



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 55/02
C 07 C 103/14
C 07 C 121/407
C 07 C 49/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

642 937

⑳ Gesuchsnummer: 5958/79

⑦③ Inhaber:
Brichima S.p.A., Milano (IT)

㉒ Anmeldungsdatum: 26.06.1979

③⑩ Priorität(en): 26.06.1978 IT 24949/78

⑦② Erfinder:
Paolo Maggioni, Cernusco Montevocchia/Como (IT)
Francesco Minisci, Milano (IT)
Attilio Citterio, Monza (IT)

㉔ Patent erteilt: 15.05.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1984

⑦④ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ Verfahren zur Herstellung bifunktioneller aliphatischer organischer Verbindungen.

⑤⑦ Die Verbindungen mit mindestens 6 C-Atomen werden durch Umsetzung eines cycloaliphatischen Oxyhydroperoxids mit einem α -Olefin, dessen Doppelbindung durch eine konjugierte elektronenziehende Gruppe aktiviert ist, hergestellt. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines bivalenten Cr- oder V-Salzes oder eines trivalenten Ti-Salzes bei 20 - 80°C in Wasser oder einem wässrigen organischen Lösungsmittel. Das Verfahren ist industriell einfach und ökonomisch durchführbar und ermöglicht die Herstellung einer grossen Anzahl von Rohmaterialien aus im Handel erhältlichen Produkten. Die Rohmaterialien finden verbreitet Anwendung in der chemischen Industrie, insbesondere bei der Herstellung von synthetischen Fasern, Kunststoffen, Plastifizierungsmitteln und Schmierölen. Das Verfahren führt nicht zu reinen bifunktionellen aliphatischen Verbindungen sondern zu einer Mischung von bifunktionellen Produkten. Durch Auswahl der Reaktionsbedingungen können die relativen Anteile an Mono- und Diadditionsprodukten verschoben werden. Die Mischung von Endprodukten, die im allgemeinen verschiedene endständige funktionelle Gruppen und eine verschiedene Anzahl C-Atome aufweisen, kann leicht aufgetrennt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung bifunktionaler aliphatischer organischer Verbindungen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein cycloaliphatisches Oxyhydroperoxid mit einem α -Olefin, dessen Doppelbindung durch eine konjugierte elektronenanziehende Gruppe aktiviert ist, in Gegenwart eines bivalenten Cr-Salzes, eines bivalenten V-Salzes oder eines trivalenten Ti-Salzes bei einer Temperatur von 20–80 °C in Wasser oder in einem wässrigen organischen Lösungsmittel umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronenanziehende Gruppe, die die Doppelbindung aktiviert, ausgewählt ist aus der Gruppe –COOH, –COOR₁, –CONH₂, –CN, –CHO und =CO, wobei R₁ Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl oder C₃₋₇-Cycloalkyl bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bivalente Cr-, bivalente V- oder trivalente Ti-Salz in bezug auf das Oxyhydroperoxid in stöchiometrischer Menge verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bivalente Cr-, bivalente V- oder trivalente Ti-Salz oder eine Mischung davon mit einem Salz eines dieser Metalle mit höherer Wertigkeit in katalytischer Menge, herab bis zu einem Minimum von 0,1% der stöchiometrischen Menge, bezogen auf das Hydroperoxid, in Gegenwart eines Reduktionssystems, das es kontinuierlich in seinen Wertigkeitszustand zurückführt, verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionssystem ausgewählt ist aus der Gruppe: Metalle in einer Säurelösung und Metalle in einer SO₂, Sulfiten oder Bisulfiten enthaltenden Lösung.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von cycloaliphatischem Oxyhydroperoxid zu Olefin in einem Bereich von 0,1 bis 1 liegt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bifunktionaler aliphatischer organischer Verbindungen ausgehend von cycloaliphatischen Oxyhydroperoxiden.

