

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2004 666

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 07 C 67/36

C 10 C 69/22

C 07 C 69/44

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 233 785 3  
(31) 80/21542

(22) 01.10.81  
(32) 03.10.80

(44) 04.05.83  
(33) FR

(71) siehe (73)  
(72) JENCK, JEAN; FR;  
(73) RHÔNE-POULENC INDUSTRIES; PARIS, FR  
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ESTERN MITTELS CARBONYLIERUNG VON MONOOLEFINISCHEN  
VERBINDUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern mittels Carbonylierung von monoolefinischen Verbindungen. Bei diesem Verfahren wird Kohlenmonoxid und ein Alkohol mit einer Verbindung, die eine einzige olefinische Doppelbindung enthält, in Gegenwart von Kobalt, einer tertiären Stickstoffbase und Ruthenium umgesetzt. Das Verfahren eignet sich vor allem zur Herstellung von linearen Estern.

- 1 - 233785 3

1Ao-55 121

Anm.: Rhône-Poulenc Ind.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Estern mittels Carbonylierung von monoolefinischen Verbindungen.

5

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern mittels Carbonylierung von monoolefinischen Verbindungen, d. h. durch Einwirkung von Kohlenmonoxid und Alkohol auf Verbindungen, die eine einzige olefinische Doppelbindung enthalten.

Die Erfindung betrifft insbesondere die Herstellung von Diestern ausgehend von Alkylpentenoaten. Ein besonderes Ziel der Erfindung ist die Synthese von Alkyl-adipinsäureestern mittels Carbonylierung von Alkyl-pent-3-en-säureestern.

20 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist aus "Bulletin of the Chemical Society of Japan", Bd. 46, 1973, S. 526 und 527 allgemein bekannt, daß man ein Gemisch erhält, das Alkyldiester und insbesondere ein Alkyladipat enthält, wenn man Kohlenmonoxid und einen Alkohol auf ein

Alkyl-pent-3-enoat unter erhöhtem Druck und erhöhte Temperatur in Gegenwart von Kobaltcarbonyl und einer heterocyclischen und aromatischen Stickstoffphase einwirken läßt. Jedoch hat sich diese 5 Arbeitsweise, die prinzipiell von Interesse ist, wegen der geringen Aktivität des eingesetzten Katalysatorsystems noch nicht in der industriellen Praxis durchgesetzt.

10 Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines in technischem Maßstabe durchführbaren Verfahrens zur Herstellung von Estern mittels Carbonylierung 15 von olefinischen Verbindungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß Ester mittels Carbonylierung von olefinischen Verbindungen mit erhöhte 20 Wirksamkeit hergestellt werden können, wenn man Kohlenmonoxid und einen Alkohol auf eine Verbindung, die eine einzige olefinische Bindung enthält, in Gegenwart von Kobalt, einer tertiären Stickstoff- 25 base und Ruthenium einwirken läßt.

Erfindungsgemäß läßt man daher Kohlenmonoxid und einen Alkohol R-OH auf eine Verbindung der allgemeinen Formel  $R^1CH = CHR^2$  einwirken, in der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit maximal 20 Kohlenstoffatomen stehen, die durch 30 1 oder 2 Chloratome oder Alkoxygruppen mit maximal 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

R<sup>1</sup> außerdem eine der Gruppen -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COOH,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COOR<sup>3</sup> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CN sein kann, wobei p  
eine ganze Zahl bis maximal 6 ist und auch 0 be-  
deuten kann und R<sup>3</sup> für eine Alkylgruppe mit maximal  
5 12 Kohlenstoffatomen oder für 1 oder 2 Methylen-  
gruppen steht, die außerdem einen Alkylsubstituenten  
mit maximal 4 Kohlenstoffatomen aufweisen können;  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können darüberhinaus zusammen eine einzige  
10 zweiseitige Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- bilden, die gegebenen-  
falls 1 oder 2 Alkylsubstituenten mit maximal 4  
Kohlenstoffatomen trägt, wobei q eine ganze Zahl  
von 3 bis 6 ist;  
R ist eine Alkylgruppe mit maximal 12 Kohlenstoff-  
atomen, gegebenenfalls substituiert mit ein oder  
15 zwei OH-Gruppen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis  
7 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis  
12 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe.

Die Ausgangsstoffe, die erfindungsgemäß carbonyliert  
20 werden können, sind somit Verbindungen, die eine  
einige innenständige oder endständige olefinische  
Bindung aufweisen. Diese Verbindungen enthalten  
vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatome.

25 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält  
man gesättigte Ester, d. h. Verbindungen, die  
einerseits eine Carboxylatgruppe (-COOR) und  
andererseits ein Wasserstoffatom mehr enthalten  
als die Ausgangsverbindung. Unter diesen Estern  
30 überwiegen die Verbindungen, deren Carboxylat-  
gruppe (-COOR) endständig an die Hauptkette der  
Ausgangsverbindung gebunden ist. In der nach-  
folgenden Beschreibung wird diese besondere Art  
von Verbindungen als "lineare Ester" bezeichnet.

