



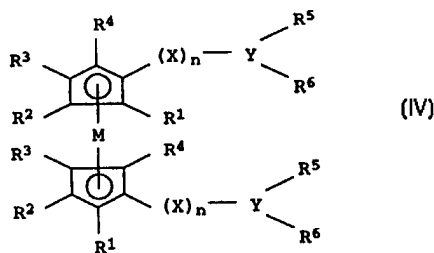
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 41/06, 41/32, 43/15	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/57915 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1998 (23.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03368 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1998 (05.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 25 872.7 18. Juni 1997 (18.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAHLHAUS, Jürgen [DE/DE]; Mühlweg 47, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BUTENYL ETHERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BUTENYLETHERN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing butenyl ethers of formula (I) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-OH}$ by reacting butadiene or hydrocarbon flows containing butadiene with alcohols of formula (II) ROH at a high temperature and high pressure in the presence of transition metal complexes containing



ligands or compounds of elements of group V of the periodic table of elements to form an isomeric mixtures consisting of butenyl ethers of formula (I) and butenyl ethers of formula (III) $\text{CH}_2\text{=CH-CH(OR)-CH}_3$ and by optionally isomerizing butenyl ethers of formula (III) into butenyl ethers of formula (I), wherein R stands for an alkyl or alkenyl group with 1 to 20 C atoms, an aryl group with 6 to 10 C atoms or an aralkyl group with 7 to 11 C atoms and the radicals R can be substituted by hydroxy or alkoxy groups, whereby a complex of a transition metals from group (VIII) of the periodic table of elements is used as a catalyst with ligands of formula (IV), wherein M stands for an iron, cobalt, nickel or ruthenium ion, X is a binding link in the form of an optionally substituted methylene or alkyl substituted silylene group, wherein n is 0 to 3, R^1 to R^4 mean independent from each other and also independent from each other in both cyclopentadiene radicals hydrogen or alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl radicals with up to 40 C atoms or can be part of an isocyclic or heterocyclic ring system, wherein both cyclopentadiene radicals can be bridged by the radicals R^1 to R^4 , Y means nitrogen, arsenic, antimony or phosphorous and the radicals R^5 and R^6 mean independently and also independently from each other in both molecules of the sandwich complex hydrogen or alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl groups with up to 24 C atoms.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Butenylethern der Formel (I) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-OH}$, durch Umsetzung von Butadien oder von Butadien enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen mit Alkoholen der Formel (II) ROH , bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen, die Liganden von Verbindungen von Elementen der Gruppe (V) des Periodensystems der Elemente enthalten, unter Bildung eines Isomerengemisches aus Butenylethern der Formel (I) und Butenylethern der Formel (III) $\text{CH}_2\text{=CH-CH(OR)-CH}_3$, und gegebenenfalls Isomerisierung der Butenylether der Formel (III) zu Butenylethern der Formel (I), wobei jeweils R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen oder eine Aralkylgruppe mit 7 bis 11 C-Atomen bedeuten und wobei die Reste R durch Hydroxy- oder Alkoxygruppen substituiert sein können, wobei man als Katalysator einen Komplex eines Übergangsmetalls der Gruppe (VIII) des Periodensystems der Elemente mit Liganden der Formel (IV) verwendet, in der M für ein Eisen-, Kobalt-, Nickel- oder Ruthenium-Atom steht, X ein Brückenglied in Form einer gegebenenfalls substituierten Methylen- oder einer alkylsubstituierten Silylen-Gruppe bedeutet, wobei n für die Werte 0 bis 3 steht, R^1 bis R^4 unabhängig voneinander, auch unabhängig voneinander in den beiden Cyclopentadienylresten, Wasserstoff oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste mit bis zu 40 C-Atomen bedeuten oder Teil eines isocyclischen oder heterocyclischen Ringsystems sein können, wobei ferner die beiden Cyclopentadienylreste über die jeweiligen Reste R^1 bis R^4 miteinander verbrückt sein können, Y Stickstoff, Arsen, Antimon oder Phosphor und die Reste R^5 und R^6 unabhängig voneinander, auch unabhängig voneinander in den beiden Molekülen des Sandwich-Komplexes, Wasserstoff oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste mit bis zu 24 C-Atomen bedeuten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Butenylethern

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butenylethern durch Addition von Alkoholen an Butadien in Gegenwart von Übergangsmetall-Komplekkatalysatoren mit Liganden, deren komplexbildende Zentren mit Atomen der V-Gruppe des Periodensystems der Elemente an einen Ferrocen-Cyclopentadienylrest gebunden sind.

