

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2004 666

Int.Cl.³

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.

10

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.

15

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

25

Alkyl-pent-3-enoat unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart von Kobaltcarbonyl und einer heterocyclischen und aromatischen Stickstoffbase 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 erhöhter
 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 Stickstoffbase und Ruthenium einwirken läßt.
 25

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
 30 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,

- R^1 außerdem eine der Gruppen $-(CH_2)_p-COOH$,
 $-(CH_2)_p-COOR^3$ oder $-(CH_2)_p-CN$ sein kann, wobei p
eine ganze Zahl bis maximal 6 ist und auch 0 be-
deuten kann und R^3 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^1 und R^2 können darüberhinaus zusammen eine einzige
zweiwertige Gruppe $-(CH_2)_q-$ bilden, die gegebenen-
10 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.
- 20 Die Ausgangsstoffe, die erfindungsgemäß carbonyliert
werden können, sind somit Verbindungen, die eine
einzige 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 $R^1CH = CHR^2$, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder
 5 für eine Alkylgruppe mit maximal 10 Kohlenstoffatomen stehen oder zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe $-(CH_2)_q-$ 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
 15 allgemeinen Formel $R^1CH = CHR^2$, in der R^1 eine Gruppe $-(CH_2)_p-COOR^3$ ist, wobei p und R^3 die obige Bedeutung haben, eine oder zwei Methylengruppen die einen Alkylsubstituenten mit maximal 4 Kohlenstoffatome tragen könne, und
 20 R^2 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit maximal 4 Kohlenstoffatomen ist.

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

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

Beispiele für erfindungsgemäß brauchbare Alkohole sind: Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol,
 35 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 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 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.

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 Kobalhydrocarbonyle. Besonders gut eignet sich für das erfindungsgemäße Verfahren Dikobaltoctacarbonyl.

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

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

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 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 Heterocyklen 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 Molverhältnis auf 4 bis 25 einzustellen.

20

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 Rutheniumcarbonylen führt. Als Beispiele hierfür seien metallisches Ruthenium in feinzerteilter Form, carbonsäure Rutheniumsalze, insbesondere Rutheniumacetat, Rutheniumhalogenide

25

30

35

wie insbesondere Rutheniumtrichlorid und Rutheniumacetylacetonat 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.

- Erfindungsgemäß wird also Kohlenmonoxid und ein Alkohol (ROH) mit einer monoolefinischen Verbindung in Gegenwart des oben definierten oder be-
- 20 schriebenen 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,
5 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
15 Katalysatorsystem zu stabilisieren.

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
20 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
25 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
30 Reaktionspaaren erzielt: Methylpentenoat und Methanol, Äthylpentenoat und Äthanol.

Wird mit einer starken Kobaltkonzentration gearbeitet, d. h. mit einem Molverhältnis von
35 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

15

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.

20

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

25

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen werden folgende Regeln eingehalten und Abkürzungen verwendet:

30

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
	$\text{Ru}(\text{acac})_3$: = Rutheniumacetylacetonat
	$\text{Ru}(\text{OAc})_3$: = 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
25	Z (%)	: Anzahl Mole Alkylpentanoat je 100 Mol entstandener Produkte.

Beispiele 1 bis 6

30 In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die im einzelnen eingehaltenen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse einer Reihe von Versuchen der Carbonylierung vor in 1-Hexen zusammengefaßt. Gearbeitet wurde dabei in folgender Weise:

35 In einen 125 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl, der mit Argon gespült worden war, wurden 1-Hexen,

5 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.

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

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

B e i s p i e l e 7 bis 12

20 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
25 ausgeführt wurden. Das Kobalt wurde als Dikobaltoctacarbonyl eingesetzt, wenn nicht anders angegeben.