Eine erste Kategorie von bevorzugt geeigneten Ausgangsverbindungen entspricht der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>CH = CHR<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder  
5 für eine Alkylgruppe mit maximal 10 Kohlenstoffatomen stehen oder zusammen eine einzige zweiseitige Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- bilden, wobei q die obige Bedeutung hat und diese Gruppe gegebenenfalls ein oder zwei Methylsubstituenten tragen kann. Beispiele für  
10 derartige Verbindungen sind Propylen, Buten-1, Buten-2, die Hexene, Octene sowie Dodecen-1.

Eine zweite Kategorie von Ausgangsverbindungen, die sich besonders gut eignen, sind Verbindungen der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>CH = CHR<sup>2</sup>, in der R<sup>1</sup> eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COOR<sup>3</sup> ist, wobei p und R<sup>3</sup> die obige Bedeutung haben, eine oder zwei Methylengruppen die einen Alkylsubstituenten mit maximal 4 Kohlenstoffatome tragen könne, und  
15 20 R<sup>2</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit maximal 4 Kohlenstoffatomen ist.

Unter den Verbindungen dieser Art sind die Alkypentenoate bzw. Alkylester von Pentensäuren von besonderer Bedeutung, weil man über sie zu Alkyladipaten, Zwischenprodukten für die Herstellung  
25 der Adipinsäure, gelangt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren muß ein Alkohol der allgemeinen Formel ROH eingesetzt werden, wobei R die oben gegebene Bedeutung hat.

Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare Alkohole sind: Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol, tert.-Butanol, n-Hexanol, Cyclohexanol, 2-Äthyl-1-hexanol, 1-Dodecanol, Äthylenglykol, 1,6-Hexandiol, Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol und Phenol.

Vorzugsweise wird mit einem Alkanol mit maximal 4 Kohlenstoffatomen gearbeitet; besonders gut eignen sich Methanol und Äthanol für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der 5 Alkohol und die monoolefinische Verbindung können in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch ein Alkoholüberschuß verwendet und zwar im Verhältnis von 1 bis 10 oder besser noch von 2 bis 5 Mol Alkohol je Mol 10 monoolefinische Verbindung.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von Kobalt ausgeführt. Jede beliebige Kobaltquelle, die mit Kohlenmonoxid im Reaktionsmedium zu Kobaltcarbonylkomplexen reagieren kann, kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Verwendung finden. 15

Typische Kobaltquellen sind: feinzerteiltes metallisches Kobalt, anorganische Kobaltsalze wie Kobaltnitrat oder Kobaltcarbonat, organische Kobaltsalze wie vor allem Kobaltcarboxylate bzw. carbonsaure Kobaltsalze. Infrage kommen weiterhin Kobaltcarbonyle oder Kobalthydrocarbonyle. Besonders gut eignet sich für das erfindungsgemäße 20 Verfahren Dikobaltoctacarbonyl. 25

Das Molverhältnis zwischen monoolefinischer Verbindung und Kobalt beträgt allgemein 10 bis 1 000 und wird vorteilhafterweise auf einen Wert von 30 20 bis 300 fixiert.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren muß ebenfalls eine tertiäre Stickstoffbase zugegen sein, deren  $pK_a$  3 bis 10 beträgt.

35 Erfindungsgemäß wird die Verwendung von stickstoffhaltigen Heterocyclen empfohlen, die 5 oder 6 Ketten-

glieder umfassen und einen oder zwei Substituenten ausgewählt unter Alkyl- oder Alkoxygruppen mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppe und Halogenatomen aufweisen können und gegebenenfalls

5 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten und im übrigen gegebenenfalls an einen Benzolring gebunden sein können mit der Maßgabe, daß die dem Stickstoff-Heteroatom benachbarten Ringatome weder substituiert sind noch gemeinsam zwei Ringen angehören.

10 Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind die stickstoffhaltigen Heterocyclen mit 6 Ringgliedern, einem  $pK_a$  von 4 bis 7, insbesondere Pyridin, 4-Pikolin, Isochinolin und 3,5-Lutidin.

15 Allgemein wird soviel tertiäre stickstoffhaltige Base eingesetzt, daß das Molverhältnis N/Co 1 bis 50 beträgt. Für eine gute Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird empfohlen, dieses 20 Molverhältnis auf 4 bis 25 einzustellen.

Eines der wesentlichen Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß dem Katalysatorsystem auf der Basis von Kobalt und einem tertiären Amin Ruthenium zugefügt ist. Dabei kommt es nicht darauf an, in welcher Form das Ruthenium eingesetzt ist. Besonders gut eignen sich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Triruthenium-dodecacarbonyl und ganz allgemein jede Rutheniumverbindung, die unter den Reaktionsbedingungen zur *in situ* Bildung von Rutheniumcarbylen führt. Als Beispiele hierfür seien metallisches Ruthenium in feinzerteilter Form, carbonsäure Rutheniumsalze, 30 insbesondere Rutheniumacetat, Rutheniumhalogenide 35

wie insbesondere Rutheniumtrichlorid und Ruthenium-acetylacetonat genannt.