Aus WO 95/19334 ist die Herstellung von Butenylethern als Zwischenprodukte für die Herstellung von n-Butyraldehyd oder n-Butanol in Gegenwart von Komplekkatalysatoren eingehend beschrieben. Das dort beschriebene Verfahren eröffnet einen neuen Weg zur Herstellung von n-Butyraldehyd und n-Butanol gegenüber der allgemein großtechnisch ausgeübten Synthese mittels Hydroformylierung von Propylen.

20

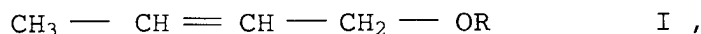
Das neue Verfahren stellt insbesondere dort eine wertvolle Alternative dar, wo billiges Butadien als Ausgangsmaterial zur Verfügung steht.

In WO 95/19334 sind bereits eine große Zahl von Komplekkatalysatoren beschrieben, die sich für die neue Herstellung der Butenylether eignen. Obgleich damit die technische Synthese in wirtschaftlich befriedigender Ausbeute gelingt, bestand die Aufgabe, weitere Verbesserungen, besonders in der Kombination der Merkmale:

30

- Aktivität und Selektivität des Katalysators bezüglich der Herstellung des gewünschten Butenylethers der Formel I

35

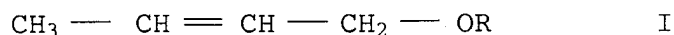


- geringer Anfall von telomeren Nebenprodukten und
- leichte Herstellbarkeit des Liganden des Komplekkatalysators vorzuschlagen.

40

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Butenethern der Formel I

45

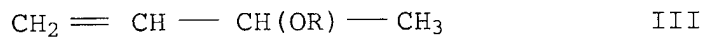


durch Umsetzung von Butadien oder von Butadien enthaltenden Kohlenwasserstoffströmen mit Alkoholen der Formel II



5

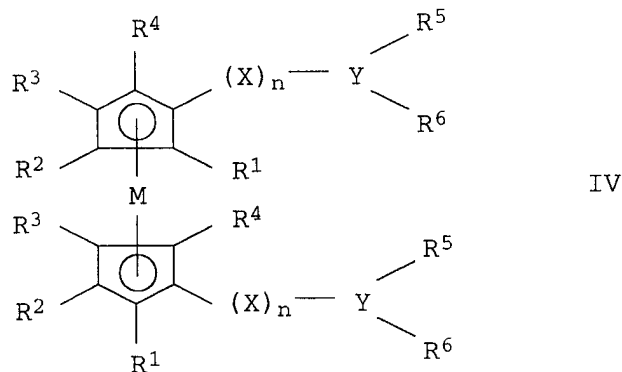
bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von homogen gelösten Übergangsmetallkomplexen, die Liganden von Verbindungen von Elementen der Gruppe V des Periodensystems der Elemente enthalten, unter Bildung eines Isomerengemisches aus Butenylethern der Formel I und Butenylethern der Formel III



und gegebenenfalls Isomerisierung der Butenylether der Formel III zu Butenylethern der Formel I, wobei jeweils R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen oder eine Aralkylgruppe mit 7 bis 11 C-Atomen bedeuten und wobei die Reste R durch Hydroxy- oder Alkoxygruppen substituiert sein können, bei dem als Katalysator ein Komplex eines Übergangsmetalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Liganden der Formel IV

