



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

207 704

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 33/26

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2425 435

(22) 16.08.82

(44) 14.03.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR;DD;
(72) ROSENTHAL, UWE,DR.RER.NAT. DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZENTRALINSTITUT FUER ORGANISCHE CHEMIE, BFPN 1199 BERLIN RUDOWER
CHAUSSEE 5

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HEXAMETHYLOLBENZEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hexamethylolbenzen durch komplexkatalysierte Cyclotrimerisierung von But-2-in-1,4-diol. Erfindungsgemäß werden Nickel(O)-Verbindungen, die 2 sterisch gehinderte, stark basische Phosphinliganden und einen But-2-in-1,4-diol-Liganden bzw. einen leicht durch But-2-in-1,4-diol substituierbaren Olefin- oder Cycloolefin-Liganden besitzen, als Komplexkatalysatoren eingesetzt. Bevorzugter Ligand ist Tricyclohexylphosphin. Höchste Ausbeuten bei guter Produktreinheit wurden mit dem Bis-tricyclohexylphosphinnickel(O)-ethylen-Komplex erreicht. Das erhaltene Hexamethylolbenzen ist ein wertvolles Zwischenprodukt für weitere Umsetzungen, beispielsweise für die Synthese spezieller hexasubstituierter Benzenderivate oder es dient als Vernetzeralkohol bzw. als Ausgangsstoff für die Synthese weiterer Vernetzeralkohole.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Hexamethylolbenzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hexamethylolbenzen durch komplexkatalysierte Cyclotrimerisierung von But-2-in-1,4-diol.

Hexamethylolbenzen ist ein wertvolles Zwischenprodukt für weitere Umsetzungen, beispielsweise für die Synthese spezieller hexasubstituierter Benzenderivate oder es dient als Vernetzeralkohol bzw. als Ausgangsstoff für die Synthese weiterer Vernetzeralkohole.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß eine Reihe von Übergangsmetallkatalysatoren die Cyclotrimerisierung von Alkinverbindungen zu Benzenderivaten katalysieren.

Gemäß US-PS 2 542 417 läßt sich Butindiol zu Hexamethylolbenzen in Gegenwart von Nickel-tris-carbonyl-triphenylphosphin trimerisieren. Zur Erzielung einer zufriedenstellenden Ausbeute sollte der Anteil an Katalysator jedoch vorzugsweise 40 bis 50 % der Menge an eingesetztem Butindiol betragen.

Von L. S. Meriwether et al. /J. Org. Chem. 26, 5155 bis 5163 (1961)/ wird für die Trimerisierung als Katalysator Nickel-bis-carbonyl-bis-triphenylphosphin vorgeschlagen. Diese genannten Umsetzungen verlaufen sehr stürmisch, so daß fast

ausschließlich nur in starker Verdünnung bei langsamer Zugabe der Reaktionsteilnehmer gearbeitet werden muß. Ein anderer Nachteil dieser Verfahren ist die Bildung harzartiger Nebenprodukte, von denen das Hexamethylolbenzen nur sehr schwierig befreit werden kann.

Auch Raney-Nickel ist als Katalysator für derartige Umsetzungen vorgeschlagen worden (FIAT Rev. Band 36/1 von K. Ziegler, S. 45, Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948).

Weiter ist aus der DE-PS 1 159 951 bekannt, als phosphorhaltige Nickelkomplexverbindung eine kohlenoxydfreie komplexe Nickel(0)-Verbindung, die 2 bis 4 Liganden wie Phosphit, Thiophosphit oder Phosphorigsäureamid und ein α,β -ungesättigtes Nitril, einen α,β -ungesättigten Aldehyd oder ein Durochinon enthält, zu verwenden. Die Umsetzungen erfolgen in inerten Lösungsmitteln bei 20 bis 100 °C. Verharzungen treten praktisch dabei nicht auf. Jedoch werden bei der cyclischen Trimerisierung von Alkindiolen und ihren Derivaten teilweise unbefriedigende Ausbeuten erzielt /W. Reppe u. Mitarb., Angew. Chem. 81, insbesondere S. 718 und 719 (1969)/.

Auch die Trimerisierung über Kobaltnitrosyl-tricarboyl (GB-PS 1 026 009) stellt für die Herstellung von Hexamethylolbenzen keine vorteilhaftere Lösung im Vergleich zu den bekannten phosphorhaltigen Nickelkomplexen dar.