Wieviel Ruthenium eingesetzt wird ist nicht kritisch.

- 5 Der Rutheniumgehalt des Reaktionsmittels, der einen günstigen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wird vor allem in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, die angestrebt wird, bestimmt oder festgelegt. Allgemein führt eine so geringe Menge wie
- 10 0,005 g-Atom Ruthenium je g-Atom Kobalt zu befriedigenden Ergebnissen. Es ist darüberhinaus nicht wünschenswert, mehr als 5 g-Atom Ruthenium je g-Atom Kobalt einzusetzen. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn das Atomverhältnis Ru/Co 0,01 bis 2,5 und
- 15 besser noch 0,1 bis etwa 1 beträgt.

Erfnungsgemäß wird also Kohlenmonoxid und ein Alkohol (ROH) mit einer monoolefinischen Verbindung in Gegenwart des oben definierten oder beschriebenen Katalysatorsystems umgesetzt. Die Umsetzung wird in flüssiger Phase bei einer Temperatur oberhalb 120 °C ausgeführt, ohne daß es zweckmäßig ist 200 °C zu überschreiten, unter einem Kohlenmonoxiddruck von mindestens 50 bar

25 und bis zu 1 000 bar. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur in der Größenordnung von 130 bis 180 °C gearbeitet und unter einem Kohlenmonoxiddruck in der Größenordnung von 100 bis 300 bar.

- 30 Selbstverständlich müssen umso strengere Bedingungen des Druckes und der Temperatur gewählt werden, je weniger reaktionsfreudig die Ausgangsverbindung ist; dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Doppelbindung zunehmend sterisch geschützt ist.

- Man kann unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel einsetzen. Lösungsmittel dieser Art sind beispielsweise aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Cyclohexan, Benzol und Toluol. Jedoch sind auch die Verfahrensprodukte oder die Alkohole, von denen ausgegangen wird, sehr geeignete Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel.
- 10 Man verwendet im wesentlichen reines Kohlenmonoxid, sowie es im Handel zur Verfügung steht. Vorhandene Begleitstoffe wie Kohlendioxid, Methan und Stickstoff sind nicht schädlich; vorhandene Spuren von Wasserstoff (weniger als 3 Vol.-%) neigen dazu, daß Katalysatorsystem zu stabilisieren.
- 20 Wie eingangs erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verfahren von besonderem Interesse für die Synthese von Diestern ausgehend von Alkylestern der Pentensäuren. Allgemein wird von einem Alkylester der Pent-3-en-säure ausgegangen, obwohl auch die Ester der Pent-2-en-säure und der Pent-4-en-säure und Gemische derartiger Alkylester eingesetzt werden können. Im Rahmen der Erfindung wird vorzugsweise als Mitreaktionspartner der Alkohol gewählt, der der Alkylgruppe des als Ausgangsmaterial eingesetzten Esters entspricht, wobei diese Alkylgruppe vorteilhafterweise maximal 4 Kohlenstoffatome aufweist. Gute Ergebnisse werden mit folgenden Reaktionspaaren erzielt: Methylpentenoat und Methanol, Äthylpentenoat und Äthanol.
- 35 Wird mit einer starken Kobaltkonzentration gearbeitet, d. h. mit einem Molverhältnis von Alkylpentenoat zu Kobalt im Bereich von 10 bis 50 etwa, so erweist es sich, um einen starken An-

teil an linearen Diester(adipat) zu erhalten, als vorteilhaft, das Atomverhältnis Ru/Co auf einen Wert von 0,01 bis 0,25 und das Molverhältnis N/Co auf einen Wert von etwa 3 bis 6 einzustellen.

5

Wird hingegen mit einer geringen Kobaltkonzentration gearbeitet, d. h. mit einem Molverhältnis von monoolefinischer Verbindung zu Kobalt im Bereich von 150 bis 350 etwa, so ist es vorteilhaft, um einen starken Anteil an Adipat zu erzielen, das Atomverhältnis Ru/Co auf einen Wert von 0,25 bis 1 etwa einzustellen und das Molverhältnis N/Co auf einen Wert im Bereich von etwa 8 bis 25 zu erhöhen.

10

Bei dieser Arbeitsweise, die eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt, ist es für den Reaktionsablauf von besonderem Vorteil, wenn maximal 1 % Wasserstoff, bezogen auf das Volumen des Kohlenmonoxids, vorhanden ist.

15

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

20

#### Ausführungsbeispiele

In den Beispielen werden folgende Regeln eingehalten und Abkürzungen verwendet:

25

In den entstandenen Produkten sind nicht die Verbindungen eingeschlossen, die sich aufgrund der Isomerisierung der Stellung der olefinischen Doppelbindung ergeben.

