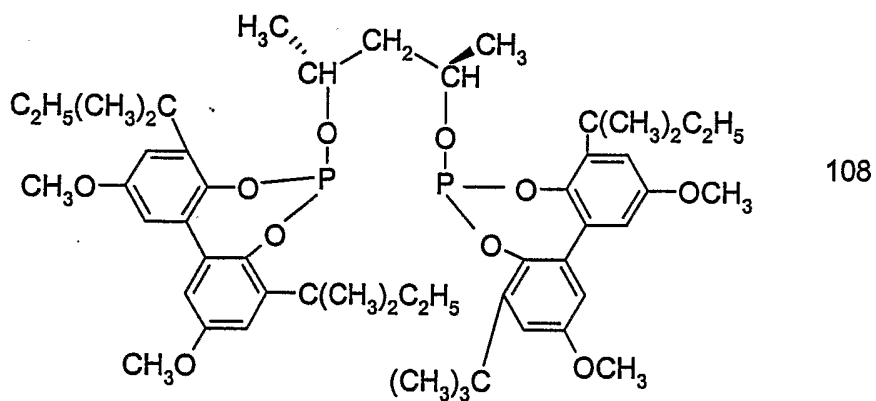


105

45

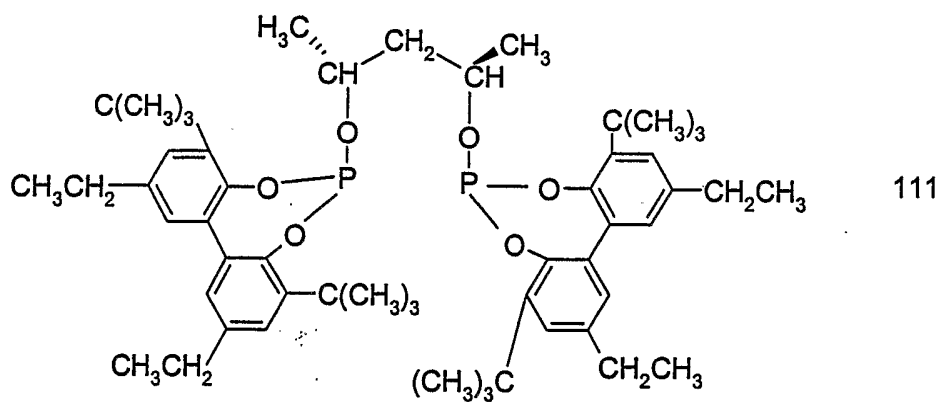
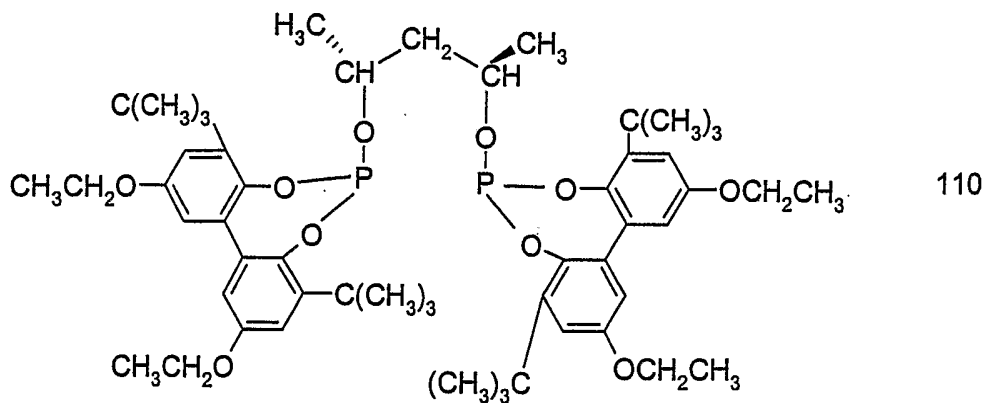


5

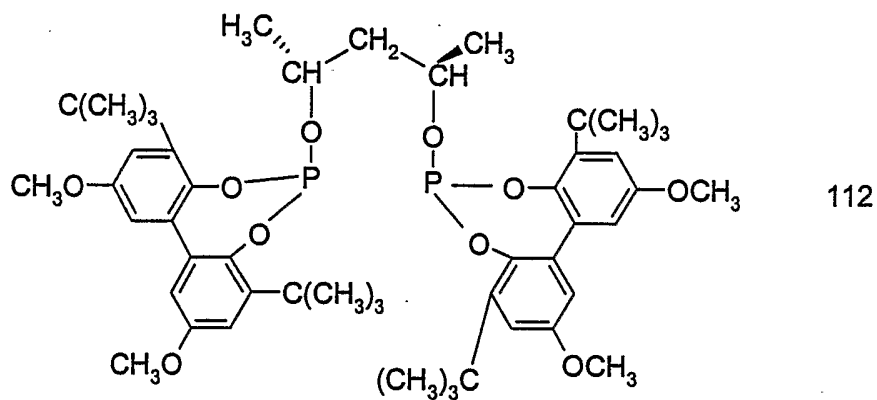


10

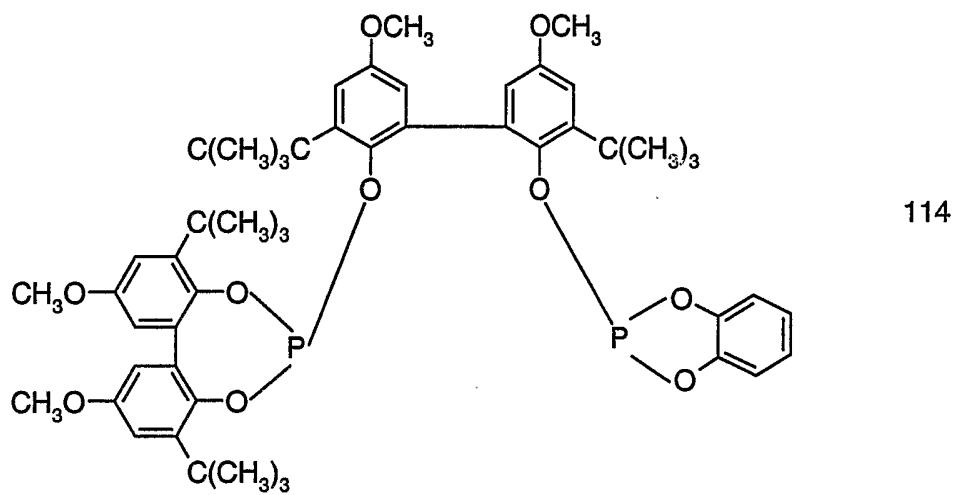
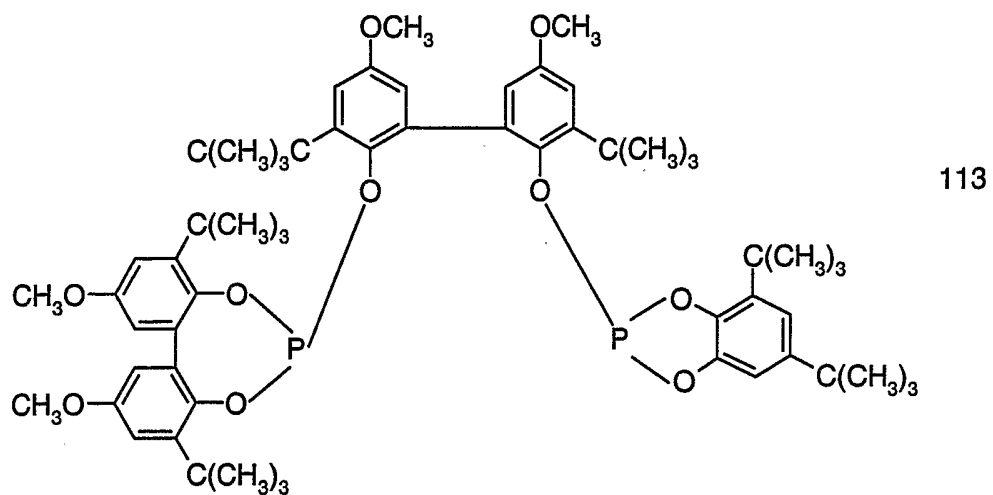
46



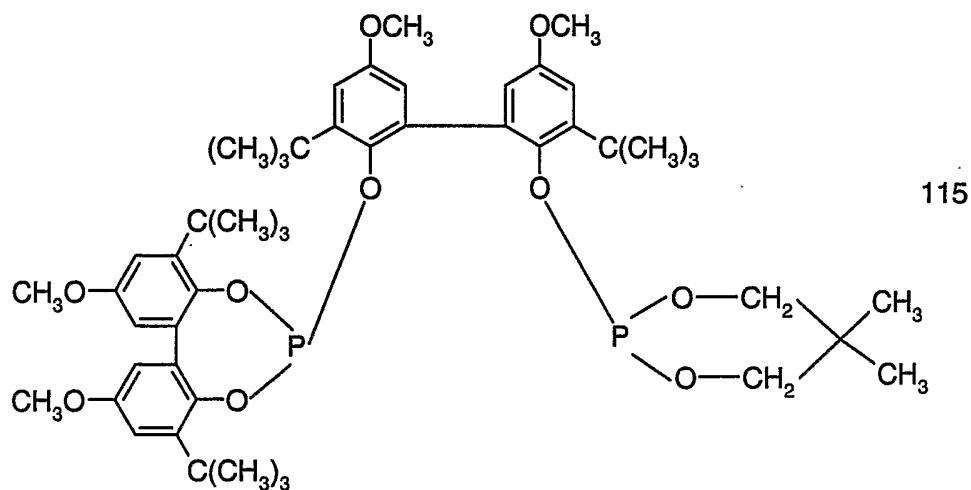
5



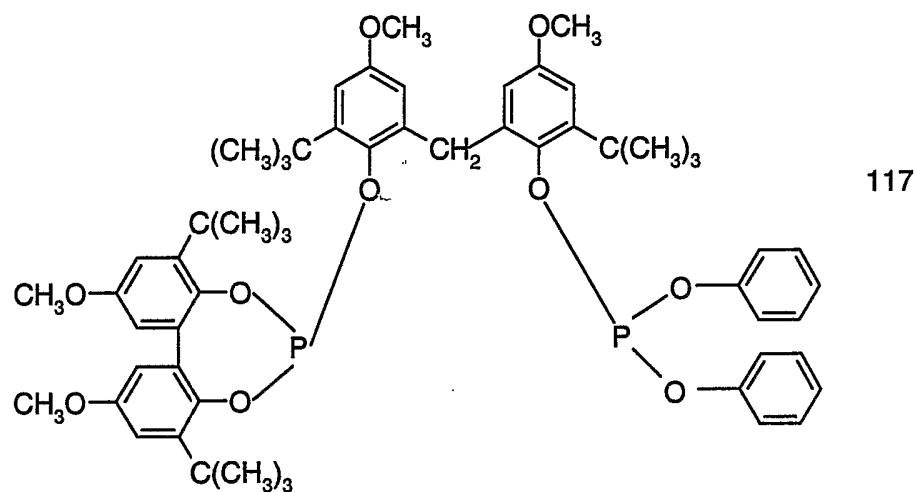
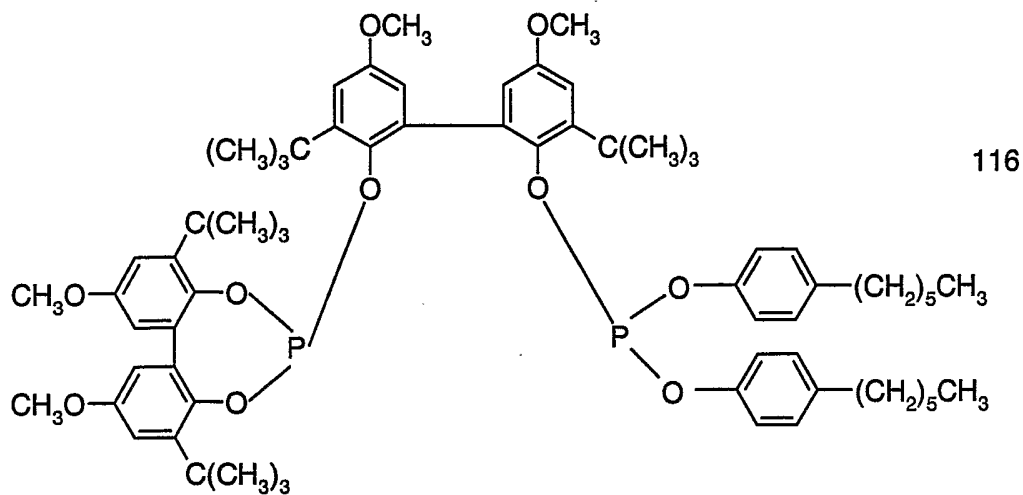
47