30 Der in der Tabelle 2 angegebene Vergleichsversuch d wurde in Abwesenheit von Ruthenium ausgeführt.

TABELLEN 1 und 2:

Tabelle 1

Bei- spiel bzw. Vergleichs- versuch	Hexen-1 (mmol)	Methanol (mmol)	Kobalt (mg-Atom)	=/Co	N/Co	Ru/Co	Temp. (°C)	TT (%)	RT (%)	S (%)
a (x)	103	500	4,0	26	21	0	150	23	ND	82
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	"	83
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

T a b e l l e 2

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Substrat (mmol)	Alkohol (mmol)	Kobalt mg-Atom	Base	Ruthenium = / Co	N/Co	Ru/Co	P (bar)	Temp. Zeit	TT (%)	R _T (%)	S (%)
d(x)	Hexen-3 83,3	Methanol 154	2	4-Pikolin	-	42	4,0	0	130	135°C 2 h	0	-
7(x)	Hexen-3 101	Methanol 150	2	4-Pikolin	Ru ₃ (CO) ₁₂	51	3,9	2,3	130	135°C 2 h	75	100 83
8	Tetra- decen-1 100	Methanol 501	0,96	3,5-Lutidin	Ru(acac) ₃	104	8,4	2	130	160°C 16 h	48	98,6 68
9	Cyclo- hexen 100	Äthanol 298	1,98	Isochinolin	RuCl ₃	50,5	12,1	0,25	200	190°C 2 h	67	99,3 100
10	Dodecen-1 100	Äthanol 499	4,0	Pyridin	RuCl ₃	25	22	0,50	150	150°C 1 h	23	100 80
11	Hexen-2 100	Äthanol 498	4,0	Pyridin	Ru(acac) ₃	25	22	0,50	150	150°C 1 h	11	100 69
12 (xx)	Penten-3 Nitril 100	Methanol 148	2,04	4-Pikolin	Ru ₃ (CO) ₁₂	49	4,0	0,15	130	160°C 4 h	44	78,3 78

(x) Versuch ausgeführt mit Kobaltcarbonat in 10 ml Toluol

(xx) Versuch ausgeführt in 10 ml Äthylpropionat

Beispiele 13 bis 16

In einen mit Argon gespülten 125 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl wurden 100 mmol Alkohol (wie in
5 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
10 nachfolgenden Tabelle 3 angegeben ist, eingebracht.

Der Autoklav wurde mit Kohlenmonoxid, das 0,7 Vol.-% Wasserstoff enthielt, gespült und dann unter einem
15 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.

20 Die Vergleichsversuche e und f wurden in Abwesenheit von Ruthenium ausgeführt.

TABELLE 3:

T a b e l l e 3

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Alkohol	Verbin- dung	Ruthenium Menge mmol	Ru/Co	A	X (%)	Y (%)	Z (%)
e	Äthanol	-	0	0	5,6	93	73,5	7
13	Äthanol	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	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	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,022	0,035	15,1	93,1	77,0	6,4
15	Methanol	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	0,2	0,10	15,8	92,0	76,7	7,5
16	Methanol	$\text{Ru}(\text{OAc})_3$	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.

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 eingetragenen 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.

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

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

erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

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

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

TABELLEN 4 und 5:

T a b e l l e 4

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Co ₂ (CO) ₈ (mmol)	Isochinolin (mmol)	Ru ₃ (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

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

Tabelle 5

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Co ₂ (CO) ₈ mmol	Ruthenium Verbindung	=/Co	N/Co	Ru/Co	A	X	Y	Z
							(%)	(%)	(%)
i	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) ₃	242	4,9	0,25	10,1	91,5	72,9	3,5
26	0,21	RuCl ₃ ·nH ₂ O	235	4,8	0,24	20,1	86,6	64,5	9,3
27	0,185	Ru ₃ (CO) ₁₂	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) ₃	213	4,3	0,86	17,1	88,2	64,8	3,2
31	0,225	Ru ₃ (CO) ₁₂	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) ₃	233	5,6	4,7	18,8	81,1	48,4	16,9

Beispiel 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 %

Beispiel 42

25 In gleicher Weise wie zuvor ließ man Kohlen-
monoxid, 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

Beispiel 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-2-ol
- 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.