25

30



verwendet wird, in der M für ein Eisen-, Kobalt-, Nickel- oder Ruthenium-Atom steht, X ein Brückenglied in Form einer gegebenenfalls substituierten Methylen- oder einer alkylsubstituierten Silylen-Gruppe bedeutet, wobei n für die Werte 0 bis 3 steht, R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander, auch unabhängig voneinander in den beiden Cyclopentadienylresten, Wasserstoff oder Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl- oder Aralkylreste mit bis zu 40, vorzugsweise Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4, C-Atomen bedeuten oder Teil eines isocyclischen oder heterocyclischen Ringsystems sein können, wobei ferner die beiden Cyclopentadienylreste über die jeweiligen Reste R¹ bis R⁴ miteinander verbrückt sein können, Y Stickstoff, Arsen, Antimon oder Phosphor und die Reste R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, auch unabhängig voneinander in den beiden Molekülen des Sandwich-Komplexes Wasserstoff oder Alkyl-, Cyclo-

alkyl-, Aryl- oder Aralkylreste mit bis zu 24, vorzugsweise 1 bis 10, C-Atomen bedeuten.

Als Übergangsmetalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente kommen vor allem Nickel und insbesondere Palladium in Betracht.

Die Komplexe können sowohl in situ im Reaktionsgemisch erzeugt oder präformiert der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Zur in situ-Erzeugung dieser Komplexe wird im allgemeinen so vorgegangen, daß man die Verbindungen der Übergangsmetalle, z.B. deren Halogenide, vorzugsweise deren Chloride, Bromide oder Iodide, die Nitrate, Cyanide oder Sulfate oder bevorzugt Komplexverbindungen dieser Metalle, wie Acetylacetonate, Carboxylate, Carbonylkomplexe oder Olefinkomplexe, wie Ethen oder Butadien-Komplexe, zusammen mit dem Liganden der Reaktionsmischung zuführt, worauf sich die Komplexe in der Reaktionsmischung bilden.

Dabei wird Palladium im allgemeinen in Form von Palladiumdichlorid, Palladium(dibenzonitril)dichlorid, Palladium(diacetonitril)dichlorid und bevorzugt als Palladiumdiacetat und Palladiumdi(acetylacetonat) eingesetzt.

Die Katalysatorbildung geschieht im übrigen in an sich bekannter Weise, wobei das Verhältnis Ligand zu Palladium im Bereich 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 und besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 gewählt wird.

Die Menge an Palladium bzw. der Palladium-haltigen Verbindung beträgt in der Regel 0,001 bis 5 % m/m, bevorzugt 0,01 bis 1 % m/m, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 % m/m eingesetztes 1,3-Butadien.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Liganden der Formel IV enthalten als Zentralatom des Sandwichkomplexes vor allem Eisen. Die Substituenten R^1 und R^4 sind bevorzugt Wasserstoff, der Wert von n ist bevorzugt 0 und Y ist bevorzugt Phosphor. Die Reste R^5 und R^6 sind insbesondere niedermolekulare Alkylreste, Cyclohexylreste und Phenylreste. Demgemäß kommen im einzelnen die folgenden Liganden in Betracht: 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-iso-propylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(diethylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(dipropylphosphino)ferrocen, 1-(Di-iso-Propylphosphino)-1'-(dipropylphosphino)ferrocen, 1-(Di-iso-Propylphosphino)-1'-(dicyclohexylphosphino)ferrocen und 1,1'.Bis(dicyclohexylphosphino)ferrocen.

Die Herstellung der Liganden der Formel IV ist entweder aus der Literatur bekannt oder geschieht in analoger Weise entsprechend den Angaben von J.J. Bishop et al. in J. Organometal Chem. 27 (1971) 241-249 und Ian R. Butler et al. in Synth. React. Inorg. 5 Met.-Org. Chem. 15 (1) 109-116 (1985).

Als Alkohole ROH kommen im Prinzip beliebige Alkohole in Betracht, je nachdem welche Butenylether hergestellt werden sollen. Falls jedoch das Ziel die Herstellung von n-Butyraldehyd oder n-Butanol ist, werden zweckmäßig niedrigmolekulare Alkohole und insbesondere n-Butanol verwendet.

Die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Komplexe katalysierte Addition und die Isomerisierung erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie sie in WO 95/9334 beschrieben sind. Demgemäß wird im allgemeinen bei der Addition des Alkohols ROH an 1,3-Butadien ein Molverhältnis 1,3-Butadien/Palladium von 100:1 bis 100000:1, vorzugsweise von 200:1 bis 2000:1 und besonders bevorzugt von 400:1 bis 1000:1 eingestellt, wobei dieses Molverhältnis im Falle der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens auf die stationäre 1,3-Butadien-Konzentration in der flüssigen Reaktionsmischung bezogen ist.