	=/Co	: Molverhältnis von monoolefinischer Verbindung (Ausgangsverbindung) zu Kobalt
5	TT (%)	: Anzahl Mole entstandener Produkte je 100 Mol aufgegebene Ausgangsverbindung
	RT (%)	: Anzahl Mole Ester je 100 Mol entstandener Produkte
10	S (%)	: Anzahl Mole linearer Ester je 100 Mol entstandener Ester, allgemein Linearitätsgrad genannt
	Ru(acac) <sub>3</sub>	: = Rutheniumacetylacetonat
	Ru(OAc) <sub>3</sub>	: = Rutheniumacetat
	T (°C)	: Temperatur in °C
15	t	: Versuchsdauer bei der angegebenen Temperatur, angegeben in Stunden
	A	: Aktivität, ausgedrückt in Mole entstandener Produkte je Stunde und je g-Atom Kobalt
20	X (%)	: Anzahl Mole Diester je 100 Mol entstandener Produkte
	Y (%)	: Anzahl Mole Alkyladipat je 100 Mol entstandener Produkte
	Z (%)	: Anzahl Mole Alkylpentanoat je 100 Mol entstandener Produkte.
25		

B e i s p i e l e 1 bis 6

- In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die im einzelnen eingehaltenen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse einer Reihe von Versuchen der Carbonylierung von 1-Hexen zusammengefaßt. Gearbeitet wurde dabei in folgender Weise:
- 30 In einen 125 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl, der mit Argon gespült worden war, wurden 1-Hexen,
- 35 In einen 125 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl, der mit Argon gespült worden war, wurden 1-Hexen,

Dikobaltoctacarbonyl, Trirutheniumdodecacarbonyl, Methanol und Isochinolin (wenn nicht anders angegeben) eingebracht. Der Autoklav wurde darauf mit einem Kohlenmonoxidstrom, der 0,7 Vol.-% Wasserstoff enthielt, gespült und unter einem Druck von 130 bar auf die in der Tabelle 1 angegebene Temperatur gebracht.

Nach 2-stündiger Reaktion bei dieser Temperatur wurde der Autoklav abgekühlt und entgast (entspannt). Das Reaktionsgemisch wurde dann gaschromatographisch analysiert.

Die ebenfalls in die Tabelle 1 aufgenommenen Vergleichsversuche a, b und c wurden ohne Ruthenium durchgeführt.

Beispiele 7 bis 12

- In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die im einzelnen eingehaltenen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse einer zweiten Versuchsreihe zusammengefaßt, die mit verschiedenen monoolefinischen Verbindungen entsprechend der vorstehend beschriebenen allgemeinen Arbeitsweise ausgeführt wurden. Das Kobalt wurde als Dikobaltoctacarbonyl eingesetzt, wenn nicht anders angegeben.
- Der in der Tabelle 2 angegebene Vergleichsversuch d wurde in Abwesenheit von Ruthenium ausgeführt.

TABELLEN 1 und 2:

233785 3

- 12 -

T a b e l l e 1

Bei- spiel bzw. Vergleichs- versuch	Hexen-1 (mmol)	Methanol (mmol)	Kobalt (mg-Atom)	=/Co	N/Co	Ru/Co	Temp.	TP	RT	S
				(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
a (x)	103	500	4,0	26	21	0	150	23	ND	32
1 (x)	100	500	"	25	22	0,5	"	61	"	81
2 (xx)	100	502	"	"	"	0,1	"	57	100	76
b	101	303	1,92	53	4,3	0	130	27	"	63
3	100	301	1,90	"	4,2	0,1	"	42	"	86
4	100	300	2,00	50	4,1	0,33	"	39	"	85
5	101	304	1,90	53	4,3	1,05	"	36	"	86
c	80	200	2,80	28	4,2	0	160	18	98,7	83
6	66	198	2,60	25	"	0,25	"	48	96,0	75

(x) Versuch ausgeführt mit Pyridin, unter 150 bar, während 1 h  
(xx) Versuch ausgeführt mit Äthanol und Pyridin, unter 150 bar, während 1 h  
ND: nicht bestimmt

- 13 -

T a b e l l e 2

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Substrat	Alkohol	Kobalt	Base	Ruthenium	=/Co	N/Co	Ru/Co	P	Temp.	TT	RP	S
	(mmol)	(mmol)	mg-Atom							(bar)	Zeit	(%)	(%)
d (x)	Hexen-3 83,3	Methanol 154	2	4-Pikolin	-	42	4,0	0	130	135°C	0	-	-
7 (x)	Hexen-3 101	Methanol 150	2	4-Pikolin	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	51	3,9	2,3	130	135°C	75	100	83
8	Tetra- decen-1 100	Methanol 501	0,96	3,5-Lutidin	Ru(acac) <sub>3</sub>	104	8,4	2	130	160°C	48	98,6	68
9	Cyclo- hexen 100	Athanol 298	1,98	Isochinolin	RuCl <sub>3</sub>	50,5	12,1	0,25	200	190°C	67	99,3	100
10	Dodecen-1 100	Athanol 499	4,0	Pyridin	RuCl <sub>3</sub>	25	22	0,50	150	150°C	23	100	80
11	Hexen-2 100	Athanol 498	4,0	Pyridin	Ru(acac) <sub>3</sub>	25	22	0,50	150	150°C	11	100	69
12 (xx)	Penten-3 Nitril 100	Methanol 148	2,04	4-Pikolin	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	49	4,0	0,15	130	160°C	44	78,3	78

