



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 299 172 A5

5(51) C 07 C 55/02
C 07 C 51/14

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 344 322 7	(22)	01. 10. 90	(44)	02. 04. 92
(31)	13055	(32)	02. 10. 89	(33)	FR

(71) siehe (73)
(72) Brunet, Jean-Jacques; Passelaigue, Elisabeth, FR
(73) Rhone-Poulenc Chimie, 25 Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, FR
(74) Dr. H. G. Eggert, Patentanwalt, Räderscheidtstraße 1, W - 5000 Köln 41, DE

(54) Verfahren zur Carbonylierung von Acrylsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylmalonsäure durch Carbonylierung der Acrylsäure mit Kohlenmonoxid in basischer Lösung und in Gegenwart eines Eisencarbonyls. Die Methylmalonsäure dient insbesondere zur Herstellung von Pterosin C oder zur Formulierung von speziellen Beschichtungen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Methylmalonsäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Acrylsäure in basischer Lösung mit Kohlenmonoxid und Wasser in Gegenwart einer wirksamen Menge Eisencarbonyl oder einer Verbindung umsetzt, die Eisencarbonyl im Reaktionsmilieu bilden kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Eisencarbonyl Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und die Einheiten der Formel $\text{M}^{n+}[\text{HFe}(\text{CO})_4]_n^-$ verwendet, worin M ein Alkali- oder Erdalkalimetall und n 1 oder 2 bedeuten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Eisencarbonyl Eisenpentacarbonyl verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die basische Lösung eine wenigstens teilweise wäßrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Hydroxid aus den Hydroxiden des Natriums, Kaliums, Lithiums, Calciums, Bariums, Strontiums und Magnesiums ausgewählt und vorzugsweise Calciumhydroxid ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die im Reaktionsmilieu vorhandene Hydroxidmenge 0,1 mol bis 5 mol und vorzugsweise 0,2 mol bis 2 mol pro Liter Lösungsmittel beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das verwendete Lösungsmittel Wasser ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das verwendete Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und sekundärem oder tertiärem Alkohol ist, in dem der sekundäre oder tertiäre Alkohol in Vol.-% 10 bis 60 % und vorzugsweise 20 bis 50 % ausmacht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur gleich oder höher als 50°C und vorzugsweise 60 bis 120°C ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man unter einem Partialdruck des Kohlenmonoxids von 0,1 bis 1 MPa und vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 MPa arbeitet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 0,1 mol bis 5 mol Acrylsäure pro Liter Lösungsmittel einsetzt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das verwendete Molverhältnis Eisenpentacarbonyl/Acrylsäure 0,1 bis 30% und vorzugsweise 0,5 bis 20% beträgt.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Carbonylierung von Acryl- zur Methylmalonsäure.

Die Methylmalonsäure dient insbesondere zur Herstellung von Pteroin C, s. „Can. Journal Chem.“ 62, (1984), 1945, oder zur Formulierung von speziellen Beschichtungen, die für die Anzeige von Temperaturerhöhungen (US-A-3 995 489) bestimmt sind. Einige Metallsalze der Methylmalonsäure besitzen fungizide Eigenschaften (DE-A-954 462).

Die Erfindung besteht insbesondere aus einem Verfahren zur Herstellung von Methylmalonsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Acrylsäure in basischer Lösung mit Kohlenmonoxid und Wasser in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Eisencarbonyls oder einer Verbindung umsetzt, die ein Eisencarbonyl im Reaktionsmilieu bilden kann.

Als Eisencarbonyl sind Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und die Einheiten der Formel $\text{M}^{n+}[\text{HFe}(\text{CO})_4]_n^-$ zu nennen, worin M ein Alkali- oder Erdalkalimetall und n 1 oder 2 bedeuten.

Das Eisencarbonyl ist vorzugsweise Eisenpentacarbonyl.

Die basische Lösung, in der die Carbonylierungsreaktion abläuft, besteht aus einer wenigstens teilweise wäßrigen Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids.

Beispiele für solche Hydroxide sind die Hydroxide des Natriums, Kaliums, Lithiums, Calciums, Bariums, Strontiums und Magnesiums.

Calciumhydroxid, das im Reaktionsmilieu die Aufrechterhaltung eines pH-Wertes zwischen 12 und 13 erlaubt, ist besonders bevorzugt.

Die Hydroxidmenge im Reaktionsmilieu kann in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen beträgt sie 0,1 mol bis 5 mol und vorzugsweise 0,2 mol bis 2 mol pro Liter Lösungsmittel.