Beispiele 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,
enthielt, auf eine Charge einwirken ließ, die sich
5 zusammensetzte aus 100 mmol Methyl-pent-3-en-ol,
200 mmol Methanol, Dikobaltoctacarbonyl, Tri-
rutheniumdodecacarbonyl und Isochinolin.

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

Die Vergleichsversuche m bis p wurden in Abwesen-
15 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:

Tabelle 6

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

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 einwirkengelassen, 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:

T a b e l l e 7

Beispiel bzw. Vergleichs- versuch	Co ₂ (CO) ₈ mmol	Methanol mmol	N/Co	Ru/Co	II (%)	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

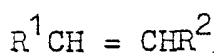
1Ao-55 121

Anm.: Rhône-Poulenc Ind.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von Estern durch
Umsetzung einer monoolefinischen Verbindung mit
Kohlenmonoxid und einem Alkohol, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß man die Umsetzung
5 in Gegenwart von Kobalt, einer tertiären Stick-
stoffbase und Ruthenium ausführt.

2. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß die monoolefinische
10 Verbindung der allgemeinen Formel



entspricht, in der R^1 und R^2 gleich oder ver-
15 schieden sind und jeweils für ein Wasserstoff-
atom oder eine Alkylgruppe mit maximal 20 Kohlen-
stoffatomen stehen, die durch 1 oder 2 Chloratome
oder Alkoxygruppen mit maximal 4 Kohlenstoffatomen
substituiert sein kann,
20 daß R^1 außerdem eine Gruppe $-(CH_2)_p-COOH$,
 $-(CH_2)_p-COOR^3$ oder $-(CH_2)_p-CN$ sein kann, wobei p

eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und auch 0 sein kann, R^3 eine Alkylgruppe mit maximal 12 Kohlenstoffatomen bedeutet, ein oder zwei Methylengruppen, die darüberhinaus einen Alkylsubstituenten mit maximal 4 Kohlenstoffatomen tragen könne, und daß R^1 und R^2 auch zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe $-(CH_2)_q-$ 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, g e k e n n z e i c h n e t 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.

4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß die monoolefinische Verbindung 3 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

5. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 4, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß die monoolefinische Verbindung der allgemeinen Formel $R^1CH = CHR^2$ entspricht, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit maximal 10 Kohlenstoffatomen stehen oder zusammen eine zweiwertige Gruppe $-(CH_2)_q-$ bilden, wobei q die in Anspruch 2 gegebene Bedeutung hat und wobei diese Gruppe gegebenenfalls ein oder zwei Methylsubstituenten tragen kann.

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 gegebene 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

7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die monoolefinische Verbindung ein Alkylester einer Pentensäure ist.

8. Verfahren nach einem der Punkte 3 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß der Alkohol ein Alkanol mit maximal 4 Kohlenstoffatomen ist.

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.

- 5

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

11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß das Molverhältnis von monoolefinischer Verbindung zu Kobalt 10 bis 1 000, vorzugsweise 20 bis 300 beträgt.
- 15

12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß das Molverhältnis von Alkohol zu monoolefinischer Verbindung 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 beträgt.
- 20

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

14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß das Atomverhältnis Ru/Co 0,005 bis 5 und vorzugsweise 0,01 bis 2,5 beträgt.
- 30

15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet durch, daß das Atomverhältnis Ru/Co 0,10 bis 1 beträgt.
- 35

16. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß die Umsetzung in flüssiger Phase bei einer Temperatur von 120 bis 200 °C unter einem Kohlenmonoxid-
druck 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-
geführt wird.
5
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
etwa beträgt, das Atomverhältnis Ru/Co 0,01 bis
0,25 und das Molverhältnis N/Co 3 bis 6 etwa aus-
macht.
10
19. 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 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.
15
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.
20