



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **211 549**

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 43/188
C 07 C 41/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2450 106 (22) 18.11.82 (44) 18.07.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"; LEUNA, DD
(72) MOLL, KARL-KLAUS, DR. DIPL.-CHEM.; BEGER, INGE, DIPL.-CHEM.; JAUCH, RUTH;
RUERUP, CARL-ERNST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
STEINBRECHER, MARTIN, DR. DIPL.-CHEM.; VOIGT, HILTRUD, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) ANLAGERUNG VON MONOALKOHOLEN AN VERBINDUNGEN MIT BICYCLO-[2.2.1]-HEPTEN-(2)-STRUKTUR

(57) Verfahren zur Anlagerung von Monoalkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur in Gegenwart saurer Katalysatoren bei 320–400 K. Ziel der Erfindung ist die Verminderung von Nebenreaktionen und die Verbesserung der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte. Dies wird erreicht, indem man die Monoalkohole in Gegenwart stark saurer Kationenaustauscher an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur anlagert.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 2. 11. 1982

LP 8295

Titel der Erfindung

Anlagerung von Monoalkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-
/2.2.1/-hepten-(2)-Struktur

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Anlagerung von Monoalkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-/2.2.1/-hepten-(2)-Struktur.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Anlagerung von Alkoholen an olefinische Doppelbindungen mit Hilfe starker Säuren, wie konzentrierter Schwefelsäure, ist bekannt; bei der Anlagerung an cyclische Olefine mit Bicyclo-/2.2.1/-hepten-(2)-Struktur bilden sich leicht Monoether. Die mit Hilfe von Schwefelsäure arbeitenden Verfahren besitzen aber schwerwiegende Nachteile: es treten Nebenreaktionen auf, die Produktgewinnung aus einem sauren Zweiphasensystem ist aufwendig, Korrosionsprobleme sind zu lösen und bei der Abwasserbehandlung sind Schwierigkeiten zu bewältigen.

Es ist weiterhin beschrieben, Alkohole in Gegenwart fester Katalysatoren wie z.B. aktivierter Bleicherden bei Temperaturen von 333 bis 403 K an Dicyclopentadien /DE-AS 1278431/ oder allgemein an Verbindungen mit Bicyclo-/2.2.1/-hepten-(2)

-System /DE-AS 1291741/ anzulagern. Diese Katalysatoren verlieren schnell ihre katalytische Wirksamkeit. Es wird in der Literatur ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei der Anlagerung von Alkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur saure Kationenaustauscher als Katalysatoren an Stelle von konzentrierter Schwefelsäure nicht katalytisch wirksam sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstiges Verfahren zur Anlagerung von Monoalkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand deshalb die Aufgabe ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, bei hohem Umsatz und Ausbeuten Monoalkohole an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur so anzulagern, daß keine Nebenreaktionen in größerem Umfang eintreten und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte auf einfachste Weise durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Anlagerung von Monoalkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur in Gegenwart saurer Katalysatoren bei 320-400 K erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Anlagerung der Monoalkohole zu Monoethern durch heterogene Katalyse in Gegenwart stark saurer Kationenaustauscher erfolgt, wobei der Alkohol mit einem Überschuß von 2 bis 20:1 Molen gegenüber der Verbindung mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur in die Reaktion eingesetzt wird.

Als Kationenaustauscher wird vorzugsweise ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Kanalstruktur angewandt, das als aktive Gruppen Sulfonsäuregruppen in der H^+ -Form mit einer Gesamtgewichtskapazität von mehr als 4,4 m val/g aufweist.

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß der Kationenaustauscher in Mengen von 3 bis 20 %, bezogen

auf die gesamte Reaktionsmischung verwendet wird. Die Mischung des Monoalkohols mit einer Verbindung mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-2-Struktur wird in Gegenwart des Kationenaustauschers bei 320 K bis 300 K über einen Zeitraum von mindestens 5 Stunden in der Reaktionszone gehalten, wobei die Reaktion diskontinuierlich im Rührverfahren oder kontinuierlich im Reaktionsrohr durchgeführt werden kann.

Beispiele

1. In einem 2-Liter-Dreihalskolben, versehen mit einem Intensivkühler, Rührer und Tropftrichter wurden 640 g Methanol (20 Mole), 396 g Tricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decadien-(3,8) (3 Mole) und 150 g Wofatit OK 80 vorgelegt. Die Mischung wurde unter gutem Rühren 20 Stunden am Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlung wurde die Zusammensetzung der Reaktionsmischung kapillargaschromatographisch analysiert. Die Mischung enthielt an Reaktionsprodukten (außer Methanol):

6,9 % unumgesetztes Tricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decadien-(3,8)
87,2 % 8 (9)-Methoxytricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decene-(3)
(3 Komponenten und als Nebenprodukte
5,0 % 8 (9)-Hydroxytricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decene (3).