Das im Verfahren verwendete Lösungsmittel kann Wasser alleine sein.

Ebenso kann ein Gemisch aus Wasser und sekundärem oder tertiärem Alkohol eingesetzt werden.

Von den sekundären oder tertiären Alkoholen sind insbesondere 2-Propanol, 2-Methylpropan-2-ol (tert.-Butylalkohol) und 2-Butanol zu nennen.

2-Propanol ist besonders gut geeignet.

Wenn das Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und sekundärem oder tertiärem Alkohol ist, beträgt das Volumenverhältnis von sekundärem oder tertiärem Alkohol zum Wasser-Alkohol-Gemisch im allgemeinen 10 bis 60% und insbesondere 20 bis 50%.

Die Temperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens ist üblicherweise gleich oder höher als 50°C.

Es ist nicht vorteilhaft, bei höheren Temperaturen als 150°C zu arbeiten, vorzugsweise wird die Reaktionstemperatur 60 bis 120°C sein.

Der Partialdruck des Kohlenmonoxids bei der Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 0,1 bis 1 MPa (1 bis 10 bar) und vorzugsweise 0,1 bis 0,5 MPa (1 bis 5 bar).

Die Acrylsäuremenge im Reaktionsmilieu kann in sehr weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen setzt man 0,1 mol bis 5 mol Acrylsäure pro Liter Lösungsmittel ein, ohne daß diese Menge kritisch wäre.

Die Menge des als Katalysator verwendeten Eisencarbonyls und insbesondere des Eisenpentacarbonyls kann ebenso in weiten Grenzen variieren.

Üblicherweise beträgt das verwendete Molverhältnis Eisencarbonyl/Acrylsäure und insbesondere Eisenpentacarbonyl/Acrylsäure 0,1 bis 30% und vorzugsweise 0,5 bis 20%.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist stellungsspezifisch, so wird Methylmalonsäure erhalten, ohne daß man Bernsteinsäure nachweisen kann.

Die Methylmalonsäure, die zum Schluß der Carbonylierung wenigstens teilweise in Form ihres Alkali- oder Erdalkalisalzes vorliegt, wird vom Reaktionsgemisch durch die üblicherweise auf dem Gebiet der Chemie verwendeten Verfahren abgetrennt. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1 bis 6

In einem mit einem Magnetrührer ausgestatteten, 250-cm³-Glaskolben, füllt man das Lösungsmittel (Wasser oder Gemisch aus Wasser und Alkohol) ein, dessen Art und Menge in der folgenden Tabelle 1 angegeben sind.

Anschließend gibt man die in der folgenden Tabelle angegebene Alkali- oder Erdalkalihydroxidmenge und unter Rühren tropfenweise die Acrylsäure zu.

Das Reaktionsmilieu wird 30 Minuten lang durch Spülen mit Argon entgast und danach die Argonatmosphäre durch einen schwachen Kohlenmonoxidstrom entfernt.

Der Reaktionskolben wird dann mit einem geschlossenen System verbunden, das eine Kohlenmonoxid bei Atmosphärendruck (0,1 MPa) enthaltende, graduierte Gasbürette umfaßt.

Anschließend wird das Eisenpentacarbonyl mit einer Spritze durch eine Hülse mit beweglichem Verschuß in den Kolben gegeben und dieser in einem Ölbad bei der gewählten Temperatur termostatiert, unter dem sich ein Magnetrührer (750 U/min) befindet.

Der Reaktionsverlauf wird durch aliquote Entnahmen verfolgt.

Die gaschromatographische Analyse erfolgt mit einem inneren Standard (Methylisovalerat) nach Säuerung mit verdünnter Salzsäure, Behandlung mit einem Überschuß von Diazomethan, gelöst in Ethylether, bei 0°C und Neutralisierung des Diazomethanüberschusses.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Parameter jedes Beispiels und die nach 48 Stunden Umsetzung erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiele	Acrylsäure (mmol)	Lösungsmittel (cm ³)	Basen (mmol)	Fe(CO) ₅ (mmol)	t (°C)	Ausbeute AMM%
1	8,9	H ₂ O 50	KOH (18,3)	1,4	60	51
2	9,0	H ₂ O 50	KOH (18,5)	1,4	70	65
3	8,8	H ₂ O 50	LiOH (18,7)	1,4	60	37
4	9,2	H ₂ O 50	Ca(OH) ₂ (15,2)	1,4	70	66
5	19,2	H ₂ O 40 t.BuOH 10	Ca(OH) ₂ (30,2)	1,4	70	62
6	35,0	H ₂ O 80 iPrOH 20	Ca(OH) ₂ (62)	0,7	70	63