(x) Versuch ausgeführt mit Kobaltcarbonat in 10 ml Toluol

(xx) Versuch ausgeführt in 10 ml Äthylpropionat

2337853

Beispiele 13 bis 16

In einen mit Argon gespülten 125 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl wurden 100 mmol Alkohol (wie in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben), 50 mmol des entsprechenden Alkyl-pent-3-enoats, 1 mmol Dikobaltoctacarbonyl, 8 mmol Isochinolin (Molverhältnis N/Co = 4) und einer Rutheniumverbindung, deren Beschaffenheit und Menge ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben ist, eingebracht.

- Der Autoklav wurde mit Kohlenmonoxid, das 0,7 Vol.-% Wasserstoff enthielt, gespült und dann unter einem Druck von 130 bar auf 160 °C erhitzt. Die nach 1-stündiger Reaktionszeit bei 160 °C erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt.
- Die Vergleichsversuche e und f wurden in Abwesenheit von Ruthenium ausgeführt.

TABELLE 3:

233785 3

- 15 -

Tabelle 3

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Alkohol	Verbin- dung	Menge mmol	Ruthenium	Ru/Co	A	X	Y	Z
				(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
e	Äthanol	-	0	0	5,6	93	73,5	7	
13	Äthanol	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	0,066	0,10	12	87,8	70,0	10,3	
f	Methanol	-	0	0	6,8	93,2	78,0	6,8	
14	Methanol	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	0,022	0,035	15,1	93,1	77,0	6,4	
15	Methanol	Ru(acac) <sub>3</sub>	0,2	0,10	15,8	92,0	76,7	7,5	
16	Methanol	Ru(OAc) <sub>3</sub>	0,4	0,10	14,5	90,7	75,7	8,2	

Diese Tabelle zeigt, daß durch Zusatz einer geringen Menge Ruthenium (Verbindung) die Reaktionsgeschwindigkeit vervielfacht werden kann, ohne daß in spürbarer Weise die Verteilung der erhaltenen Produkte verändert wird.

5

Beispiele 17 bis 24

Es wurde eine Reihe von Versuchen gemäß der bereits beschriebenen allgemeinen Verfahrensweise ausgeführt und Kohlenmonoxid enthalten 0,7 Vol.-% Wasserstoff auf eine Charge einwirkengelassen, die sich aus 100 mmol Methyl-pent-3-en-oat, 200 mmol Methanol, Dikobaltoctacarbonyl, Trirutheniumdodecacarbonyl und - wenn nicht anders angegeben - Isochinolin zusammensetzte. Die im einzelnen eingehaltenen Bedingungen sowie die nach 2-stündiger Reaktionszeit bei 160 °C unter einem Druck von 130 bar erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

10

15

20

Die in dieser Tabelle aufgeführten Vergleichsversuche g und h wurden ohne Ruthenium ausgeführt.

25

Beispiele 25 bis 40

Es wurde eine Reihe von Versuchen entsprechend der bereits beschriebenen allgemeinen Verfahrensweise ausgeführt und Kohlenmonoxid enthaltend 0,7 Vol.-% Wasserstoff mit einer Charge umgesetzt, die sich aus 100 mmol Methyl-pent-3-en-oat, 200 mmol Methanol, Dikobaltoctacarbonyl, Ruthenium in Form unterschiedlicher Verbindungen, wie in der nachfolgenden Tabelle 5 angegeben, und Isochinolin zusammensetzte. Die einzelnen Verbindungen sowie die nach 2-stündiger Reaktionszeit bei 160 °C unter einem Druck von 130 bar

30

35

- 17 - 233785 3

erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

5 Die Vergleichsversuche i, j und k dieser Tabelle wurden in Abwesenheit von Ruthenium ausgeführt.

Aus der Tabelle 5 ergibt sich einerseits, daß in  
10 Abwesenheit von Ruthenium die Erhöhung des Mol-  
verhältnisses N/Co zu einer deutlichen Verringerung  
der Reaktionsgeschwindigkeit führt und andererseits,  
daß durch Zusatz von Ruthenium eine erhöhte Re-  
aktionsgeschwindigkeit bei praktisch unverändertem  
Verhältnis der Diester zueinander erreicht wird und  
daß eine Zunahme des Molverhältnisses Ru/Co zu  
15 einer spürbaren Verringerung des Anteils an Adipat  
führt. Im letzteren Falle stellt man jedoch fest,  
daß eine Zunahme des Molverhältnisses N/Co es er-  
möglicht, einen höheren Anteil an Adipat mit be-  
friedigender Geschwindigkeit zu erhalten.