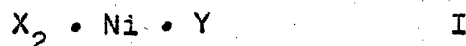
Allen diesen bekannten Katalysatoren haftet der Nachteil an, daß sie die Cyclotrimerisierung von But-2-in-1,4-diol zu Hexamethylolbenzen entweder nur mit geringen Ausbeuten oder zu stark verunreinigten Produkten katalysieren.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, aktive Katalysatorsysteme zu entwickeln, mit denen But-2-in-1,4-diol in hohen Ausbeuten zu nebenproduktarmen Hexamethylolbenzen cyclotrimerisiert werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung von Hexamethylolbenzen durch komplexkatalysierte Cyclotrimerisierung von But-2-in-1,4-diol, indem erfindungsgemäß die Umsetzung in Gegenwart von Nickel(0)-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der

X Tricyclohexylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triisopropylphosphin oder tert.-Butyl-diisopropylphosphin ist

und

Y But-2-in-1,4-diol oder ein Olefin wie Ethylen, Styren und Cyclooctadien bedeutet,

in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten But-2-in-1,4-diols, in inerten Lösungsmitteln unter vorzugsweise anaeroben Bedingungen bei Normaldruck im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C durchgeführt wird.

Die Besonderheit des Verfahrens liegt darin, daß durch die 2 sterisch gehinderten, stark basischen Phosphinliganden des Katalysators in Verbindung mit einem But-2-in-1,4-diol-Liganden bzw. mit einem leicht durch But-2-in-1,4-diol substituierbaren Olefin- oder Cycloolefin-Liganden eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Cyclotrimerisierungsreaktion erzielt wird.

Es ist auch möglich, die Umsetzung statt mit reinem Katalysator mit der Lösung, die bei seiner Darstellung anfällt, oder mit Mischungen der Ausgangskomponenten durchzuführen. So ist ein Gemisch von Bis-tricyclohexylphosphin-nickel(0)-ethylen und But-2-in-1,4-diol oder ein Gemisch von Bis-cyclooctadien-nickel(0), Tricyclohexylphosphin und But-2-in-1,4-diol im Verhältnis 1 : 2 : 1 ebenso katalytisch wirksam.

Die höchsten Ausbeuten bei guter Produktreinheit wurden mit Tricyclohexylphosphin in Form des Bis-tricyclohexylphosphin-nickel(0)-ethylen-Komplexes erreicht.

Die Cyclisierung wird so durchgeführt, daß man eine Lösung von 0,1 bis 10 Gew.-% des Katalysators, bezogen auf das zu cyclisierende But-2-in-1,4-diol, mit einer Lösung des But-2-in-1,4-diols mischt, wobei es gleichgültig ist, ob die Katalysatorlösung zum Substrat gegeben wird oder umgekehrt.

Die Umsetzung erfolgt im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise bei 40 bis 65 °C. In den Fällen, wo Ethylenkomplexe verwendet werden, empfiehlt es sich, zu Beginn der Reaktion das sich bildende Ethylen beispielsweise durch Abpumpen zu entfernen. Der Ablauf der Reaktion zeigt sich an einer Farbänderung von gelb nach rot oder rotbraun, Temperaturerhöhung und schließlich Ausfallen des Hexamethylolbenzens in Form farbloser Nadeln.

Als Lösungsmittel können beliebige inerte Lösungsmittel oder auch deren Gemische, z.B. offenkettige oder cyclische Ether wie Diisopropylether und Tetrahydrofuran, verschiedene Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol sowie Aromaten-Alkohol-Gemische wie Ethanol-Benzen oder Ethanol-Toluol verwendet werden. Die Cyclisierungen laufen besonders gut unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit ab, d. h. wenn alle Manipulationen bei der Synthese der Katalysatoren, ihrem Einsatz und die Cyclisierung selbst unter anaeroben Bedingungen erfolgen, wobei dann auch das But-2-in-1,4-diol gut gereinigt werden muß, die Lösungsmittel entsprechend absolutiert werden und alle Manipulationen unter Inertgas, beispielsweise gereinigtem Stickstoff oder Argon, ausgeführt werden.

Die Reaktion der Cyclotrimerisierung ist nach 1 bis 2 Stunden abgeschlossen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Filtration des Hexamethylolbenzens, Waschen mit Ethanol und Diethylether sowie Trocknen. Das so erhaltene Produkt kann in einzelnen Fällen noch durch Umkristallisieren aus heißem Wasser und Behandeln mit Aktivkohle gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Gefäß mit Rückflußkühler werden zu einer Lösung von 0,11 g Bis-tricyclohexylphosphin-nickel(0)-ethylen in 30 ml Tetrahydrofuran 10,00 g But-2-in-1,4-diol in 70 ml Tetrahydrofuran gegeben und unter Vakuum 15 Minuten auf 40 °C gehalten. Es setzt ein Farbumschlag von gelb nach rot ein und mittels eines Wasserbades wird auf etwa 30 bis 40 °C gehalten, um die exotherme Reaktion abzufangen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht.