Abkürzungen

- Ausbeute AMM% = Ausbeute in % Methylmalonsäure, bezogen auf eingesetzte Acrylsäure
- t.BuOH = 2-Methylpropan-2-ol
- iPrOH = 2-Propanol

Beispiele 7 und 8

Man wiederholt die Beispiele 1 bis 6, jedoch wird am Ende der Reaktion (48 Stunden) die Methylmalonsäure isoliert. Die Behandlung besteht aus dem Abkühlen des am Ende erhaltenen Reaktionsgemischs auf etwa -25°C und anschließender Abtrennung durch Trocknung zu

- einem unlöslichen Teil A, der aus Calciummethylmalonat und Calciumhydroxid besteht und
- einem Filtrat B.

Das Filtrat wird eine Nacht mit Luft durchmischt und anschließend zur Entfernung der Eisensalze filtriert.

Das neue Filtrat wird zur festen Fraktion A gegeben und die so erhaltene Lösung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert.

Anschließend sättigt man diese Lösung mit Natriumchlorid und extrahiert mit 5× 200 cm³ Ethylether.

Nach Trocknung der etherischen Lösung über Magnesiumsulfat und Verdampfung des Lösungsmittels der nicht umgesetzten Acrylsäure und der gebildeten Propionsäurespuren unter vermindertem Druck erhält man einen Feststoff, welcher gewogen wird.

Die Reinheit der Methylmalonsäure wird durch Protonen-NMR-Spektroskopie (60 MHz) in einer Lösung in schwerem Wasser in Gegenwart von Pyridiniumchlorhydrat als inneren Standard nachgewiesen.
In der folgenden Tabelle 2 sind die Parameter der zwei Beispiele und die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiele	Acrylsäure (mmol)	Lösungsmittel (cm ³)	Ca(OH) ₂ (mmol)	Fe(CO) ₅ (mmol)	t (°C)	Ausbeute AMM%
7	9,1	H ₂ O 40	23,6	1,4	70	80
		t.BuOH 10				
8	35,3	H ₂ O 80	56,8	0,7	70	43
		t.BuOH 20				

Die Abkürzungen sind dieselben wie in Tabelle 1.