TABELLEN 4 und 5:

(x) Versuch ausgeführt mit Pyridin (anstelle von Isochinolin)

Tabelle 4

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (mmol)	Isochinolin (mmol)	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (mmol)	=/Co	N/Co	Ru/Co	A	X	Y	Z	(%)	(%)	(%)
9	0,77	6,0	0	65	3,9	0	6,7	93,8	79,7	5,5	-	-	-
17	0,74	6,3	0,05	67	4,3	0,1	19,2	90,6	74,6	8,3	-	-	-
18	0,79	6,9	0,13	63	4,4	0,25	18,2	92,1	75,4	6,8	-	-	-
19	0,78	6,1	0,37	64	3,9	0,70	21,3	86,5	67,0	12,1	-	-	-
20	0,76	6,6	0,50	66	4,3	1,00	22,6	86,2	66,7	12,1	-	-	-
h	0,68	11,0	0	74	8,1	0	5,1	93,6	80,5	5,8	-	-	-
21	0,75	12,1	0,50	67	8,1	1,00	18,8	86,6	69,3	12,6	-	-	-
22	0,73	17,5	0,50	69	12	1,03	13,1	85,3	68,3	13,8	-	-	-
23(x)	0,71	17,2	0,50	70	12	1,06	19,4	87,4	71,4	11,6	-	-	-
24(x)	0,72	28,8	0,12	69	20	0,25	11,1	92,0	77,5	7,4	-	-	-

- 19 - 233785 3

T a b e l l e 5

Beispiel Dzw. Vergleichs- versuch	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> mmol	Ruthenium Verbindung	=/Co	N/Co	Ru/Co	A	X	Y	Z
						(%)	(%)	(%)	(%)
1	0,20	"	245	4,8	0	8,45	90	69	7,5
j	0,225	"	227	8,1	0	8,40	91,8	75	6,6
k	0,205	"	237	20,3	0	1,7	90,5	71,5	9,5
25	0,205	Ru(acac) <sub>3</sub>	242	4,9	0,25	10,1	91,5	72,9	3,5
26	0,21	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	235	4,8	0,24	20,1	86,6	64,5	9,3
27	0,185	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	265	4,5	0,27	15,4	88,7	62,2	7,7
28	0,21	"	240	8,7	0,24	18,9	92,2	72,8	6,3
29	0,195	"	261	21,7	0,26	23,7	94,1	78,8	5,2
30	0,23	Ru(acac) <sub>3</sub>	213	4,3	0,86	17,1	88,2	64,8	3,2
31	0,225	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	221	4,5	0,90	21,9	86,4	57,7	10
32	0,21	"	238	5,7	0,96	23,2	89,6	63,3	7,8
33	0,205	"	238	9	0,97	28,6	90,5	67,5	7,4
34	0,21	"	236	12	0,95	31,3	91,7	72,6	7,1
35	0,21	"	240	19,4	0,96	33,3	91,8	75	7,2
36	0,195	"	258	42,5	1,04	12,9	89,3	71,7	9,1
37	0,22	"	228	4,1	2,5	24,2	87,5	54	8,8
38	0,195	"	253	20,9	2,6	32,7	86,4	65,7	12,5
39	0,215	"	224	40,0	2,4	14,7	88,1	65,9	8,1
40	0,21	Ru(acac) <sub>3</sub>	233	5,6	4,7	18,8	81,1	48,4	16,9

B e i s p i e l 41

In der eingangs beschriebenen Vorrichtung und gemäß der angegebenen allgemeinen Arbeitsweise wurde

- 5 wasserstofffreies Kohlenmonoxid mit einer Charge umgesetzt, die sich zusammensetzte aus:

- 100 mmol Methyl-pent-3-en-oat
- 200 mmol Methanol
- 10 - 2 mmol Dikobaltoctacarbonyl
- 24 mmol Isochinolin
- 0,33 mmol Trirutheniumdodecacarbonyl.

Nach 2-stündiger Reaktion bei 160 °C unter einem

- 15 Gesamtdruck von 80 bar wurden folgende Ergebnisse erzielt.

- A = 6,1
- X = 87,1 %
- 20 - Y = 73,4 %
- Z = 12 %

B e i s p i e l 42

- 25 In gleicher Weise wie zuvor ließ man Kohlenmonoxid, das etwa 0,35 Vol.-% Wasserstoff enthielt, auf eine Charge folgender Zusammensetzung einwirken:

- 100 mmol Methyl-pent-3-en-oat
- 30 - 500 mmol Methanol
- 1 mmol Dikobaltoctacarbonyl
- 8 mmol 4-Pikolin
- 0,22 mmol Trirutheniumdodecacarbonyl.