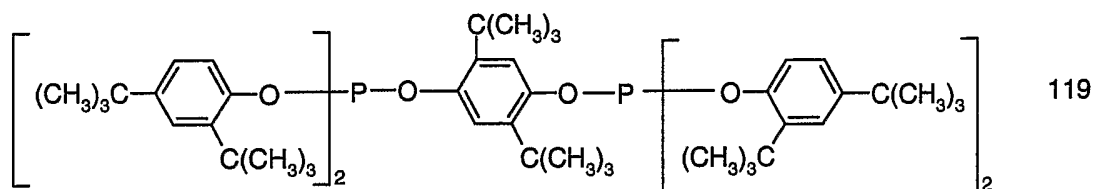
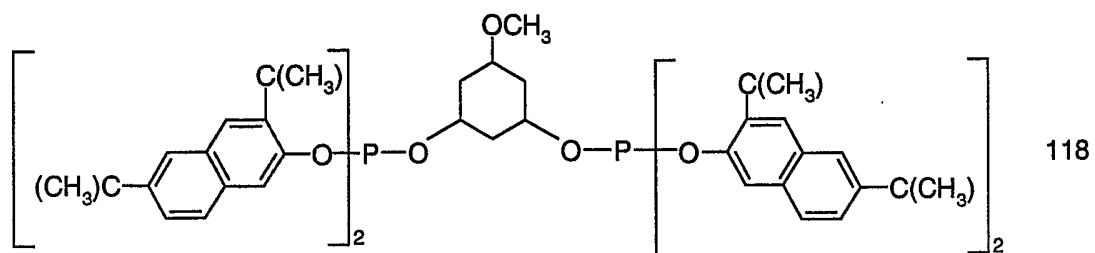
5



48

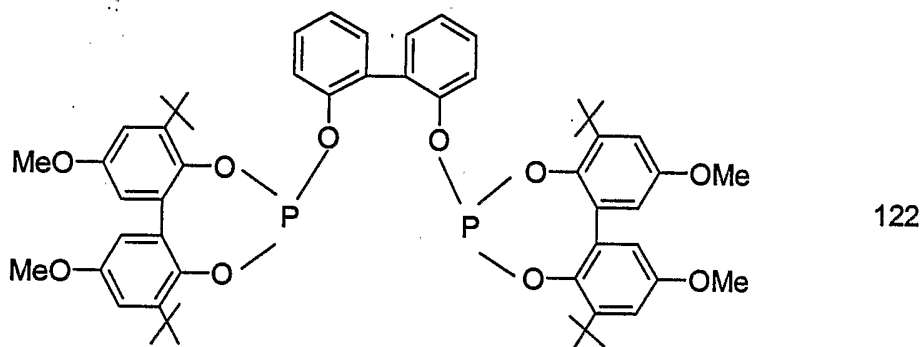
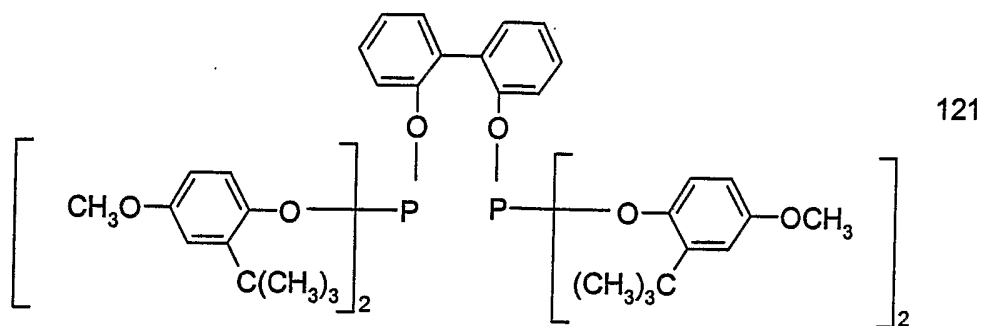
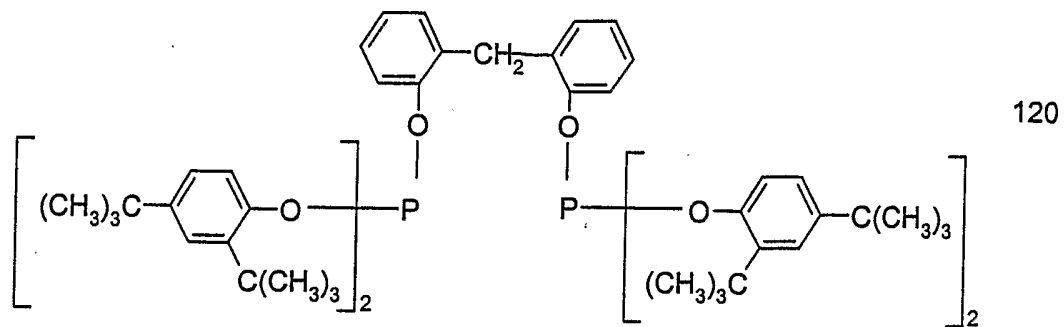