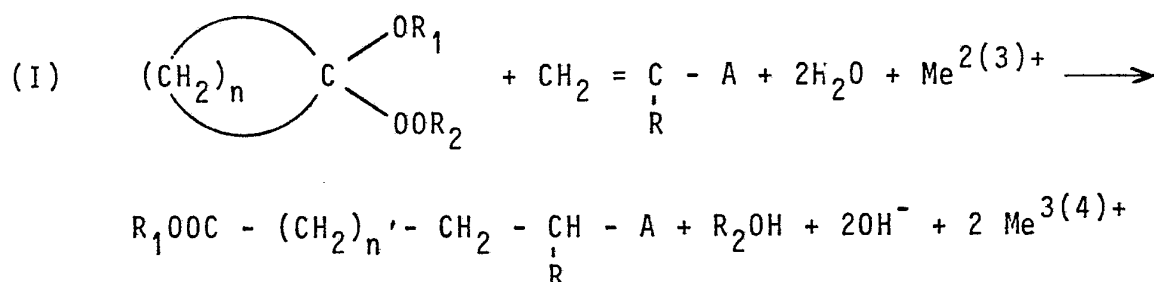
Die Erfindung betrifft insbesondere ein industriell verwertbares Verfahren zur Herstellung gerader oder verzweigter aliphatischer Verbindungen mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen, die zwei gleiche oder verschiedene funktionelle Gruppen aufweisen, ausgewählt aus –COOH, –CONH₂, –CN, –COOR₁, =CO und –CHO, wobei R₁ Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl oder C₃₋₇-Cycloalkyl bedeutet.

Derartige Verbindungen finden verbreitete Anwendung in der chemischen Industrie und insbesondere auf dem Gebiet der synthetischen Fasern (Polyamide, Polyester), Kunststoffe, Plastifizierungsmittel, Schmieröle usw.

Die Bedeutung eines Verfahrens zur einfachen und ökonomischen Herstellung einer grossen Anzahl von Rohmaterialien der genannten Art aus im Handel erhältlichen Produkten ist daher offensichtlich.

Das erfindungsgemässe Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass man ein cycloaliphatisches Oxyhydroperoxid mit einem α -Olefin, dessen Doppelbindung durch eine konjugierte elektronenanziehende Gruppe aktiviert ist, in Gegenwart eines bivalenten Cr-, eines bivalenten V- oder eines trivalenten Ti-Salzes umsetzt.

Schematisch kann das Verfahren wie folgt dargestellt werden:



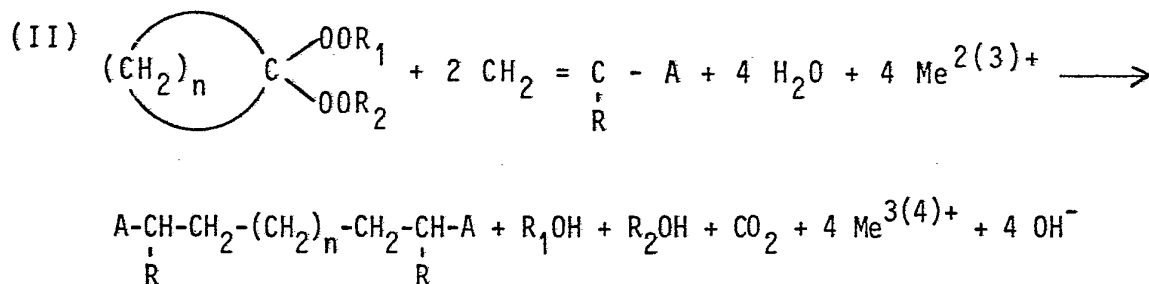
wobei R₁ und R₂ ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Cycloalkylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen jeglicher Art substituiert sein kann, bedeutet,

A eine elektronenanziehende funktionelle Gruppe bedeutet, ausgewählt aus –COOH, –COOR₁, –CN, –CONH₂, –CHO und =CO,

n eine ganze Zahl von 2 bis 6 und Me gleich Cr, V oder Ti bedeutet.