- 35 Nach 2-stündiger Umsetzung bei 140 °C unter einem Gesamtdruck von 250 bar wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- A = 10,3
- X = 95,5 %
- Y = 76,0 %
- Z = 3,5 %

5

B e i s p i e l 43

Es wurde wie allgemein beschrieben gearbeitet und Kohlenmonoxid, das etwa 0,35 Vol.-% Wasserstoff 10 enthielt, auf eine Charge folgender Zusammensetzung einwirkengelassen:

- 200 mmol Methyl-pent-3-en-oat
- 400 mmol Methanol
- 15 - 2 mmol Dikobaltoctacarbonyl
- 24 mmol Isochinolin
- 0,33 mmol Trirutheniumdodecacarbonyl.

Nach 2-stündiger Reaktion bei 180 °C unter einem 20 Gesamtdruck von 80 bar wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- A = 7,2
- X = 56,6 %
- Y = 39 %
- 25 - Z = 41 %

Vergleichsversuch 1

Beispiel 43 wurde in Abwesenheit von Ruthenium 30 wiederholt. Es wurde praktisch keinerlei Reaktion beobachtet.

B e i s p i e l e 44 und 45

35 In der bereits beschriebenen Vorrichtung und gemäß der bereits beschriebenen allgemeinen Arbeits-

weise wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt,  
bei denen man Kohlenmonoxid, das Spuren von Wasser-  
stoff wie in der folgenden Tabelle 6 angegeben,  
enthieilt, auf eine Charge einwirken ließ, die sich  
5 zusammensetzte aus 100 mmol Methyl-pent-3-en-oat,  
200 mmol Methanol, Dikobaltoctacarbonyl, Tri-  
rutheniumdodecacarbonyl und Isochinolin.

10 Die im einzelnen eingehaltenen Bedingungen und  
erzielten Ergebnisse nach 2-stündiger Reaktion  
bei 160 °C unter einem Gesamtdruck von 130 bar  
sind in der folgenden Tabelle 6 aufgeführt.

15 Die Vergleichsversuche m bis p wurden in Abwesen-  
heit von Ruthenium ausgeführt.

Zum Vergleich sind in der folgenden Tabelle auch  
die Beispiele 31 und 35 sowie der Vergleichsver-  
such k aufgeführt.

20 Die Tabelle zeigt, welche Bedeutung die Zugabe  
von Ruthenium zu einem Reaktionsmedium hat, in  
welchem Kobalt in relativ geringer Konzentration  
vorhanden ist, auch bei Abwesenheit von Wasser-  
25 stoff.

TABELLE 6:

T a b e l l e 6

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> mmol	Isochinolin (mmol)	H <sub>2</sub> (%)	= / Co (%)	N / Co (%)	Ru / Co (%)	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
m	0,22	1,80	227	0	4,1	0	ng	ND	ND	ND
"	"	"	"	"	"	1,0	19,2	93,9	72,5	6,1
44	"	8,80	"	"	20	0	ng	ND	ND	ND
n	"	"	"	"	"	1,0	10,0	90,6	69,6	9,0
45	"	1,90	278	0,7	5,2	0	8,4	89,3	68,3	3,4
p	0,18	1,98	221	"	4,5	0,9	21,9	86,4	57,5	10
31	0,22	1,98	240	"	19,4	0,96	33,3	91,8	75	7,2
35	0,21	8,15	237	"	20,3	0	1,7	90,5	71,5	9,5
k	0,21	8,5								

ng: vernachlässigbar

ND: nicht bestimmt

B e i s p i e l e 46 bis 48

Es wurde eine Reihe von Versuchen in der bereits allgemein beschriebenen Arbeitsweise ausgeführt  
5 und Kohlenmonoxid, das 0,8 Vol.-% Wasserstoff enthielt auf eine Charge einwirken gelassen, die 50 mmol Methyl-pent-3-en-oat, Methanol, Dikobalt-octacarbonyl, Rutheniumdodecarbonyl, Isochinolin und 10 ml Benzol enthielt. Die einzelnen Bedingungen  
10 und die nach 2-stündiger Reaktion bei 160 °C unter einem Druck von 130 bar erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengefaßt.

TABELLE 7:

233785 3

T a b e l l e 7

Beispiel bzw. Vergleids- versuch	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mmol	Methanol mmol	N/Co	Ru/Co	TIT			X			Y			Z		
					(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
46	0,93	98	4,2	0,21	65,0	93,3	79,9	5,5								
47	0,95	43	"	"	44,7	93,6	78,0	5,9								
48	2,04	100	3,9	0,10	51,6	94,2	79,6	5,8								

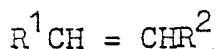
-26- 233785 3

1 Ao-55 121

Anm.: Rhône-Poulenc Ind.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Estern durch Umsetzung einer monoolefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und einem Alkohol, gekennzeichnet dadurch, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Kobalt, einer tertiären Stickstoffbase und Ruthenium ausführt.
- 5
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die monoolefinische Verbindung der allgemeinen Formel
- 10



entspricht, in der  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit maximal 20 Kohlenstoffatomen stehen, die durch 1 oder 2 Chloratome oder Alkoxygruppen mit maximal 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