5

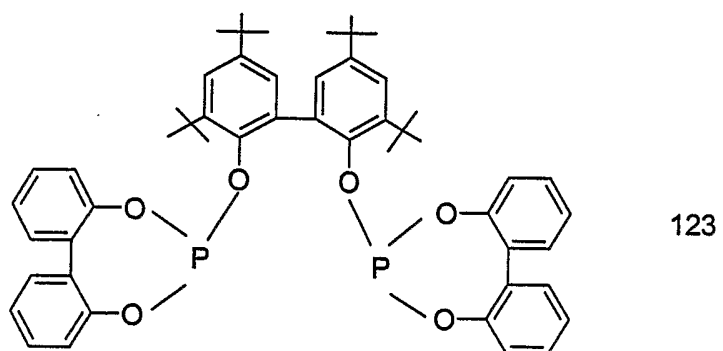


10

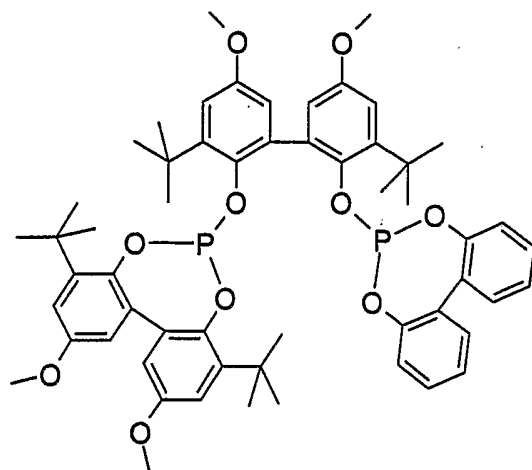
49



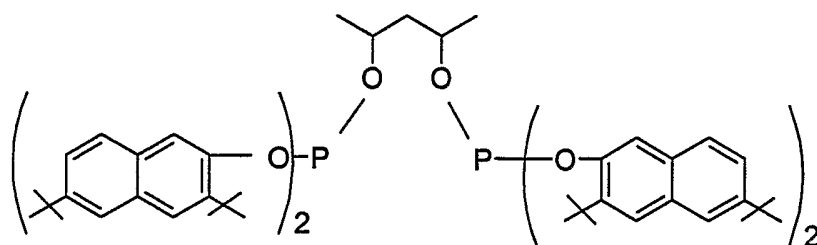
5



50

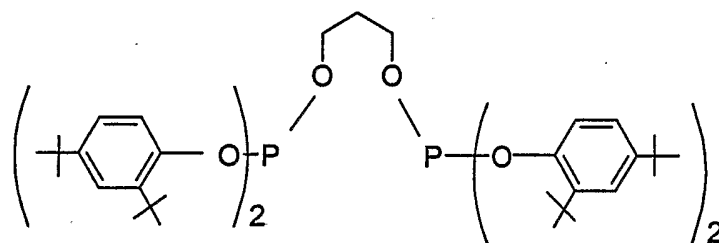


124

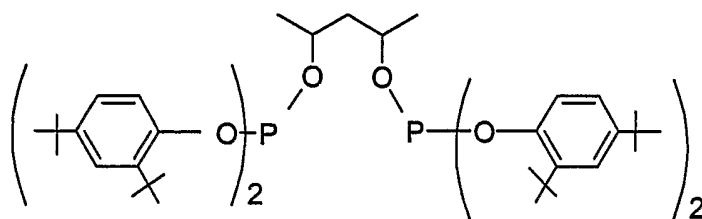


125

5



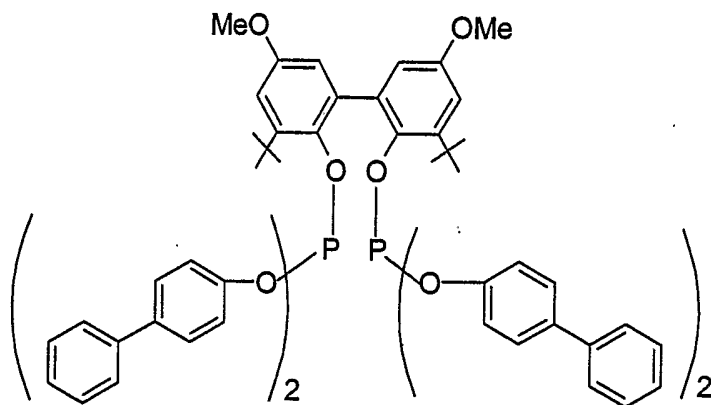
126



127

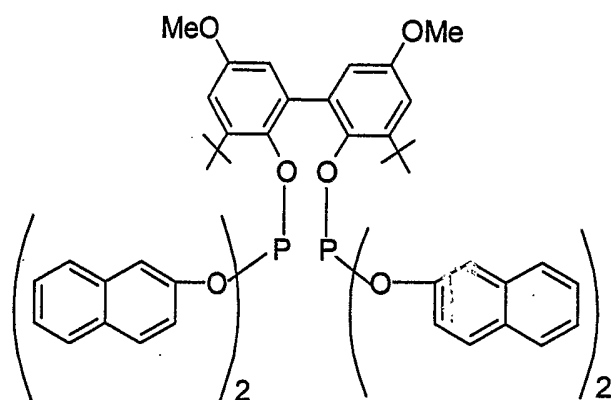
10

51



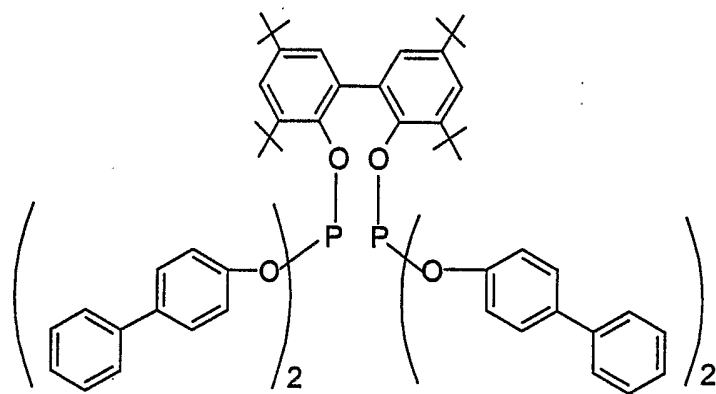
128

MeO OMe



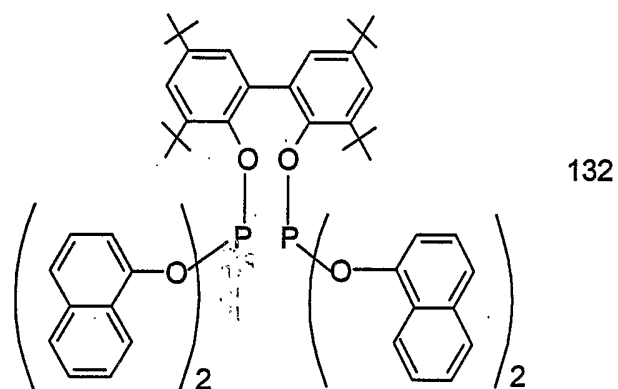
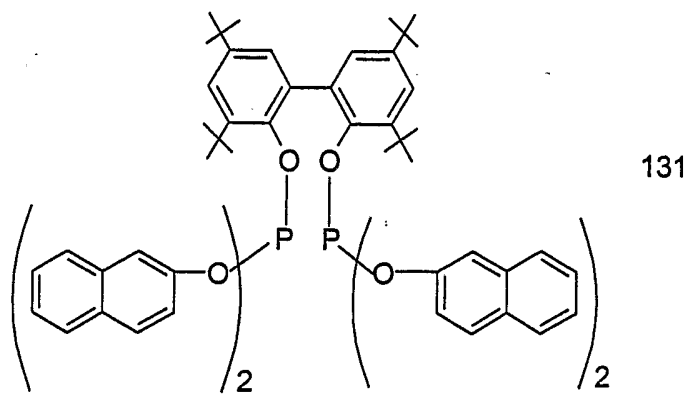
129

5

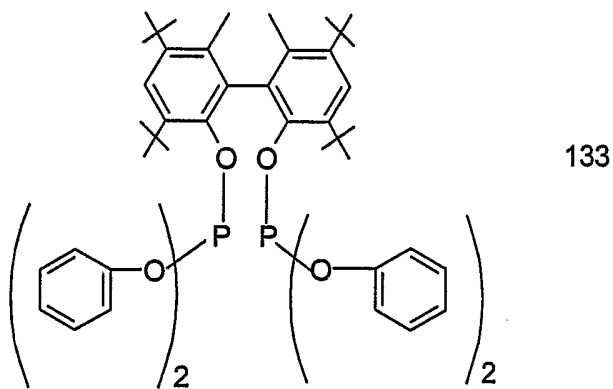


130

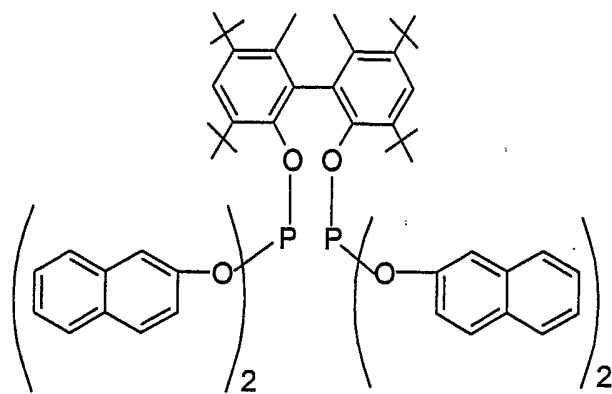
52



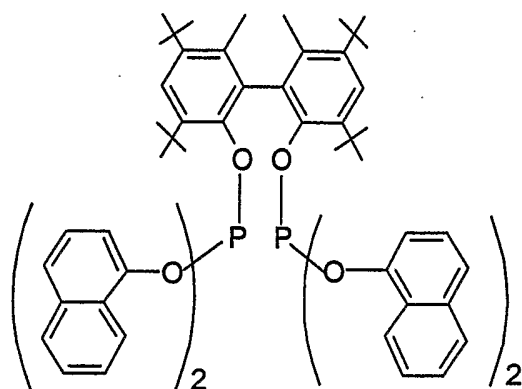
5



53

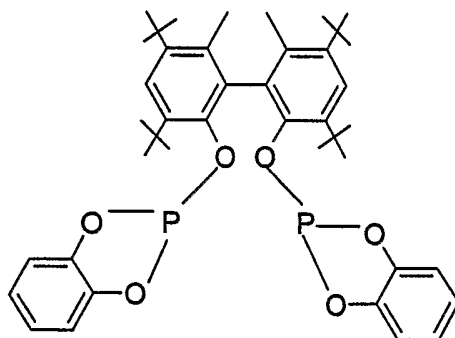


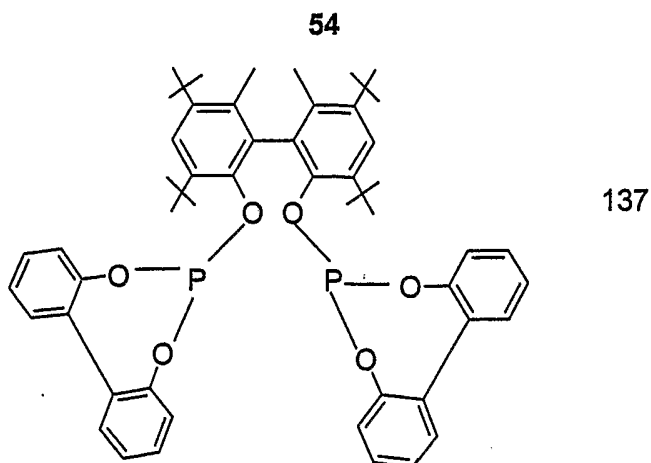
135



5

136





Solche und andere Bisphosphit-Chelatliganden sind Gegenstand von EP-A 213 369 und US-A 4 769 498 und ihre Herstellung wird dort beschrieben.

5

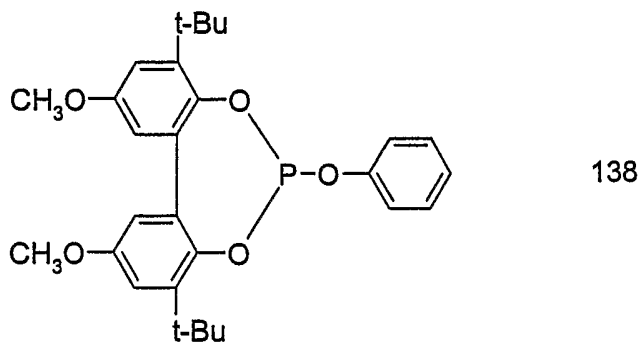
Anstelle der vorstehend genannten Bisphosphit-Chelatliganden können im erfindungsgemäßen Verfahren auch einzählige Monophosphit-Liganden der allgemeinen Formel V



10

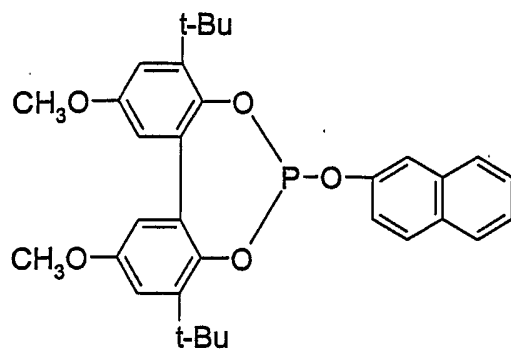
zur Komplexierung des Rhodium-Hydroformylierungskatalysators und als freier Ligand verwendet werden. Die Eignung solcher Liganden und deren Komplexen mit Rhodium als Katalysatoren für die Hydroformylierung ist bekannt. In den Monophosphit-Liganden der allgemeinen Formel V stehen die Reste R^{S} , R^{T} und R^{U} unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Gruppen mit im Allgemeinen 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Cycloalkyl- und/oder Heteroarylgruppen. Wegen ihrer erhöhten Hydrolyse- und Abbaustabilität werden hierfür insbesondere sterisch gehinderte Monophosphit-Liganden bevorzugt, wie sie beispielsweise in EP-A 155 508 beschrieben sind. Lediglich zum Zwecke der Veranschaulichung seien beispielhaft die folgenden Monophosphit-Ligandstrukturen genannt:

20

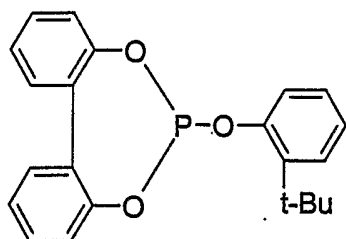


25

55

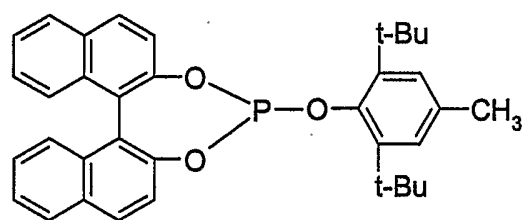


139

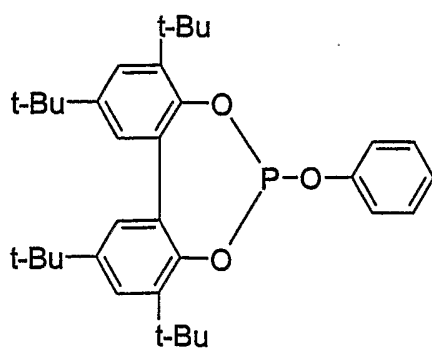


140

5



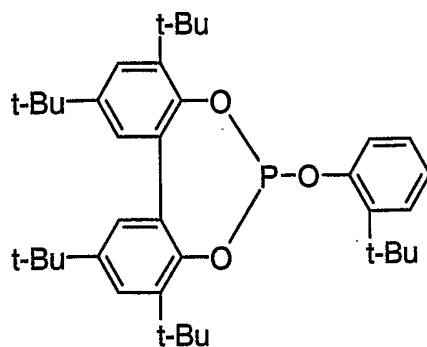
141



142

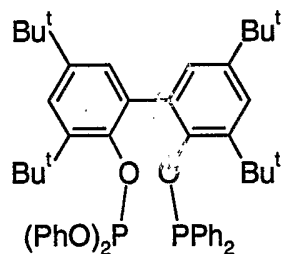
10

56



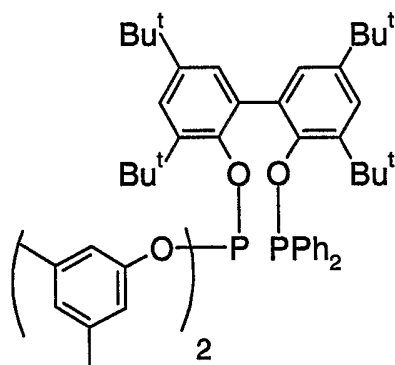
143

- 5 Bekannte Liganden zur Hydroformylierung mit Rhodiumkomplekxkatalysatoren sind auch solche zweizähligen Liganden die im Ligandmolekül neben einer Phosphitgruppe noch eine Phosphinit- oder Phosphingruppe tragen. Solche Liganden werden u.a. in WO 99/50214 beschrieben. Lediglich zur Erläuterung seien im Folgenden einige solcher Liganden exemplarisch aufgeführt:



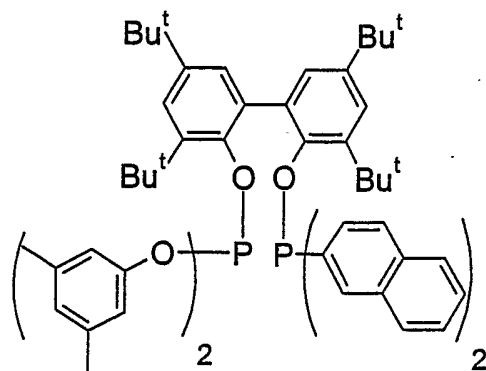
144

10

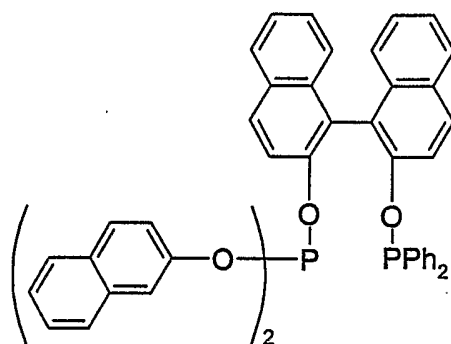


145

57

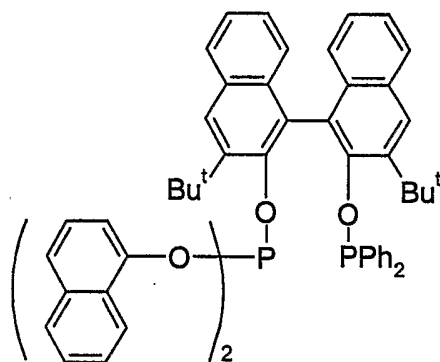


147

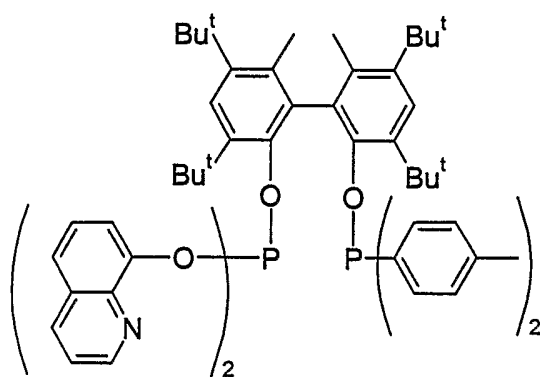


5

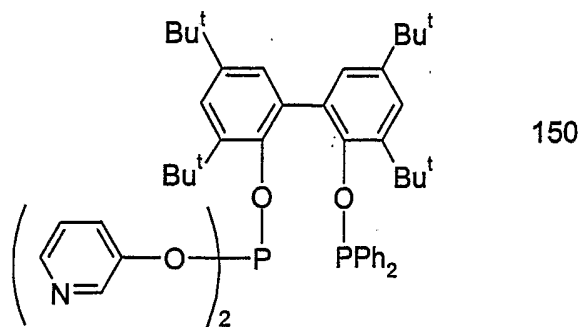
148



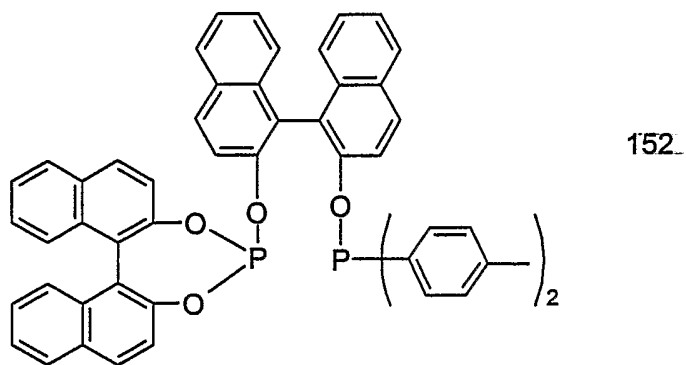
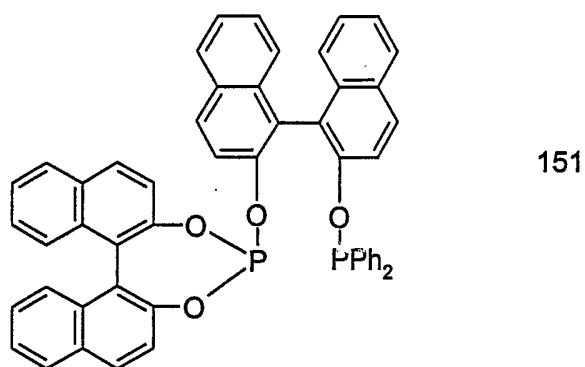
149