Das Molverhältnis Alkohol ROH/1,3-Butadien kann bei dieser Verfahrensausgestaltung in weiten Grenzen gewählt werden und ist in der Regel nicht kritisch. Beispielsweise kann der an 1,3-Butadien zu addierende Alkohol außer als Reagenz auch als Lösungsmittel für den Komplexkatalysator fungieren. Im allgemeinen wird deshalb ein Alkohol/1,3-Butadien-Molverhältnis von 1:1 bis 10:1, vorzugsweise von 1:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt von 1:1 bis 3:1 angewandt, wobei sich diese Angaben im Falle der kontinuierlichen Ausgestaltung des Verfahrens auf die stationäre 1,3-Butadien-Konzentration in der flüssigen Reaktionsmischung beziehen.

35

Die Addition des Alkohols ROH an 1,3-Butadien wird in der Regel in flüssiger Phase durchgeführt. Im allgemeinen wird der Katalysator gelöst im flüssigen Reaktionsmedium vorgelegt und 1,4-Butadien in flüssiger oder gasförmiger Form, zusammen mit dem Alkohol in die Reaktionsmischung eingeleitet. Als Reaktionsmedium kann der an 1,3-Butadien zu addierende Alkohol oder ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel, vorzugsweise ein hochsiedendes Lösungsmittel, dienen. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Kondensationsprodukte, die im Zuge der Umsetzung entstehen können, wie Alkoxyoctadiene, Alkoxydodecatriene, ferner Ether, wie Dibutylether, Dioctylether, Diethylenglykoldibutylether, niedermolekulare Polyethylenglykolether sowie

45

Sulfone, wie Sulfolan, ferner Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Decan, Benzol, Toluol oder C₁₀-C₂₀-Kohlenwasserstoffgemische.

Bei der diskontinuierlichen Ausgestaltung des Verfahrens wird die
5 Umsetzung im allgemeinen in einem Rührautoklaven durchgeführt.
Die dabei gebildeten Addukte der Formeln I und III werden an-
schließend zweckmäßigerweise aus der Reaktionsmischung
destillativ abgetrennt, wobei der das Palladium oder Nickel, ent-
haltende Homogenkatalysator im Sumpf der Destillation, gelöst im
10 hochsiedenden Lösungsmittel, zurückbleibt. Der so im Destillati-
onssumpf verbliebene Katalysator kann für weitere Umsetzungen
wiederverwendet werden.

Bei der kontinuierlichen Ausgestaltung des Verfahrens wird das
15 1,3-Butadien vorzugsweise in flüssiger Form unter Druck in die
den Alkohol ROH und den homogen gelösten Übergangsmetallelement-
komplex-Katalysator sowie gegebenenfalls ein hochsiedendes
Lösungsmittel enthaltende Reaktionsmischung eingespeist. Die Um-
setzung wird vorteilhaft in einem Rohrreaktor oder vorzugsweise
20 in einer Reaktorkaskade durchgeführt. Nicht umgesetztes
1,3-Butadien wird dabei vorteilhaft im Kreis geführt. Der Alkohol
ROH wird vorteilhaft entsprechend seinem Verbrauch bei der Umset-
zung der Reaktionsmischung kontinuierlich zudosiert.

25 Nach einer weiteren kontinuierlichen Ausgestaltung des
erfindungsgemäßen Verfahrens kann das 1,3-Butadien gasförmig
durch das den Katalysator enthaltende flüssige Reaktionsmedium
geleitet werden, wobei nicht umgesetztes 1,3-Butadien dazu
verwendet wird, die bei der Umsetzung mit dem Alkohol gebildeten,
30 relativ leichtflüchtigen Addukte der Formeln I und III aus der
Reaktionsmischung zu strippen. Der Alkohol ROH kann dabei, ent-
sprechend seinem Verbrauch bei der Umsetzung, der Reaktionsmi-
schung kontinuierlich zudosiert werden.