Nach Filtration, Waschen mit Ethanol und Diethylether sowie Trocknen im Vakuum hinterbleiben 1,4 g Hexamethylolbenzen als farblose Nadeln.

Die Ausbeute beträgt 14 % d. Th., wobei pro Mol Nickel 90 Mol But-2-in-1,4-diol zu 30 Mol Hexamethylolbenzen umgesetzt werden.

Fp.: 302 bis 305 °C

ber.: C 55,81 % H 7,02 %

gef.: C 55,7 % H 7,2 %

MS: $M^+ = 258$, M^+ -Wasser = 240.

Beispiel 2

In einem Gefäß mit Rückflußkühler werden zu einer Lösung von 10,00 g But-2-in-1,4-diol in 50 ml absolutem Ethanol 0,24 g Bis-tricyclohexylphosphin-nickel(0)-ethylen gegeben und 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt.

Nach Filtration, Waschen mit Ethanol und Diethylether erhält man nach dem Trocknen 2,0 g Hexamethylolbenzen als farblose Nadeln.

Die Ausbeute beträgt 20 %, bezogen auf eingesetztes But-2-in-1,4-diol, wobei 60 Mol But-2-in-1,4-diol zu 20 Mol Hexamethylolbenzen pro Mol Nickel umgesetzt werden.

Fp.: 302 bis 305 °C.

Beispiel 3

In einem Gefäß mit Rückflußkühler werden zu einer Lösung von 0,37 g Bis-cyclooctadien-nickel(0) in 50 ml Tetrahydrofuran 0,76 g Tricyclohexylphosphin und eine Lösung von 10,00 g But-2-in-1,4-diol in 70 ml Tetrahydrofuran gegeben und eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Nach dem Filtrieren, Waschen mit Ethanol und Diethylether sowie Trocknen im Vakuum erhält man 2,7 g leicht gelblich gefärbte Nadeln, was einer Ausbeute von 27 % d. Th. entspricht, wobei pro Mol Nickel 21 Mol But-2-in-1,4-diol zu 7 Mol Hexamethylolbenzen umgesetzt werden.

Fp.: 300 bis 304 °C

Das Produkt wird aus siedendem Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, wobei farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 302 bis 305 °C erhalten werden.

Beispiel 4

In einem Gefäß mit Rückflußkühler werden zu einer Lösung von 0,51 g Bis-cyclooctadien-nickel(0) in 50 ml Tetrahydrofuran 0,60 g Triisopropylphosphin gegeben und mit einer Lösung von 10,00 g But-2-in-1,4-diol in 50 ml Tetrahydrofuran gemischt. Diese Lösung wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht, das gebildete Hexamethylolbenzen abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet.

Man erhält 3,2 g Hexamethylolbenzen, was einer Ausbeute von 32 %, bezogen auf eingesetztes But-2-in-1,4-diol, entspricht, wobei pro Mol Nickelverbindung 18 Mol But-2-in-1,4-diol zu 6 Mol Hexamethylolbenzen umgesetzt werden.

Fp.: 302 bis 304 °C.

Beispiel 5

In einem Gefäß mit Rückflußkühler werden zu einer Lösung von 0,51 g Bis-cyclooctadien-nickel(0) in 50 ml Tetrahydrofuran 0,65 g tert.-Butyl-di-isopropylphosphin gegeben und mit einer Lösung von 10,00 g But-2-in-1,4-diol in 50 ml Tetrahydrofuran gemischt. Diese Lösung wird eine Stunde unter

242543 5 7

Rückfluß zum Sieden erhitzt, das gebildete Hexamethylolbenzen abfiltriert, mit Ethanol und Diethylether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. Man erhält 2,3 g Hexamethylolbenzen als gelbliche Nadeln, was einer Ausbeute von 23 %, bezogen auf eingesetztes But-2-in-1,4-diol, entspricht, wobei pro Mol Nickelverbindung 15 Mol But-2-in-1,4-diol zu 5 Mol Hexamethylolbenzen umgesetzt werden.

Fp.: 302 bis 304 °C.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Hexamethylolbenzen durch komplexkatalysierte Cyclotrimerisierung von But-2-in-1,4-diol, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in Gegenwart von Nickel(0)-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der

X Tricyclohexylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triisopropylphosphin oder tert.-Butyl-diisopropylphosphin ist und

Y But-2-in-1,4-diol oder ein Olefin wie Ethylen, Styren und Cyclooctadien

bedeutet, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten But-2-in-1,4-diols, in inerten Lösungsmitteln unter vorzugsweise anaeroben Bedingungen bei Normaldruck im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator in reiner Form, als Lösung, die bei seiner Darstellung anfällt, oder als Mischung der verschiedenen Ausgangskomponenten eingesetzt wird.