Die Reaktionsmischung wurde nach Abtrennen des Ionenaustauschers destillativ aufgearbeitet.

Nach Abtreiben des Methanols über eine mit Raschigringen gefüllte 30 cm-Kolonne wurden im Bereich von 343 bis 375 K bei 2 mm Druck 304 g Destillat erhalten.

Bei einer erneuten Destillation dieser Fraktion wurden bei 350 bis 355 K unter 3 mm Druck 273 g Destillat erhalten, entsprechend 54 % Ausbeute. Das Destillat erhielt 97,64 % 8 (9)-Methoxytricyclo-[5.2.1.0^{2.6}]-decene-(3); $n_D^{25} = 1,4949$, $d_4^{20} = 1,009$.

2. Auf analoge Weise wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden je 15 Mole Ethanol, Isopropanol und Allylalkohol mit einem Mol Tricyclo- $\text{[5.2.1.0}^{2.6}\text{]7-decadien-(3,8)}$ umgesetzt. Es werden die aus untenstehender Tabelle zu ersiehenden Ergebnisse erzielt:

Tricyclo- $\text{[5.2.1.0}^{2.6}\text{]7-decen-(3)}$	Destillationsversuch °C/mm	n_D^{25}	d_4^{20}	Reinheit in %	Ausbeute g %	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-}$	87.91/4	1,4931	1,002	85	170	32
$\text{CH}_3\text{CH(CH}_3\text{)-O-}$	105-108/10	1,4824	0,976	83	96	25
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O}$	108-110/10	1,4870		89	194	52

3. In einem 4-Liter-Dreihalskolben, versehen mit einem Intensivkühler, Rührer und Tropftrichter wurden jeweils 282 g Bicyclo- $\text{[2.2.1]7-hepten-(2)}$ (3 Mole) mit jeweils 25 Molen verschiedener Alkohole in Gegenwart von 200 g Wofatit OK 80 20 Stunden am Rückfluß unter gutem Rühren erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionsmischung und Abtrennung des Ionenaustauschers wurde eine destillative Aufarbeitung über eine mit Raschigringen gefüllte 30 cm-Kolonnen durchgeführt. Es wurden die aus untenstehender Tabelle zu ersiehenden Ergebnisse erzielt:

Bicyclo- [2.2.1]7-hepten	Destillationsbereich °C/mm	n_D^{25}	d_4^{20}	Reinheit in %	Ausbeute g %	
2-Methoxy-	60-62/25 152-155/766	1,4552	0,9420	99,47	236	62
2-Ethoxy-	71-72/22	1,4520	0,919	86,48	196	46
2-Allyloxy-	68-70/11	1,4680		97,10	281	62

4. Unter den im Beispiel 3 wiedergegebenen Bedingungen wurden jeweils 3 Mole Tetracyclo- $\begin{smallmatrix} 6.2.1 \\ 1.8 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0.2.7 \\ 1.3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 6 \\ 7 \end{smallmatrix}$ -dodecen-(4) bzw. Pentacyclo- $\begin{smallmatrix} 9.2.1 \\ 1.11 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 0.2.10 \\ 1.3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 9.0.4 \\ 8 \end{smallmatrix}$ -pentadecadien-(5.12) mit je 10 Molen über einen Zeitraum von 25 Stunden umgesetzt. Es wurden die aus folgender Tabelle zu ersehenden Ergebnisse erhalten:

	Destil- lations- bereich °C/mm	n_D^{25}	d_4^{20}	Rein- heit in %	Ausbeute g
4(5)Methoxy- dodecan	123-127/5	1,5109	1,0410	99,0	198
12(13)Methoxy- pentadecen-(5)	161-171/8	1,5397	1,087	94,0 (4 Haupt- komponenten)	204

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Anlagerung von Monoalkoholen an Verbindungen mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur in Gegenwart saurer Katalysatoren bei 320 K bis 400 K, dadurch gekennzeichnet, daß die Anlagerung der Monoalkohole zu Monoethern durch heterogene Katalyse in Gegenwart stark saurer Kationenaustauscher erfolgt, wobei der Alkohol mit einem Überschuß von 2 bis 20:1 Molen gegenüber der Verbindung mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur in die Reaktion eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kationenaustauscher ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Kanalstruktur angewandt wird, das als aktive Gruppen Sulfonsäuregruppen in der H^+ -Form mit einer Gesamtgewichtskapazität von mehr als 4,4 mval/g aufweist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher in Mengen von 3 bis 20 %, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung eines Monoalkohols mit einer Verbindung mit Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-Struktur in Gegenwart eines Kationenaustauschers bei 320 K bis 400 K über einen Zeitraum von mindestens 5 Stunden in der Reaktionszone gehalten wird, wobei die Reaktion diskontinuierlich im Rührverfahren oder kontinuierlich im Reaktionsrohr durchgeführt wird.