35 Die Addition des Alkohols ROH an 1,3-Butadien in Gegenwart der
erfindungsgemäß zu verwendenden Komplexe wird im allgemeinen bei
einer Temperatur von 20 bis 180°C, vorzugsweise von 50 bis 150°C
und besonders bevorzugt von 50 bis 120°C und bei einem Druck von 1
bis 50 bar, vorzugsweise 2 bis 10 bar und besonders bevorzugt
40 unter Eigendruck durchgeführt.

Anstelle von reinem 1,3-Butadien können auch bevorzugt 1,3-Buta-
dien-haltige Kohlenwasserstoffströme als Rohstoff eingesetzt wer-
den. Derartige Kohlenwasserstoffströme fallen beispielsweise als
45 sogenannter C₄-Schnitt in Steamcrackern an. Zweckmäßigerweise wer-
den diese Kohlenwasserstoffströme vor ihrem Einsatz von gegebe-
nenfalls darin enthaltenen acetylenischen oder allenischen Koh-

lenwasserstoffen, durch partielle Hydrierung (Weissermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988) befreit. Die 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffströme können sodann in analoger Weise wie reines
5 1,3-Butadien als Edukt verwendet werden. Zweckmäßigerweise werden die in diesen Kohlenwasserstoffströmen enthaltenen gesättigten oder monoolefinischen Kohlenwasserstoffe, die bei der Umsetzung nicht reagiert haben, aus dem Reaktionsaustrag entfernt, beispielsweise mittels eines Gas-Flüssigkeit-Abscheiders. Die bei
10 der Umsetzung dieser Kohlenwasserstoffströme erhaltenen Addukte der Formeln I und III können auf die gleiche Weise weiterverarbeitet werden, wie die mit reinem 1,3-Butadien erzeugten Addukte I und III.

15 Das im Falle der Herstellung von n-Butyraldehyd und/oder n-Butanol benötigte Addukt ist das 1-Alkoxybuten-2 der Formel I, das von seinem im Reaktionsaustrag enthaltenen Isomeren 3-Alkoxybuten-1 der Formel III abgetrennt werden kann. Da die Addukte I und III bei der Addition des Alkohols ROH an 1,3-Butadien in ver-
20 gleichbaren Mengen gebildet werden, wäre das erfindungsgemäßen Verfahren großtechnisch nicht wirtschaftlich, wenn es nicht gelänge, das 3-Alkoxybuten-1 III in wirtschaftlicher Weise in das gewünschte 1-Alkoxybuten-2 I umzuwandeln.

25 Zu diesem Zweck wird das Addukt III zunächst aus dem im Reaktionsaustrag enthaltenen, isomeren Addukt I abgetrennt. Dies kann vorteilhaft so geschehen, daß der Reaktionsaustrag nach vorheriger Abtrennung nicht umgesetzten 1,3-Butadiens, z.B. in einem Gas-Flüssigkeit-Abscheider in eine Destillationsapparatur gelei-
30 tet und darin durch fraktionierte Destillation abgetrennt wird.

Bei dieser fraktionierten Destillation können auch die im Reaktionsaustrag gegebenenfalls enthaltenen Nebenprodukte, 1,3-Butadien-Dimere und -Trimere sowie deren Addukte mit dem Alkohol ROH
35 und gegebenenfalls mehrfach alkoxylierte Nebenprodukte vom Addukt I abgetrennt werden.

Die destillative Abtrennung des leichter flüchtigen Addukts III vom Addukt I gelingt auf einfache Weise z.B. in herkömmlichen De-
40 stillationskolonnen. Das vom gewünschten Addukt abgetrennte Addukt III kann dann, ebenso wie das nicht umgesetzte 1,3-Butadien in die Umsetzung zurückgeführt werden. Die Rückführung des Addukts III bewirkt die Isomerisierung des Addukts III zum Addukt I und führt letztendlich zur Unterdrückung der Neubil-
45 dung des unerwünschten Addukts III, so daß bei Anwendung dieser Kreislauffahrweise in der Gesamtbilanz dieses Kreisprozesses

praktisch nur das erwünschte Addukt I, nicht jedoch dessen unerwünschtes Isomer III gebildet wird.