In der Praxis sind die Oxyhydroperoxide im allgemeinen keine reinen Produkte, wie sie durch die Formel (I) dargestellt werden, sondern stellen meistens eine Mischung von Produkten dar, einschliesslich Dimere oder Trimere. In bezug auf die Reaktionen und Umsetzungsprodukte, können die Oxyhydroperoxide im wesentlichen durch zwei Formeln dargestellt werden, wobei eine oben mit (I) bezeichnet wurde, während die andere mit (II) bezeichnet wird und nachfolgend zusammen mit der Reaktion dargestellt ist, nach welcher das Oxyhydroperoxid erfindungsgemäss umgesetzt wird:



temperatur in Gegenwart einer starken Säure durchgeführt wird.

Bevorzugte aktivierte Olefinverbindungen sind die Vinylverbindungen der Formel $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{A}$, in welcher A die oben angegebene Bedeutung hat.

Es ist offensichtlich, dass man die Ausgangsketone und Vinylverbindungen im Hinblick auf die bifunktionellen Verbindungen, die man herstellen will, und die darin enthaltenen Kohlenstoffatome auswählt. Das wirtschaftliche Interesse an dem Verfahren beruht hauptsächlich auf der Möglichkeit, langkettige aliphatische Amine und aliphatische Dicarbonsäuren zu erhalten, welche auf dem Gebiet der synthetischen Fasern und Kunststoffe eine breite Anwendung finden.

Ein solches Verfahren zur Herstellung der genannten bifunktionellen Verbindungen, das im industriellen Massstab wirtschaftlich durchgeführt werden kann, ist bis heute nicht bekannt gewesen.

Es soll hervorgehoben werden, dass man mit dem neuen Verfahren praktisch jede bifunktionelle aliphatische Verbindung herstellen kann durch geeignete Auswahl des cycloaliphatischen Ketons und der Vinylverbindung (Zahl der Kohlenstoffatome, mögliche Seitenketten, darin anwesende funktionelle Gruppen) und durch weitere Umwandlung dieser zunächst erhaltenen bifunktionellen Verbindungen (Verätherung, Veresterung, Oxidation, Reduktion, Hydrolyse).

In Anbetracht der grossen Anzahl von Verbindungen, die durch das erfindungsgemässe Verfahren, ausgehend von irgendeinem cycloaliphatischen Keton und irgendeinem α -Olefin, erhalten werden können, stellen die folgenden Beispiele lediglich einen kleinen Ausschnitt dar. Sie dienen der Erläuterung der Erfindung. Prozentuale Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

20 g Cyclohexanon und 23 ml 30%iges Wasserstoffperoxid werden unter Rühren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von 1 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl gemischt. Die Mischung wird in 20 ml Essigsäure gelöst und unter Rühren bei 25 °C in eine Mischung von 8 g CrCl_3 , 10 g Zinkstaub und 20 g Acrylnitril in 115 ml Essigsäure und 35 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl getropft. Die Essigsäure, das überschüssige Acrylnitril und 3 g Cyclohexanon werden durch Destillation zurückgewonnen. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert und der Säureanteil von dem Neutralanteil durch 10%ige Sodalösung getrennt.

Der Säureanteil bestand aus zwei Produkten, die durch Destillation getrennt wurden: 7 g Hexansäure und 14,5 g 8-Cyanooctansäure.

Das neutrale Produkt bestand aus 7 g 1,9-Dicyanononan.

Ausbeute an gewünschten Produkten, bezogen auf H_2O_2 : 80%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 72%.

Beispiel 2

20 g Cyclohexanon und 46 ml 15%ige H_2O_2 werden unter Rühren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von 1 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl gemischt.

Das Verfahren wird wie in dem vorangegangenen Beispiel durchgeführt, wobei letztlich der Rückstand mit Äther extrahiert wird und der Säureanteil von dem neutralen Anteil mit einer Sodalösung getrennt wird.