Fig. 2

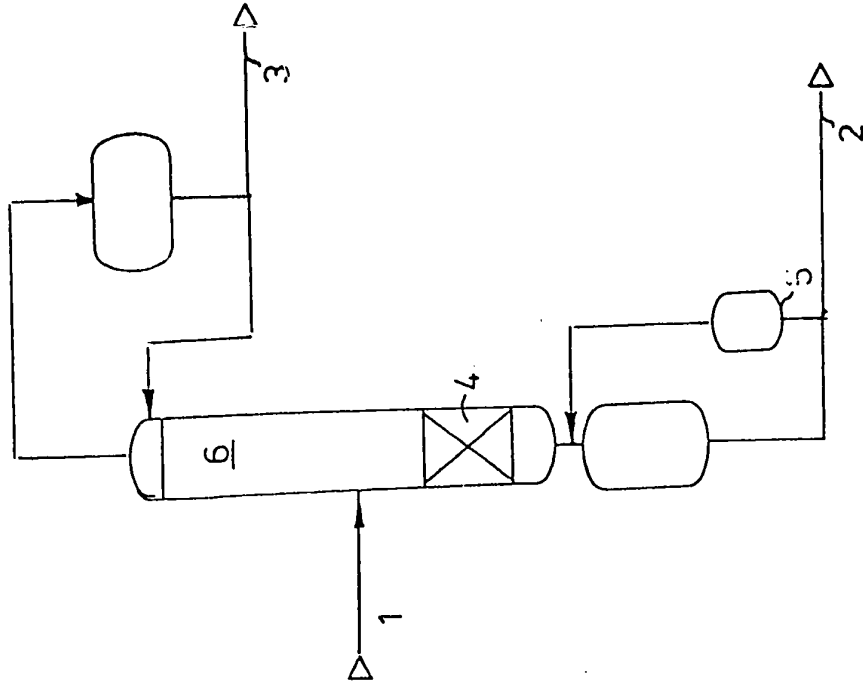
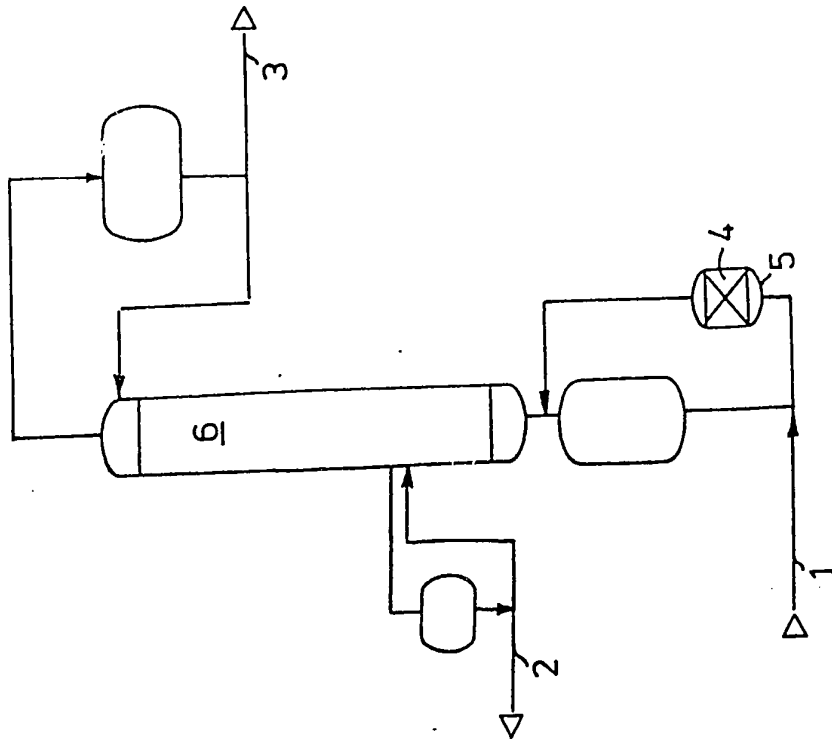
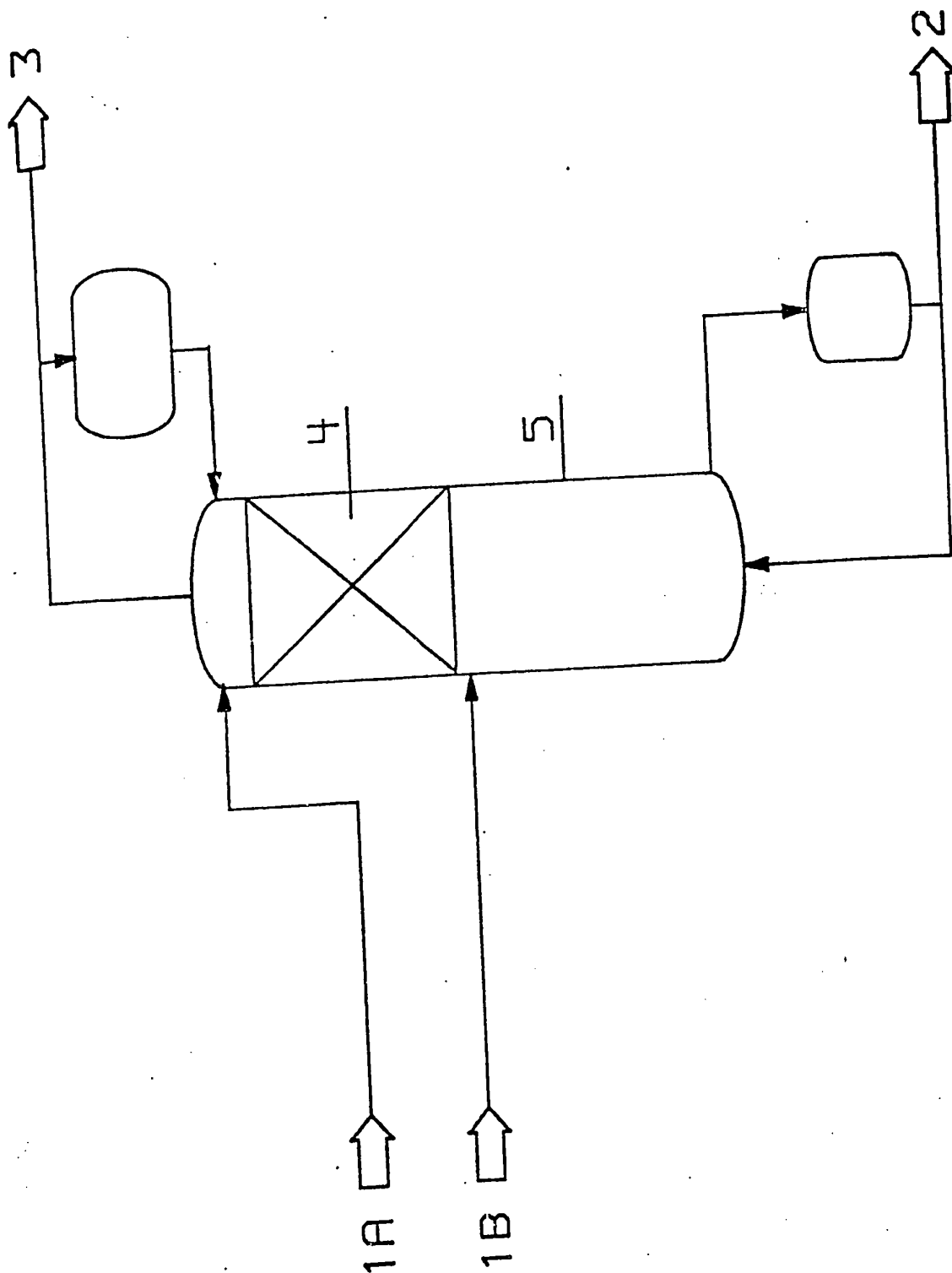