Die Isomerisierung des Addukts III kann statt durch dessen Rückführung auch in einer separaten Isomerisierungsstufe bewerkstelligt werden, indem man das vom Addukt I abgetrennte Addukt III z.B. durch einen mit einem Komplex-Katalysator beschichteten Reaktor leitet, den Austrag dieses Reaktors, der aus dem darin gebildeten Isomerisierungsgemisch aus Addukt III und Addukt I besteht, 10 beispielsweise destillativ in Addukt I und Addukt III auftrennt, das neu gebildete Addukt I gegebenenfalls weiterverarbeitet und das Addukt III wieder in den Isomerisierungsreaktor zurückführt.

Die Isomerisierung des Addukts III zu Addukt I im Isomerisierungsreaktor kann in An- oder Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgen. Vorzugsweise wird bei dieser Umsetzung ohne Lösungsmittel gearbeitet. Wird die Isomerisierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, werden im allgemeinen hochsiedende Lösungsmittel wie Ether, beispielsweise Di- oder Triethylen- 20 glykoldimethylether, Di- oder Triethylenglykoldibutylether, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid oder Sulfone, wie Sulfolan, hochsiedende aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe oder halogenierte aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, z.B. Dichlorbenzol, eingesetzt. Die Verwendung niedrig siedender 25 Lösungsmittel ist ebenfalls möglich, erfordert in der Regel aber einen erhöhten Aufwand bei der destillativen Auftrennung des Auftrags aus dem Isomerisierungsreaktor in die Addukte I und III.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Butenylethern wird durch 30 folgende Beispiele erläutert.

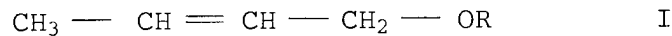
Beispiel

Ein 150 ml Glasdruckgefäß wurde mit 0,068 g (0,223 mmol) 35 Palladiumacetylacetonat, 0,372 g (0,889 mmol) 1,1'-Bis(di-isopropylphosphino)ferrocen (hergestellt gemäß J.J. Bishop et. al., J. Organomet. Chem. 27 (1971), 241-249), 29,53 g (0,398 mol) Butanol und 17,80 g eines C₁₀-C₁₃-Kohlenwasserstoffgemisches unter Schutzgasatmosphäre befüllt. Anschließend wurden 7,92 g 40 (0,146 mol) 1,3-Butadien aufgepreßt und die Mischung auf 80°C erhitzt. Der Druck betrug 1,5 bar. Nach einer Reaktionszeit von 10 h wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung gaschromatographisch analysiert (GC-Gew.-%). Bei einem Butadienumsatz von 56 % betrug die Selektivität zu 1-Butoxybut-2-en 45 32,5 % und zu 3-Butoxybut-1-en 66,2 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Butenylethern der Formel I

5



durch Umsetzung von Butadien oder von Butadien enthaltenden-Kohlenwasserstoffströmen mit Alkoholen der Formel II

10



bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen, die Liganden von Verbindungen von Elementen der Gruppe V des Periodensystems der Elemente enthalten, unter Bildung eines Isomerengemisches aus Butenylethern der Formel I und Butenylethern der Formel III

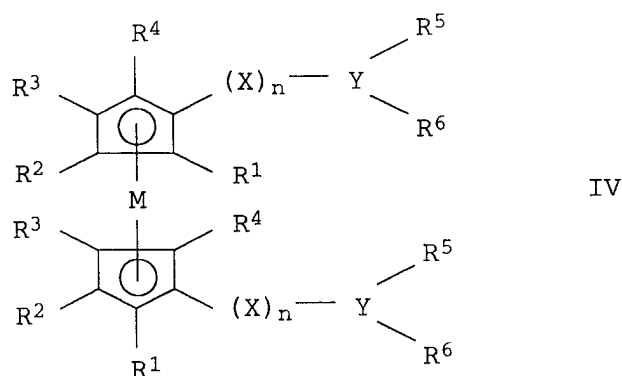
15



20

und gegebenenfalls Isomerisierung der Butenylether der Formel III zu Butenylethern der Formel I, wobei jeweils R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen oder eine Aralkylgruppe mit 7 bis 11 C-Atomen bedeuten und wobei die Reste R durch Hydroxy- oder Alkoxygruppen substituiert sein können, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator einen Komplex eines Übergangsmetalls der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente mit Liganden der Formel IV