Es wurden folgende Produkte erhalten:

6,8 g Hexansäure, 16,1 g 8-Cyanooctansäure, 4,2 g 1,9-Dicyanononan.

Die Menge an erhaltener 8-Cyanooctansäure wurde hier auf Kosten des 1,9-Dicyanononans erheblich erhöht.

Ausbeute an erwünschten Produkten, bezogen auf H_2O_2 : 70,1%.

5 Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 58,2%.

Beispiel 3

20 g Cyclohexanon und 20 ml 60%iges H_2O_2 wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von 1 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl gemischt.

Das Verfahren wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei am Ende der Rückstand mit Äther extrahiert und der Säureanteil durch Verwendung einer Sodalösung von dem Neutralanteil getrennt wurde.

15 Es wurden folgende Produkte erhalten:

5,1 g Hexansäure, 12,6 g 8-Cyanooctansäure und 11,2 g 1,9-Dicyanononan.

Es wurde hierbei zu Lasten der 8-Cyanooctansäure eine erheblich grössere Menge an 1,9-Dicyanononan erhalten.

20 Ausbeute an erwünschten Produkten, bezogen auf H_2O_2 : 49,3%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 67,4%.

Beispiel 4

25 Das Verfahren von Beispiel 1 wurde exakt wiederholt, abgesehen davon, dass 40 g Acrylnitril verwendet wurden.

Man erhielt die folgenden Produkte:

3,1 g Hexansäure, 16,3 g 8-Cyanooctansäure und 8,1 g 1,9-Dicyanononan.

30 Die Menge an erhaltener Hexansäure war somit erheblich geringer.

Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 92,3%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 69,6%.

Beispiel 5

35 Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch betrug die Temperatur 80 °C.

Man erhielt die folgenden Produkte:

40 7,1 g Hexansäure, 14 g 8-Cyanooctansäure und 5,8 g 1,9-Dicyanononan.

Die Ausbeute an 8-Cyanooctansäure war somit erheblich gesteigert worden.

Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 73%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 56,6%.

45

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde ein katalytisches System, bestehend aus 6 g $\text{V}(\text{SO}_4)_2$ und 5 g Aluminium, verwendet.

50 Man erhielt die folgenden Produkte:

14,2 g 8-Cyanooctansäure und 6,8 g 1,9-Dicyanononan.

Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 78%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 70%.

Es ist offensichtlich, dass die Verwendung eines anderen katalytischen Systems den Ablauf der Reaktion nicht wesentlich beeinflusst hat.

55

Beispiel 7

60 Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde ein katalytisches System, bestehend aus 7 g TiCl_3 und 10 g Fe, verwendet.

Man erhielt die folgenden Produkte:

13,9 g 8-Cyanooctansäure und 7,1 g 1,9-Dicyanononan.

65 Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 79%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 70%.

Es konnte auch hier festgestellt werden, dass eine Änderung des katalytischen Systems, unter Beibehaltung aller

übrigen Bedingungen, keinen wesentlichen Einfluss auf den Ablauf der Reaktion hat.

Beispiel 8

20 g Cyclohexanon und 23 ml 30%iges H_2O_2 werden unter Rühren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von 1 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl gemischt.

Die Mischung wird in 20 ml Essigsäure gelöst und dann unter Rühren bei einer Temperatur von 20 °C in eine Mischung von 68 g $CrCl_2$, 20 g Acrylnitril in 80 ml Essigsäure und 20 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl getropft. Während der Zugabe steigt die Temperatur auf 60 °C. Die Essigsäure, überschüssiges Acrylnitril und nicht umgesetztes Cyclohexanon werden durch Destillation wiedergewonnen.

Der Rückstand wird mit Äther extrahiert und der Säureanteil wird durch Verwendung einer 10%igen Sodalösung von dem neutralen Anteil getrennt.

Es werden folgende Produkte erhalten:

9,3 g Hexansäure, 11,2 g 8-Cyanooctansäure und 5,8 g 1,9-Dicyanononan.

Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 64,8%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 48,3%.

Es ist offensichtlich, dass die Anwesenheit grosser Mengen an Metallsalz die Bildung des Nebenproduktes Hexansäure begünstigt.

Beispiel 9

20 g Cyclohexanon und 23 ml 30%iges H_2O_2 werden unter Rühren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von 1 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl gemischt. Die erhaltene Mischung wird in 20 ml Methanol gelöst und unter Rühren bei 25 °C in eine Mischung von 8 g $CrCl_3$, 5 g Al-Pulver und 20 g Acrylnitril in 80 ml Methanol und 20 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl getropft. Das Methanol wird verdampft und das überschüssige Acrylnitril, 5 g Cyclohexanon und 6,7 g Hexansäuremethylester werden wiedergewonnen. Aus dem Rückstand werden mit Äther 18,1 g des Methylesters der 8-Cyanooctansäure und 5,2 g 1,9-Dicyanononan extrahiert.

Ausbeute an erwünschten Produkten, bezogen auf H_2O_2 : 77,5%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 83,7%.

Beispiel 10

10 g Cyclohexanon und 14 ml 30%iges H_2O_2 werden unter Rühren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von 0,5 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl gemischt. Die erhaltene Mischung wird dann zwischen 20 und 60 °C unter Rühren in eine Mischung von 3 g $CrCl_3$, 4 g Zinkstaub und 20 g Acrylsäure in 60 ml einer 5%igen wässrigen Lösung von HCl getropft. Die Lösung wird mit Äthylacetat ex-

5

trahiert und man erhält aus dem Extrakt die folgenden Produkte:

7,6 g 1,9-Nonandicarbonsäure und 3,2 g 1,11-Undecandicarbonsäure.

5 Ausbeute an erwünschten Produkten, bezogen auf H_2O_2 : 69%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 54,1%.

Beispiel 11

10 Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden 32 g Methylacrylat anstelle von Acrylnitril verwendet. Die Reaktionsmischung wird mit Äthylacetat extrahiert und es werden die folgenden Produkte aus dem Extrakt erhalten: 13,8 g an Methylhalbester der 1,9-Nonandicarbonsäure und 6,6 g Dimethylester der 1,11-Undecandicarbonsäure.

15 Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 58,1%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 44,6%.

Beispiel 12

20 Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden 25 g Acrylamid anstelle des Acrylnitrils verwendet. Die Reaktionsmischung wird mit Chloroform extrahiert. Es werden die folgenden Produkte aus dem Extrakt erhalten:

25 14,7 g an Monoamid der 1,9-Nonandicarbonsäure und 7,2 g an Diamid der 1,11-Undecandicarbonsäure.

Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 70%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 54%.

Beispiel 13

30 Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden 25 g Methylvinylketon anstelle des Acrylnitrils verwendet. Die Reaktionsmischung wird mit Äthylacetat extrahiert. Aus dem Extrakt werden die folgenden Produkte erhalten:

35 13,1 g 9-Ketodecansäure und 5,2 g 2,12-Diketotridecan. Ausbeute an erwünschten Produkten, bezogen auf H_2O_2 : 65%.

Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon: 49%.

Beispiel 14

40 6 g an α -Hydroperoxid des Dicyclohexyläthers, hergestellt durch Behandlung des Dicyclohexyläthers mit 30%igem H_2O_2 , werden unter Rühren bei 25 °C zu einer Mischung von 0,8 g $CrCl_3$, 1 g Zinkstaub und 2 g Acrylnitril in 8 ml Essigsäure und 2 ml einer wässrigen Lösung von konzentrierter HCl hinzugegeben. Die Essigsäure und das überschüssige Acrylnitril werden abdestilliert und die folgenden Produkte werden aus dem Rückstand mit Äthylacetat extrahiert:

50 2 g Cyclohexylhexanoat und 3,5 g Cyclohexylester der 8-Cyanooctansäure.

Ausbeute, bezogen auf H_2O_2 : 49,7%.