10

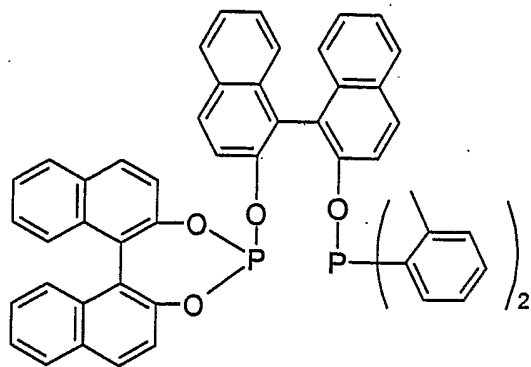


5

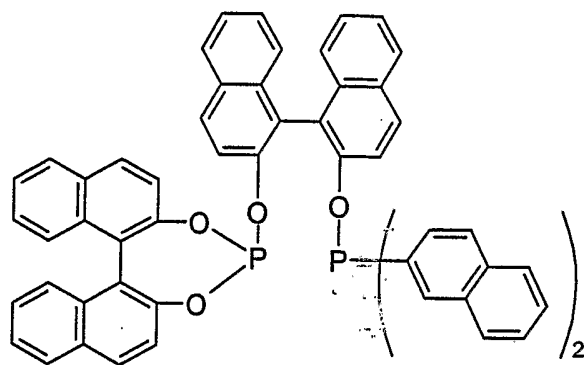


10

59

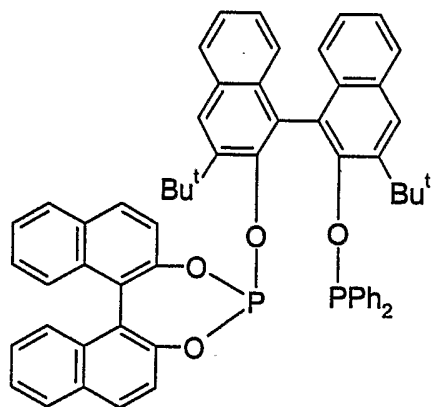


153



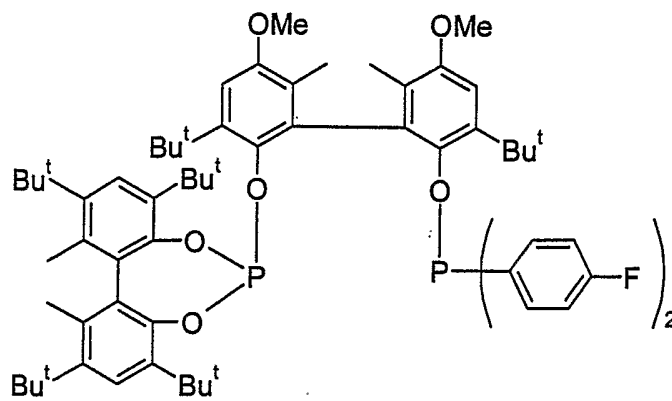
154

5

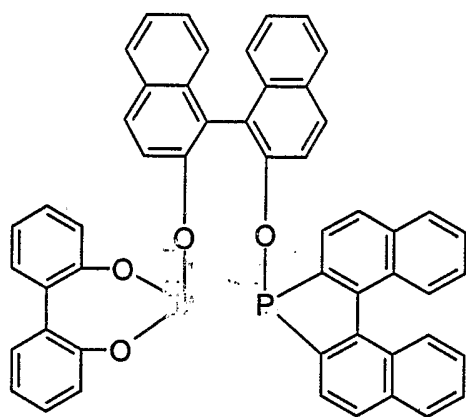


155

60

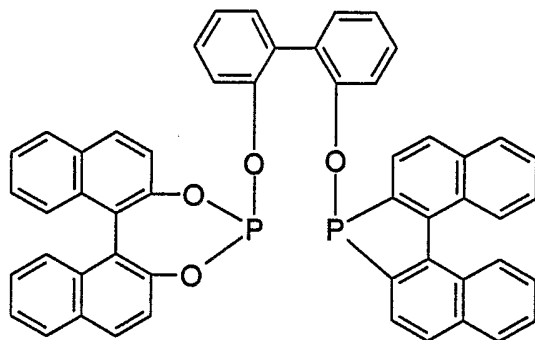


156



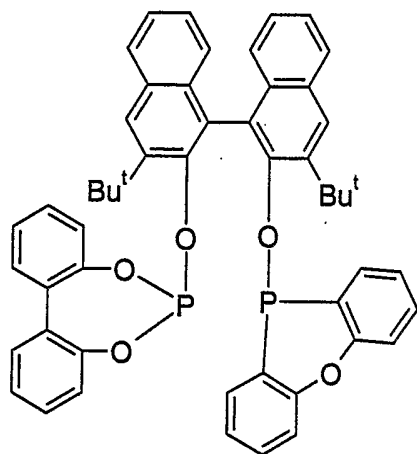
157

5

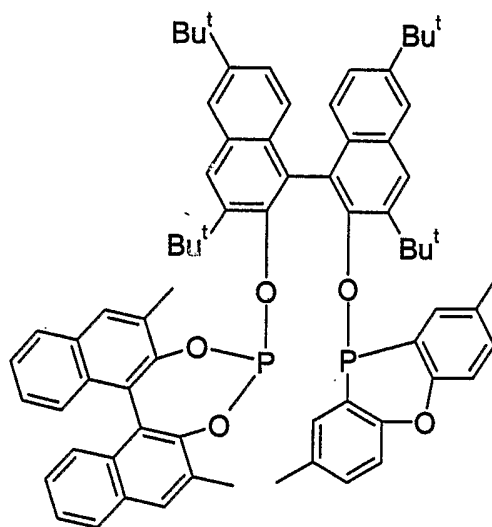


158

61

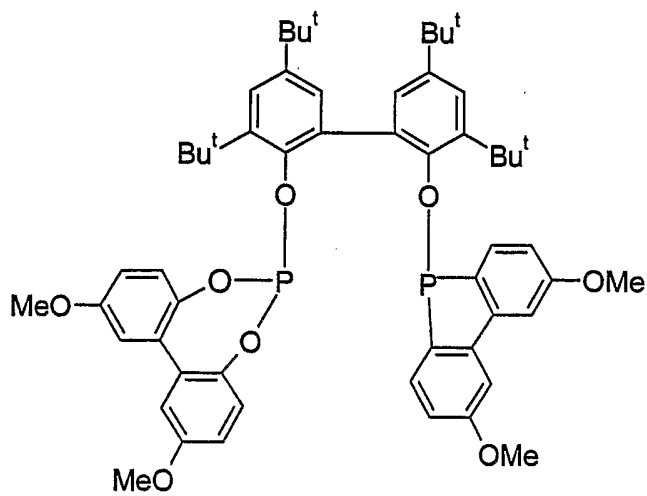


159

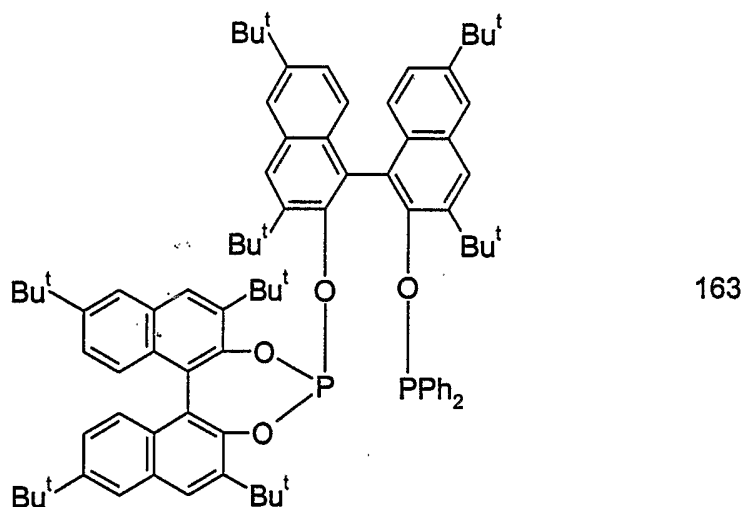
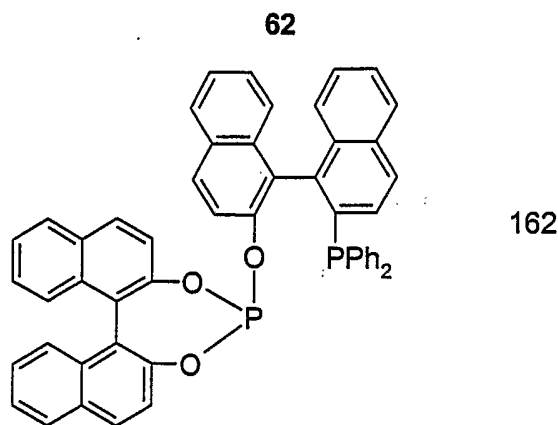


160

5



161



5

Bu^t: tertiär Butyl
Ph: Phenyl

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_gZ_d(CO)_eG_f$ gebildet, worin Z für ein Metall der VIII. Nebengruppe, G für einen Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Liganden, beispielsweise für einen der wie vorstehend beschriebenen Phosphor-haltigen Liganden und d, e, f, g für natürliche Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden G, stehen. Vorzugsweise stehen e und f unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z.B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus e und f steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe des Metalls Z mit den erfindungsgemäß eingesetzten Liganden G gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen weiteren nicht erfindungsgemäß verwendeten Liganden, z.B. aus der Klasse der Triarylphosphine, insbesondere Triphenylphosphin, Triarylphosphite, Triarylphosphinite, Triarylphosphonite, Phosphabenzole, Trialkylphosphine oder Phosphametalocene enthalten. Derlei Komplexe des Metalls Z mit erfindungsgemäß verwendeten und nicht-erfindungsgemäß verwendeten Liganden bilden sich z. B. in einer Gleichgewichtsreak-

tion nach Zusatz eines Liganden zu einem Komplex der allgemeinen Formel $H_gZ_a(CO)_eG_f$.

5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die Katalysatoren des erfindungsgemäßen Verfahrens jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-
10 Herstellung der Katalysatoren kann man wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I bis V, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere zusätzliche Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

15 Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden
20 Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder
25 $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

30 Geeignete Kobaltverbindungen sind beispielsweise Kobalt(II)chlorid, Kobalt(II)sulfat, Kobalt(II)carbonat, Kobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate, wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat sowie Kobaltnaphthenoat. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.
35

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Kobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind bekannt, kommerziell erhältlich oder ihre Herstellung ist in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.
40

Geeignete Metalle der VIII. Nebengruppe sind insbesondere Kobalt und Rhodium, besonders bevorzugt ist Rhodium.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol[®], Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminat, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I bzw. II ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3M , CO_2M mit $\text{M} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionischen Flüssigkeiten" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens einen der wie vorstehend beschriebenen Liganden, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt. Gewünschtenfalls können die Ligand-Metall-Komplexe jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden.

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

5

Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird bei diskontinuierlicher Betriebsweise für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer
10 Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95
15 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180°C, bevorzugt etwa 40 bis 140°C, insbesondere etwa 50 bis
20 120°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die Katalysatoren auf Basis von Phosphor-, Arsen- oder Antimon-haltigen Pnicogenchelat-
25 Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar, bevorzugt 5 bis 50 bar.

Das Molmengenverhältnis der bzw. des gewählten Liganden zum Metall der VIII. Nebengruppe im Hydroformylierungsmedium liegt im Allgemeinen in einem Bereich von
30 etwa 1:1 bis 1000:1, vorzugsweise von 1:1 bis 100:1, insbesondere von 1:1 bis 50:1 und ganz besonders bevorzugt 1:1 bis 20:1.

Üblicherweise liegt das molare Verhältnis von Metall der VIII. Nebengruppe zu Substrat unter 1 mol-%, vorzugsweise unter 0,5 mol-% und insbesondere unter 0,1 mol-%
35 und ganz besonders bevorzugt unter 0,05 mol-%.

Die Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.
40

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pflrop-

fung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

- 5 Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung von Dialdehyden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Dialdehyde diskontinuierlich. Diskontinuierliche Hydroformylierungsverfahren sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Nach beendeter Umsetzung entspannt man in der Regel zunächst den Reaktor. Das dabei freigesetzte Synthesegas und gegebenenfalls nicht umgesetzte, ungesättigte Verbindungen können - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - ganz oder teilweise erneut eingesetzt werden. Der übrige Reaktorinhalt besteht im Wesentlichen aus Dialdehyd, hochsiedenden Nebenprodukten (im Folgenden auch als Hochsieder bezeichnet) und Katalysator. Zur Aufarbeitung kann der Reaktorinhalt einer ein- oder mehrstufigen Auftrennung unterworfen werden, wobei man zumindest eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion erhält. Die Auftrennung in eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann auf verschiedene Weise erfolgen, beispielsweise durch Destillation, Kristallisation oder Membranfiltration, vorzugsweise durch Destillation. In einer insbesondere bevorzugten Ausgestaltung des diskontinuierlichen Verfahrens verwendet man einen Reaktor mit aufgesetzter Destillationskolonne, so dass die Destillation direkt aus dem Reaktor erfolgen kann. Die Destillationskolonne ist gegebenenfalls mit Rektifikationsböden versehen, um eine möglichst gute Trennleistung zu erzielen. Die Destillation kann bei Normaldruck oder bei vermindertem Druck erfolgen. Am Kopf oder im oberen Bereich der Kolonne kann man die an Dialdehyd angereicherte Fraktion isolieren, wobei im Sumpf oder im unteren Bereich der Kolonne wenigstens eine an Dialdehyd abgereicherte Fraktion isoliert werden kann. Geeignete Kolonnen, Temperatur- und Druckparameter sind dem Fachmann bekannt. Die an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann gegebenenfalls einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen werden. Die an Dialdehyd abgereicherte Fraktion enthält im Wesentlichen Hochsieder sowie den Katalysator. Der Katalysator lässt sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren abtrennen und kann im Allgemeinen - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - erneut in einer weiteren Hydroformylierung eingesetzt werden.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Dialdehyde kontinuierlich. Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung unterwirft man eine ungesättigte Verbindung in einer oder mehreren Reaktionszonen der Hydroformylierung. Man entnimmt aus der Reaktionszone einen Austrag, der in der Regel zunächst entspannt wird. Dabei werden nicht umgesetztes Synthesegas sowie ungesättigte Verbindungen freigesetzt, die in der Regel - gegebenenfalls nach Aufarbeitung- in die Reaktionszone zurückgeführt werden. Die Auftrennung des verbleibenden Austrages in eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion kann mittels üblicher, aus dem Stand der Technik bekannter Maßnahmen erfolgen, wie beispielsweise durch Destillation, Kristallisation oder Membranfiltration. Geeignete Destillationsanlagen sind dem Fachmann bekannt. Des

Weiteren sind auch Dünnschichtverdampfer geeignet. Bei der destillativen Auftrennung entnimmt man aus dem Sumpf oder aus dem unteren Bereich der Kolonne eine im Wesentlichen aus Hochsiedern und Katalysator bestehende Fraktion, die direkt in die Reaktionszone zurückgeführt werden kann. Vorzugsweise schleust man die Hochsieder jedoch zuvor ganz oder teilweise vor der Rückführung aus und führt den Katalysator - gegebenenfalls nach Aufarbeitung - in die Reaktionszone zurück. Am Kopf oder im oberen Bereich der Kolonne entnimmt man wenigstens eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion, die gegebenenfalls auch ungesättigten Monoaldehyd enthält. Zweckmäßigerweise unterzieht man die an Dialdehyd angereicherte, noch ungesättigten Monoaldehyd enthaltene Fraktion wenigstens einer weiteren Auftrennung, wobei man wenigstens eine an ungesättigtem Monoaldehyd angereicherte Fraktion und eine an Dialdehyd angereicherte Fraktion erhält. Die an ungesättigtem Monoaldehyd angereicherte Phase wird in die Reaktionszone zurückgeführt und die an Dialdehyd angereicherte Phase wird aufgearbeitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform können interne Doppelbindungen enthaltendes Diolefin oder Gemische von Diolefinen, die Diolefin mit internen Doppelbindungen enthalten umgesetzt werden. Die Umsetzung kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Bei Diolefinen, die neben terminalen internen Doppelbindungen enthalten, ist es vorteilhaft, die Reaktion unter Bedingungen zu führen, bei denen zunächst bevorzugt die terminalen Doppelbindungen mit hoher n-Selektivität hydroformyliert und dann die internen Doppelbindungen unter sog. isomerisierenden Hydroformylierungsbedingungen zu Aldehyden mit hohem n-Anteil umgesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Gemische von 1,7-Octadien mit mindestens einem weiteren Diolefin mit jeweils mindestens einer weiteren internen Doppelbindung mit gutem Erfolg zum entsprechenden terminalen Dialdehyd hydroformylieren. Beispielhaft hierfür sei die Umsetzung von 1,7-Octadien genannt, das mit 1,6-Octadien verunreinigt ist, wie es beispielsweise im Rahmen der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Metathesereaktion anfallen kann, wenn entsprechende Bedingungen gewählt werden. Ein derartiges Hydroformylierungs-Verfahren ist in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10349482.0 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird. Die Olefinzusammensetzung wird bevorzugt in der ersten Reaktionszone bei einem Gesamtdruck von 10 bis 40 bar mit Synthesegas eines Kohlenmonoxid:Wasserstoff-Molverhältnisses von 4:1 bis 1:2 bis zu 40 bis 95 % bezogen auf Olefine mit terminalen Doppelbindungen umgesetzt und der Hydroformylierungsaustrag wird in einer oder mehreren nachfolgenden Reaktionszonen bei einem Gesamtdruck von 5 bis 30 bar mit Synthesegas eines Kohlenmonoxid:Wasserstoff-Molverhältnisses von 1:1 bis 1:1000 umgesetzt, wobei der Gesamtdruck in einer oder mehreren nachfolgenden Reaktionszonen bevorzugt jeweils geringer ist als in der vorausgehenden Reaktionszone.