Fig. 1





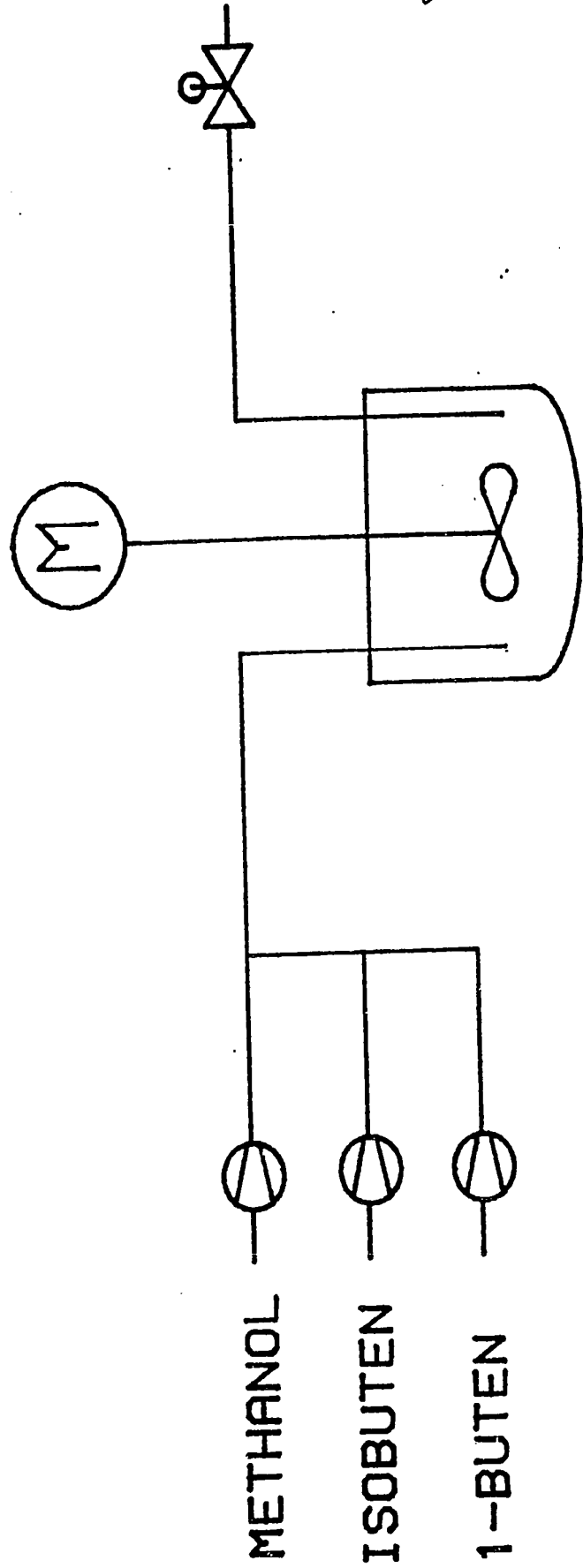


Fig. 4