15

daß  $R^1$  außerdem eine Gruppe  $-(\text{CH}_2)_p\text{-COOH}$ ,  
 $-(\text{CH}_2)_p\text{-COOR}^3$  oder  $-(\text{CH}_2)_p\text{-CN}$  sein kann, wobei p

20

- 27 - 233785 3

eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und auch 0 sein kann, R<sup>3</sup> eine Alkylgruppe mit maximal 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, ein oder zwei Methylengruppen, die darüberhinaus einen Alkylsubstituenten mit maximal 4 Kohlenstoffatomen tragen können, und daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- bedeuten können, die gegebenenfalls mit ein oder zwei Alkylsubstituenten mit maximal 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wobei q eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist.

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol der allgemeinen Formel ROH entspricht, in der R eine Alkylgruppe mit maximal 12 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch ein oder zwei OH-Gruppen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe ist.

20 4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die monoolefinische Verbindung 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

25 5. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die monoolefinische Verbindung der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>CH = CHR<sup>2</sup> entspricht, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit maximal 10 Kohlenstoffatomen stehen oder zusammen eine zweiwertige Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- bilden, wobei q die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat und wobei diese Gruppe gegebenenfalls ein oder zwei Methylsubstituenten tragen kann.

- 5 - 233785 3

6. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die monoolefinische Verbindung der allgemeinen Formel  $R^1CH = CHR^2*$ , in der  $R^1$  eine Gruppe  $-(CH_2)_p-COOR^3$  vertritt, wobei  $p$  und  $R^3$  die in Anspruch 2 gebene Bedeutung haben oder für ein oder zwei Methylengruppen steht, die einen Alkylsubstituenten mit maximal 4 Kohlenstoffatomen tragen können und  $R^2$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit maximal 4 Kohlenstoffatomen bedeutet. \* entspricht 10
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die monoolefinische Verbindung ein Alkylester einer Pentensäure ist. 15
8. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol ein Alkanol mit maximal 4 Kohlenstoffatomen ist. 20
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die stickstoffhaltige Base ausgewählt wird aus den stickstoffhaltigen Heterocyclen mit 5 oder 6 Ringatomen, die ein oder zwei Substituenten ausgewählt unter Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils maximal 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen und Halogenatomen tragen kann, gegebenenfalls 2 oder 3 Doppelbindungen aufweisen und gegebenenfalls mit einem Benzolkern kondensiert sein können mit der Maßgabe, daß die dem Stickstoffheteroatom benachbarten Ringatome weder substituiert sind noch zwei Ringen gemeinsam angehören und deren  $pK_a$  3 bis 10 beträgt. 25 30

10. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß die tertiäre Stickstoffbase ein stickstoffhaltiger Heterocyclus mit 6 Ringatomen und einem  $pK_a$ -Wert von 4 bis 7 ist.

11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis von monoolefinischer Verbindung zu Kobalt 10 bis 1 000, vorzugsweise 20 bis 300 10 beträgt.

12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis von Alkohol zu monoolefinischer Verbindung 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 beträgt.

13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis N/Co 1 bis 50 und vorzugsweise 4 bis 25 beträgt.

14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Atomverhältnis Ru/Co 0,005 bis 5 und vorzugsweise 0,01 bis 2,5 beträgt.

15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß das Atomverhältnis Ru/Co 0,10 bis 1 beträgt.

16. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung in flüssiger Phase bei einer Temperatur von 120 bis 200 °C unter einem Kohlenmonoxiddruck von 50 bis 1 000 bar ausgeführt wird.

- 17. Verfahren nach Punkt 16, g e k e n n -  
z e i c h n e t dadurch, daß die Umsetzung bei  
einer Temperatur von 130 bis 180 °C unter einem  
Kohlenmonoxiddruck von 100 bis 300 bar etwa aus-  
5 geführt wird.
- 18. Verfahren nach einem der Punkte 7 bis 17,  
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Mol-  
verhältnis von Alkylpentenoat zu Kobalt 10 bis 50  
10 etwa beträgt, das Atomverhältnis Ru/Co 0,01 bis  
0,25 und das Molverhältnis N/Co 3 bis 6 etwa aus-  
machzt.
- 19. Verfahren ] nach einem der Punkte 7 bis 17,  
15 g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Mol-  
verhältnis des Alkylpentenoats zu Kobalt 150 bis  
350 etwa ausmacht, das Atomverhältnis Ru/Co 0,25  
bis 1 etwa und das Molverhältnis N/Co 8 bis 25  
etwa beträgt.
- 20. Verfahren nach einem der vorangegangenen  
Punkte, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß  
das Kohlenmonoxid Wasserstoff, jedoch nicht mehr  
als 1 Vol.-% davon enthält.