Dies kann vergleichbar bei einer diskontinuierlichen Fahrweise durch Umstellung der Reaktionsbedingungen nach gewünschtem Umsatz der terminalen Doppelbindungen realisiert werden.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung von auf oben beschriebenen Wege hergestelltem 1,10-Dekandial zur Herstellung von gegebenenfalls olefinisch ungesättigtem 2,15-Hexadecandion sowie zur Herstellung von 3-Methylcyclopenta-decanon (Muscon) und/oder dessen teilhydrierter Analoga durch intramolekulare Aldolreaktion von gegebenenfalls olefinisch ungesättigtem 2,15-Hexadecandion

10

und gegebenenfalls anschließender Hydrierung.

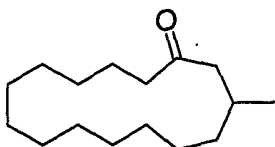
Bekanntlich ist es möglich, auf andere Weise hergestelltes 1,7-Octadien für die Hydroformylierung und Synthese von Muscon einzusetzen, beispielsweise 1,7-Octadien, das

15

direkt aus Butadien durch Dimerisierung oder auf Umwegen über Octadienole und deren Derivate sowie über Cycloocten durch Pyrolyse hergestellt wurde. Allerdings müssen diese nicht erfindungsgemäß hergestellten Ausgangsstoffe aufwendig gereinigt werden, um Verunreinigungen wie z.B. konjugierte Diene und sauerstoffhaltige Verunreinigungen zu entfernen.

20

2,15-Hexadecandion und dessen olefinisch ungesättigte Analoga stellen wichtige Intermediate zur Synthese makrozyklischer Ketone, insbesondere zur Synthese des 3-Methylcyclopentadecanons (Muscon) der Formel VI, einem der wichtigsten Moschusriechstoffe, dar.



(VI)

25

Ein guter synthetischer Zugang zum 2,15-Hexadecandion oder dessen olefinisch ungesättigten Analoga ist demnach eine der Voraussetzungen für eine wirtschaftlich zufriedenstellende und in technischem Maßstab durchführbare Synthese des Muscons

30

oder seiner Analoga.

Die DE-A 39 18 015 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Muscon und offenkettige und teilweise olefinisch ungesättigte 2,15-Diketone als Zwischenprodukte für dieses Verfahren sowie deren Herstellung. Als Herstellmethoden für die gegebenenfalls olefinisch ungesättigten 2,15-Hexadecandione werden zwei Reaktionssequenzen

35

offenbart: Zum einen wird 1,10-Dekandiol oxidativ zum 1,10-Dekandial dehydriert und dann mit einem geeigneten Wittig-Reagenz umgesetzt. Alternativ dazu lässt sich 1,6-Hexandiol ebenfalls oxidativ zum entsprechenden Dialdehyd dehydrieren und anschließend mit 2 Äquivalenten eines Vinyl-Grignard-Reagenzes zum 1,9-Decadien-

3,8-diol umsetzen. Daraus erhält man durch Caroll-Reaktion mit einem Acetessigsäurealkylester das gewünschte Intermediat.

5 Die gegebenenfalls olefinisch ungesättigten 2,15-Hexadecandione werden dann durch intramolekularer Aldolkondensation in der Gasphase cyclisiert und anschließend zum Muscon katalytisch hydriert.

10 Weitere Zugangswege zu gegebenenfalls ungesättigten 2,15-Hexadecandionen sowie zu äquivalenten Zwischenstufen und zum Muscon sind der gleichen Schrift zu entnehmen.

15 Die JP-A 2000001452 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diketonen, u.a. von 2,15-Hexadecandion ausgehend von Dialdehyden durch basenkatalysierte Aldolreaktion mit Aceton unter hydrierenden Bedingungen.

20 Darüber hinaus beschreiben M. Baumann et al. In Tetrahedron Lett. 1976, 3585 die Herstellung von Muscon ausgehend von Cyclododecenon durch Nazarov-Cyclisierung mit 3-Butinol.

25 Eine Synthese von Muscon ausgehend von Tetradecandisäure durch Methylierung des Säurechlorids zu 2,15-Hexadecadion und anschließender Aldol-Cyclisierung und Hydrierung beschreiben S. Ellwood und T. Haines in Current Topics in Flavours and Fragrances, 1999, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 79 – 95.

30 R. Baker et al. lehren in J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 802 die Herstellung von Muscon durch Nickel-katalysierte Kupplung von Butadien, Allen und Kohlenmonoxid und anschließender Hydrierung.

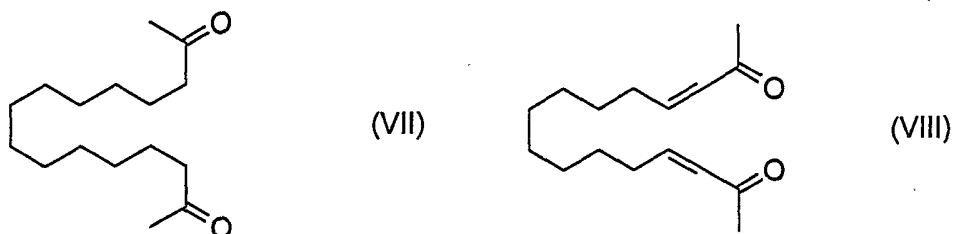
35 S. Warwel et al. beschreiben in Seifen – Öle – Fette – Wachse, 1989, 115, 538 – 545 die Herstellung von 8-Hexadecen-2,15-dion ausgehend von Cyclohepten sowie die anschließende Umsetzung zu Muscon durch Aldolkondensation und anschließender Hydrierung.

40 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach, ein alternatives Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich 2,15-Hexadecandion oder dessen olefinisch ungesättigte Analoga auf wirtschaftliche und in technischem Maßstab gut durchzuführende Weise herstellen lassen.

Das erfindungsgemäß erhaltene 1,10-Dekandial eignet sich in besonderem Maße zur Herstellung von 2,15-Hexadecandion der Formel VII und 3,13-Hexadecadien-2,15-dion der Formel VIII, wobei letzteres in Form von E/Z-Gemischen bezüglich der Konfiguration der C-C-Doppelbindungen vorliegen kann. Dabei geht man bevorzugt so vor, dass

man Dekandial mit Aceton in Gegenwart einer Base umsetzt und gegebenenfalls katalytisch hydriert oder dass man Dekandial mit Acetessigester in Gegenwart einer Base umsetzt, anschließend verseift und decarboxyliert und gegebenenfalls abschließend katalytisch hydriert.

5



Durch die gute Herstellbarkeit dieser Intermediate eignet sich das Verfahren auch, in Kombination mit bekannten Verfahrensschritten, zur Herstellung von 3-Methylcyclopentadecanon (Muscon) der Formel VI. Die Einbindung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung gegebenenfalls olefinisch ungesättigter 2,15-Hexadecandione in einen Syntheseweg zu Muscon oder dessen olefinisch ungesättigter Analoga stellt somit einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung dar.

Das als Ausgangsverbindung dienende 1,10-Dekandial ist auf verschiedenen Wegen zugänglich. Man kann den Dialdehyd beispielsweise, wie in der DE-A 39 18 015 beschrieben, durch oxidative Dehydrierung von 1,10-Dekandiol, z.B. aber auch durch Reduktion der 1,10-Dicarbonsäure erhalten. Eine im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Herstellungsmethode ist die wie voranstehend beschrieben durchzuführende doppelte Hydroformylierung von 1,7-Octadien oder Gemischen von 1,6- und 1,7-Octadien, bevorzugt von 1,7-Octadien an Rhodiumkatalysatoren. 1,7-Octadien bzw. die Gemische aus 1,6- und 1,7-Octadien können in bevorzugter Weise durch Metathese von Cyclohexen in Gegenwart von Ethylen hergestellt werden.

Zur Herstellung von 2,15-Hexadecadion bzw. dessen weiterer Umsetzung zu Muscon setzt man 1,10-Dekandial entweder mit Aceton oder mit Acetessigester in Gegenwart einer Base um und hydriert gegebenenfalls anschließend katalytisch.

Die Umsetzung mit Aceton erfolgt in Gegenwart einer geeigneten, die Aldolkondensation katalysierenden Base wie z.B. NaOH, KOH, LiOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, CsOH, RbOH sowie Aminen wie z.B. Diazabicyclo-1,5-[5.4.0]undecan (DBU), Piperidin oder Triethylamin oder auch basisches Aluminiumoxid (Al₂O₃). Die Umsetzung kann kontinuierlich, semi- oder diskontinuierlich in homogener oder heterogener Phase durchgeführt werden. In der Regel setzt man pro Mol an umzusetzendem 1,10-Decandial etwa 2 bis etwa 30 Mol, bevorzugt etwa 6 bis etwa 14 Mol Aceton sowie etwa 2 bis etwa 60 Mol, bevorzugt etwa 6 bis etwa 30 Mol der katalytisch wirksamen Base ein.

Die Reaktion kann unter dem Fachmann an sich bekannten Bedingungen erfolgen. So dient als Lösemittel beispielsweise Aceton oder ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösemittel wie z.B. Toluol, Diethylether oder Tetrahydrofuran. Üblicherweise legt man die gewählte Base in dem Lösungsmittel vor und gibt den Dialdehyd zu. Dabei erreicht man im Allgemeinen bei portionsweise bzw. kontinuierlich durchgeführter Zugabe bessere Selektivitäten. Bei Temperaturen von etwa 100°C ist die Reaktion im Regelfall nach einigen Stunden abgeschlossen.