30



35

40

verwendet, in der M für ein Eisen-, Kobalt-, Nickel- oder Ruthenium-Atom steht, X ein Brückenglied in Form einer gegebenenfalls substituierten Methylen- oder einer alkyl-substituierten Silylen-Gruppe bedeutet, wobei n für die Werte 0 bis 3 steht, R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander, auch unabhängig voneinander in den beiden Cyclopentadienylresten, Wasser-

45

stoff oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste mit bis zu 40 C-Atomen bedeuten oder Teil eines isocyclischen oder heterocyclischen Ringsystems sein können, wobei ferner die beiden Cyclopentadienylreste über die jeweiligen Reste R¹ bis R⁴ miteinander verbrückt sein können, Y Stickstoff, Arsen, Antimon oder Phosphor und die Reste R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, auch unabhängig voneinander in den beiden Molekülen des Sandwich-Komplexes, Wasserstoff oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylreste mit bis zu 24 C-Atomen bedeuten.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente Palladium oder Nickel verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der durch Umsetzung einer Palladiumverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palladiumdiacetat, Palladiumdi(acetylacetonat), Palladiumdichlorid, Palladium(dibenzonitril)dichlorid und Palladium(diacetonitril)dichlorid mit einem Liganden der Formel IV präformiert oder in situ erhältlich ist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator mit Liganden der Formel IV verwendet, in der M ein Eisenatom und Y Phosphor bedeuten.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator mit Liganden der Formel IV verwendet, in der die Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff bedeuten.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator mit Liganden der Formel IV verwendet, in der n den Wert 0 und R⁵ und R⁶ Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste mit bis zu 8 C-Atomen bedeuten.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator der Formel IV verwendet, in der die Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff, n den Wert 0, Y Phosphor und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander niedermolekulare Alkylreste, Cyclohexylreste oder Phenylreste bedeuten.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren mit Liganden der Formel IV verwendet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(di-iso-propylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(diethylphosphino)ferrocen, 1,1'-Bis(dipropylphos-

phino)ferrocen, 1-(di-iso-Propylphosphino)-1'-(dipropylphosphino)ferrocen, 1-(Di-iso-Propylphosphino)-1'-(dicyclohexylphosphino)ferrocen und 1,1'-Bis-(dicyclohexylphosphino)-ferrocen.

5

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Isomerisierung des Enolethers der Formel III zu den Enol-ethern der Formel I in Gegenwart eines Katalysators durchführt, wie er für die Addition der Alkohole ROH an Butadien verwendet wird.

10

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohole der Formel II niedermolekulare lineare aliphatische Alkohole verwendet.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03368

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C41/06 C07C41/32 C07C43/15				
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 6 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)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	W0 95 19334 A (BASF) 20 July 1995 cited in the application siehe die Patentansprüche; Seite 10, Zeile 25 - Seite 14, Zeile 10; Seite 16, Zeile 1 - Seite 17, Zeile 37; Beispiel 9 -----	1-10		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">13 October 1998</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22/10/1998</div>		
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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Wright, M</div>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 98/03368

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9519334 A	20-07-1995	DE 4400837 A	20-07-1995
		CA 2180982 A	20-07-1995
		CN 1138849 A	25-12-1996
		EP 0739332 A	30-10-1996
		JP 9508109 T	19-08-1997
		US 5705707 A	06-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen

PCT/EP 98/03368

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C41/06 C07C41/32 C07C43/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 19334 A (BASF) 20. Juli 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe die Patentansprüche; Seite 10, Zeile 25 - Seite 14, Zeile 10; Seite 16, Zeile 1 - Seite 17, Zeile 37; Beispiel 9 -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

13. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/1998

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

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen
PCT/EP 98/03368

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9519334 A	20-07-1995	DE 4400837 A	20-07-1995
		CA 2180982 A	20-07-1995
		CN 1138849 A	25-12-1996
		EP 0739332 A	30-10-1996
		JP 9508109 T	19-08-1997
		US 5705707 A	06-01-1998