Die so erhaltenen Reaktionsprodukte können im Anschluss durch dem Fachmann an sich bekannte Methoden wie z.B. Kristallisation, Chromatographie oder Destillation gereinigt werden. Anschließend können die olefinisch ungesättigten Reaktionsprodukte in ebenfalls bekannter Weise katalytisch hydriert werden. Hierzu eignen sich bevorzugt solche Katalysatoren, die in der Lage sind, bevorzugt olefinische Doppelbindungen neben Carbonylgruppen zu hydrieren. Beispiele hierfür sind u.a. Palladium enthaltende Katalysatoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Aldolkondensation von 1,10-Dekandial mit Aceton unter hydrierenden Bedingungen, d.h. in einem einstufigen Verfahren vor. Dazu werden die Reaktanden in Gegenwart eines hydrieraktiven Katalysators unter Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Als Katalysatoren eignen sich z.B. solche, bei denen die hydrieraktive Komponente bzw. Komponenten auf einem Träger wie z.B. Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 , bevorzugt Al_2O_3 aufgebracht ist. Als hydrieraktive Komponenten eignen sich Übergangsmetalle wie z.B. Ru, Rh, Ir, Pt, Co und Pd, besonders bevorzugt Pd. Die genannte hydrieraktiven Komponenten können gegebenenfalls weitere Metalle, bevorzugt Lanthanoide oder Verbindungen derselben enthalten. Besonders bevorzugt hierunter sind die Lanthanoide Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er und Yb. Ganz besonders bevorzugt verwendet man einen Katalysator der als hydrieraktive Komponente mit Pr dotiertes Pd enthält, das auf Al_2O_3 als Träger aufgebracht ist.

Die Aldolkondensation unter hydrierenden Bedingungen kann chargenweise, semi- oder vollkontinuierlich durchgeführt werden. Je nach Fahrweise kann man die Umsetzung in geeigneten Reaktoren vornehmen, z.B. in Rührkesseln, Rohrreaktoren, Strömungsrohren, Schlaufenreaktoren oder Rührkesselkaskaden. Üblicherweise wird die Umsetzung bei Temperaturen von etwa 10 bis etwa 280°C und bei Wasserstoffdrucken von etwa 1 bis etwa 100 bar durchgeführt. Die Reaktion ist dann in der Regel nach wenigen Stunden abgeschlossen. Oft ist der Umsatz nach etwa 2 h vollständig.

Zur Herstellung der olefinisch ungesättigten Verbindungen der Formel VIII, die in Form von E/Z-Gemischen bezüglich der olefinischen Doppelbindungen anfallen, führt man die Aldolreaktion von Dekandial mit Aceton unter herkömmlichen, d.h. nicht-hydrierenden Bedingungen durch. Dazu eignen sich basische Katalysatoren ohne

hydrieraktive Komponente bzw. Komponenten. Darüber hinaus verzichtet man auf die Wasserstoffatmosphäre.

5 Die so zugänglichen Verbindungen der Formeln VII und VIII eignen sich gleichermaßen zur Cyclisierung durch intramolekulare Aldolkondensation wie sie beispielsweise ausführlich in der DE-A 39 18 015 beschrieben ist.

10 Durch die beschriebene Vorgehensweise ist das als Riechstoff begehrte Muscon, dessen teilhydrierte Analoga sowie im Prinzip eine Vielzahl weiterer makrocyclischer Ketone auf einfache, in technischem Maßstab gut durchführbare und wirtschaftlich vorteilhafte Weise zugänglich.

15 Führt man die abschließende Hydrierung des primären Aldol-Kondensationsproduktes unter asymmetrischen Bedingungen durch, z.B. unter Einsatz eines chiral-nicht-racemischen, enantioselektiven Katalysators ist es möglich, Muscon in optisch aktiver Form zu erhalten.

20 Die folgenden Beispielen dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie jedoch in irgend einer Weise einzuschränken:

Beispiele:

Beispiel 1: Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese

25 In einem Autoklaven wurden 40 g eines Katalysators bestehend aus 10 Gew.-% Re_2O_7 auf Al_2O_3 (4 mm Stränge) vorgelegt, 40 bar Ethylen aufgepresst und 180 ml Cyclohexen zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40°C aufgeheizt und der Ethylen-
druck auf 200 bar erhöht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 24 h gerührt.
30 Man erhielt einen Umsatz von 1,3 % bei einer Selektivität bezüglich 1,7-Octadien von 89 %. Die auf den Katalysator bezogene Raum-Zeit-Ausbeute betrug 0,002 kg/kg.

Beispiel 2a: Kontinuierliche Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese

35 In einem Rohrreaktor wurden 40 g eines Katalysators bestehend aus 10 Gew.-% Re_2O_7 auf Al_2O_3 (1,5 mm Stränge) vorgelegt. Bei 60°C wurden kontinuierlich 60 g/h Cyclohexen und 80g/h Ethylen bei einem Druck von 80 bar zudosiert. Nach 15 h wurde eine Probe des Reaktionsaustrages gaschromatographisch analysiert. Man erhielt bei einem Umsatz von 7,9% 97,3% 1,7-Octadien und 2,0% 1,7,13-Tetradecatrien. Aus dem nach 30h erhaltenen Reaktionsprodukt wurden durch Destillation 122 g 1,7-Octadien isoliert. Die auf den Katalysator bezogene Raum-Zeit-Ausbeute betrug somit
40 0,1 kg/kg.

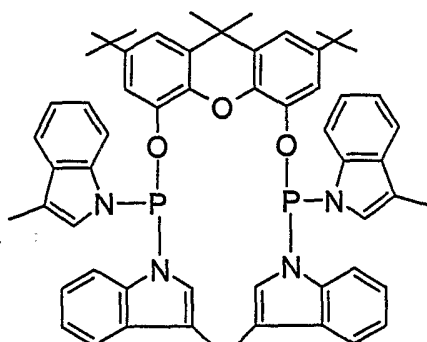
Beispiel 2b: Kontinuierliche Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese unter Temperatursteigerung und Eduktrückführung

In einem Rohrreaktor wurden 30 g eines Katalysators bestehend aus 10 Gew.-%
 5 Re_2O_7 auf Al_2O_3 (1,5 mm Stränge) gemischt mit 30 ml Molsieb 13X vorgelegt. Bei 25°C wurden kontinuierlich 60 g/h Cyclohexen und 41 g/h Ethylen bei einem Druck von 80 bar zudosiert. Hierzu wurde das aus dem Produktstrom in einer Stripkolonne zurückgewonnene Ethylen und das in einer Destillationskolonne zurückgewonnene Cyclohexen mit frischen Edukten aufgestockt. Nach einer halben Stunde Reaktion bei
 10 25°C wurde die Temperatur im Reaktor kontinuierlich mit einer Rate von 1,5°C/h auf 80°C erhöht. Anschließend wurde bei dieser Temperatur die Reaktion weitergeführt. Man erhielt bei einem durchschnittlichen Umsatz von 8,0 % 98,3 % 1,7-Octadien. Insgesamt wurden über 42 h insgesamt 265 g 1,7-Octadien isoliert. Die auf den Katalysator bezogene Raum-Zeit-Ausbeute betrug somit 0,21 kg/kg h.

15

Beispiel 3: Hydroformylierung von 1,7-Octadien (85 %ig) mit Rh/Ligand A

Synthese von Ligand A



Ligand A

20

28,5 g (218 mmol) 3-Methylindol (Skatol) wurden bei Raumtemperatur in etwa 50 ml trockenem Toluol vorgelegt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert (Entfernung von Wasserspuren). Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Der Rückstand wurde anschließend in 700 ml trockenem Toluol unter Argon aufgenommen und auf -65 °C abgekühlt. Anschließend wurden zunächst 14,9 g (109 mmol) PCl_3 und danach langsam 40 g (396 mmol) Triethylamin bei -65 °C zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 16 h am Rückfluss erhitzt. Danach wurden 19,3 g (58 mmol) 4,5-Dihydroxy-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen in 300 ml trockenem Toluol bei Raumtemperatur zugegeben und die Mischung wurde 16 h am Rückfluss erhitzt. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und einmal mit Toluol nachgewaschen. Nach Einengen der organischen Phasen wurde der Rückstand zweimal aus heißem Ethanol umkristalli-

25

30

siert. Nach Trocknen im Vakuum wurden 36,3 g (71 % der Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten. ^{31}P -NMR (298 K) d: 105 ppm.

5,1 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = Acetylacetonat) und 187 mg des Liganden A wurden in je
5 g Toluol gelöst und in einen mit Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) inertisierten 100 ml Stah-
lautoklaven mit Begasungsrührer gegeben. Dann wurden 10 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2$
 $= 1:1$) aufgespresst und bei 80°C begast. Nach 1 h wurde entspannt. Anschließend
wurden 10 g 1,7-Octadien (85 %ig, neben weiteren Olefinen und Diolefinen, insbeson-
dere 1,6-Octadien) mittels Spritze zudosiert. Dann wurde 6 h bei 80°C hydroformyliert
10 (100 ppm Rh; Ligand A:Rh = 10:1) und danach eine Probe mittels Gaschroma-
tographie analysiert. Man erhielt bei einem Umsatz von 99 % (bezogen auf 1,7-
Octadien) 90 % Diale mit einer Linearität von 98 % (Linearität = 1,10 – Decan-
dial/Summe der Diale).

15 Beispiel 4: Herstellung von Muscon

4.1 Hydroformylierung von 1,7-Octadien

5 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ (acac = Acetylacetonat) und 181 mg des Liganden A (hergestellt
wie unten aufgeführt) wurden in je 5 g Toluol gelöst. Die beiden Lösungen wurden
20 vermischt und 60°C erwärmt. Anschließend wurden 10 bar eines 1:1-Gemisches von
 CO_2 und H_2 („Synthesegas“) aufgespresst. Nach 30 min wurde das Reaktionsgefäß ent-
spannt, 10 g 1,7-Octadien zugegeben, 20 bar Synthesegas aufgespresst und 6 h bei
 60°C hydroformyliert. Bei einem Umsatz von 98 % erhielt man Decandial mit einer
25 Dialdehydselektivität von 84 % und einer Linearität von 98 % (Linearität = 1,10-Decan-
dial / Summe der Diale).

4.2 Aldolkondensation von Decandial mit Aceton unter hydrierenden Bedingungen

10 g Decandial und 40 g Aceton wurden mit 1,6 g eines Katalysators bestehend aus
0,5 Gew.-% Pd und 5 Gew.-% PrO_2 (jeweils bezogen auf den fertigen Katalysator) auf
 Al_2O_3 (4 mm Stränge) versetzt. Anschließend wurden 10 bar Wasserstoff aufgespresst,
auf 180°C erhitzt und ein Druck von 40 bar eingestellt. Nach 24 h wurde die Reaktion
beendet. Das Rohprodukt wurde gaschromatographisch analysiert. Man erhielt bei
35 vollständigem Umsatz 2,8 % Dodecanon, 20,8 % Tridecanal-12-on und 69,5 % 2,15-
Hexadecandion neben 6,9 % (jeweils GC-Flächen%) sonstiger Nebenprodukte. Bei
Einsatz von 45 g Aceton und 3,2 g des Katalysators unter ansonsten unveränderten
Bedingungen erhielt man bei ebenfalls vollständigem Umsatz 2,6 % Dodecanon,
9,3 % Tridecanal-12-on und 73,8 % 2,15-Hexadecandion neben 14,3 % (jeweils GC-
40 Flächen%) sonstiger Nebenprodukte.

4.3 Intramolekulare Aldolkondensation von 2,15-Hexadecandion

In einem Rohrreaktor wurde eine Mischung aus 3 g 2,15-Hexadecandion, 10 ml Wasser und 60 ml Toluol verdampft. Im Stickstoffstrom (10 l/h) wurde das Gemisch innerhalb von 2 h bei 370°C über eine Schüttung eines Katalysators bestehend aus 2 Gew.-% K₂O (bezogen auf den fertigen Katalysator) auf TiO₂ (4 mm Stränge) geleitet. Der Reaktorausstrag wurde kondensiert und gaschromatographisch analysiert. Man erhielt bei einem Umsatz von 60 % 86 % (GC-Flächen%) eines Gemisches von Dehydromuscon-Isomeren.

10 4.4 Hydrierung der Dehydromuscon-Isomeren

2 g des wie oben beschrieben erhaltenen Gemisches von Dehydromuscon-Isomeren wurden in 40 ml Cyclohexan vorgelegt und 1 g eines Katalysators bestehend aus 10 Gew.-% Pd auf Kohle (Pd/C 10 %) zugegeben. Es wurden 10 bar Wasserstoff aufgedrückt und 1 h bei 70°C gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde gaschromatographisch analysiert. Man erhielt bei vollständigem Umsatz Muscon in einer Ausbeute von 98,5 % (GC-Flächen-%).

Bei Einsatz eines Katalysators bestehend aus 10 Gew.-% Pd auf Al₂O₃ (Pd/Al₂O₃ 10 %) erhielt man bei einem Umsatz von 98 % Muscon in einer Ausbeute von 93,1 % (GC-Flächen-%).

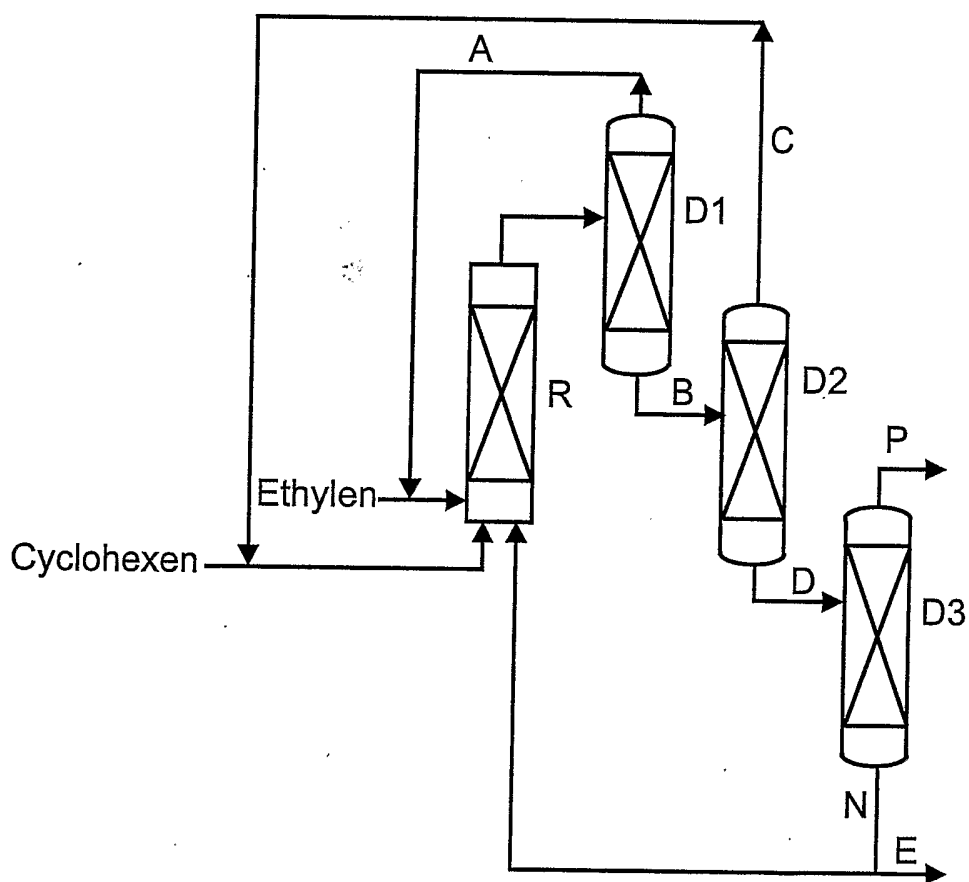
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1,7-Octadien durch Metathese von Cyclohexen mit Ethylen, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht umgesetzten Edukte und
5 gegebenenfalls erhaltenen höhersiedenden Nebenprodukte in aufgereinigter Form in das Reaktionsgemisch zurückgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 10 a. Ethylen und Cyclohexen in einem Reaktor R mit einem geeigneten Katalysator in Kontakt bringt,
 - b. den Reaktionsaustrag in eine Destillationsapparatur D1 überführt und das Reaktionsprodukt in eine tiefersiedende, das nicht umgesetzte Ethylen enthaltende Fraktion und eine höhersiedende Fraktion trennt,
 - 15 c. die so erhaltene höhersiedende Fraktion in eine weitere Destillationsapparatur D2 überführt und in eine tiefersiedende Fraktion enthaltend das nicht umgesetzte Cyclohexen und eine höhersiedende, 1,7-Octadien enthaltende Fraktion trennt und
 - 20 d. die in den Destillationsapparaturen D1 und D2 jeweils abgetrennten tiefersiedenden Fraktionen vollständig oder teilweise in den Reaktor R zurückführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den
25 höhersiedenden Reaktionsaustrag der Destillationsapparatur D2 in eine weitere Destillationsapparatur D3 überführt und 1,7-Octadien von höhersiedenden Nebenprodukten trennt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die in
30 Destillationsapparatur D3 abgetrennten höhersiedenden Nebenprodukte vollständig oder teilweise in den Reaktor R zurückführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man es kontinuierlich durchführt.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Cyclohexen einsetzt, das im wesentlichen frei von Cyclohexanol und/oder Cyclohexanon ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das molare
40 Verhältnis von eingesetztem Ethylen zu eingesetztem Cyclohexen 1 bis 10 beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von eingesetztem Ethylen zu eingesetztem Cyclohexen 2 bis 4 beträgt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Re, W, Mo, Ru, Os, Ta und/oder Nb enthaltenden Katalysator einsetzt.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der eine auf Al_2O_3 als Träger aufgebrachtes Re-haltige Verbindung enthält.
- 15 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator einsetzt, der, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators, 6 bis 12 Gew.-% Re_2O_7 aufgebracht auf Al_2O_3 als Träger enthält.
- 20 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in Form eines Festbettkatalysators einsetzt.
- 25 13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem Rohrreaktor bei einer Temperatur von 30 bis 110°C durchführt.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperatur im Verlauf der Reaktion steigert.
- 35 15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung im Rohrreaktor bei einem Druck von 30 bis 120 bar durchführt.
- 40 16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorbelastung 1 bis $5 \text{ kg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ beträgt.
17. Verfahren zur Herstellung von 1,10-Dekandial durch isomerisierende Hydroformylierung von Gemischen enthaltend 1,7-Octadien und mindestens ein weiteres Diolefin mit jeweils mindestens einer internen Doppelbindung.
18. Verfahren zur Herstellung von 1,10-Dekandial, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,7-Octadien nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 herstellt und hydroformyliert.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,7-Octadien einsetzt, das weitere Diolefine mit mindestens einer internen Doppelbindung enthält.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man 1,7-Octadien einsetzt, das 1,6-Octadien enthält.
- 5 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass man unter isomerisierenden Bedingungen hydroformyliert.
- 10 22. Verfahren zur Herstellung von Muscon und/oder dessen teilhydrierter Analoga, dadurch gekennzeichnet, dass man Dekandial nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 herstellt und
- 15 a. mit Aceton in Gegenwart einer Base oder eines für Aldolreaktionen geeigneten Katalysators umgesetzt und gegebenenfalls katalytisch hydriert oder mit Acetessigester in Gegenwart einer Base umgesetzt, anschließend verseift, decarboxyliert und gegebenenfalls katalytisch hydriert und
- b. das Reaktionsprodukt durch intramolekulare Aldolkondensation cyclisiert und gegebenenfalls hydriert.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aldolkondensation von Dekandial mit Aceton unter hydrierenden Bedingungen durchführt.

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C6/06 C07C11/12 C07C45/49 C07C47/12 C07C49/385

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 7 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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 16 18 760 B1 (PHILLIPS PETROLEUM CO) 9 June 1971 (1971-06-09)	1-16, 22, 23
Y	Spalte 5, Zeilen 18-25, 45-52; Spalte 6, Zeilen 30-33, 51-60; Beispiel 3;	17, 19-21
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 198405 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1984-026358 XP002317579 & JP 58 216138 A (KURARAY CO LTD) 15 December 1983 (1983-12-15)	18
Y	abstract	17, 19-21
A	----- EP 0 400 509 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 December 1990 (1990-12-05) Seite 6, Zeilen 21-39;	1-23

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

15 February 2005

04/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010435

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 1618760	B1	09-06-1971	BE 694420 A	22-08-1967
			FR 1511381 A	26-01-1968
			GB 1163657 A	10-09-1969
			JP 49038245 B	16-10-1974
			NL 133732 C	
			NL 6702703 A	24-08-1967
JP 58216138	A	15-12-1983	JP 1624160 C	18-11-1991
			JP 2045610 B	11-10-1990
EP 0400509	A	05-12-1990	DE 3918015 A1	06-12-1990
			DE 59001156 D1	13-05-1993
			EP 0400509 A1	05-12-1990
			JP 2763383 B2	11-06-1998
			JP 3081242 A	05-04-1991
			US 5081311 A	14-01-1992
			US 5120880 A	09-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010 435

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C6/06 C07C11/12 C07C45/49 C07C47/12 C07C49/385		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 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) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A Y X Y A	DE 16 18 760 B1 (PHILLIPS PETROLEUM CO) 9. Juni 1971 (1971-06-09) Spalte 5, Zeilen 18-25, 45-52; Spalte 6, Zeilen 30-33, 51-60; Beispiel 3; ----- DATABASE WPI Section Ch, Week 198405 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1984-026358 XP002317579 & JP 58 216138 A (KURARAY CO LTD) 15. Dezember 1983 (1983-12-15) Zusammenfassung ----- EP 0 400 509 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5. Dezember 1990 (1990-12-05) Seite 6, Zeilen 21-39; -----	1-16,22, 23 17,19-21 18 17,19-21 1-23
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* 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 <p style="text-align: center;">15. Februar 2005</p>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">04/03/2005</p>	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;">Kleidernigg, 0</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010435

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1618760	B1	09-06-1971	BE 694420 A 22-08-1967
			FR 1511381 A 26-01-1968
			GB 1163657 A 10-09-1969
			JP 49038245 B 16-10-1974
			NL 133732 C
			NL 6702703 A 24-08-1967
JP 58216138	A	15-12-1983	JP 1624160 C 18-11-1991
			JP 2045610 B 11-10-1990
EP 0400509	A	05-12-1990	DE 3918015 A1 06-12-1990
			DE 59001156 D1 13-05-1993
			EP 0400509 A1 05-12-1990
			JP 2763383 B2 11-06-1998
			JP 3081242 A 05-04-1991
			US 5081311 A 14-01-1992
			US 5120880 A 09-06-1992