(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 36 423 B4** 2013.01.17

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 36 423.3**
(22) Anmeldetag: **26.07.2000**
(43) Offenlegungstag: **15.03.2001**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **17.01.2013**

(51) Int Cl.: ***C07C 41/01*** (2006.01)
C07C 43/13 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
11-212021 **27.07.1999** **JP**

(73) Patentinhaber:
Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP

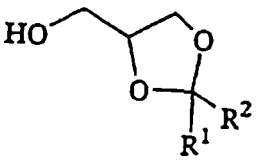
(74) Vertreter:
HOFFMANN - EITLE, 81925, München, DE

(72) Erfinder:
Okutsu, Munehisa, Wakayama, Wakayama, JP;
Nagasawa, Atsushi, Wakayama, Wakayama, JP;
Kitsuki, Tomohito, Wakayama, Wakayama, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Glycerylether**

(57) Zusammenfassung: Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Monoalkylglycerolethers, umfassend die Reaktion eines Glycerinderivates mit der allgemeinen Formel (1):



(1)

worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden voneinander sind und individuell ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind, mit dem Vorbehalt, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoffatom sind, und die aneinander gebunden sein können, zur Bildung eines Ringes zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom, mit einem konjugierten Dien in der Gegenwart einer Palladiumverbindung und eines tertiären Phosphins oder Phosphits oder in der Gegenwart eines Palladium-tertiären Phosphin-Komplexes oder eines Palladium-Phosphit-Komplexes, unter Erhalt eines veretherten Produktes mit einer Alkadienylgruppe, die durch Dimerisierung des konjugierten Diens gebildet ist; Hydrierung der Alkadienylgruppe in dem resultierenden veretherten Produkt in der Gegenwart eines Katalysators, umfassend ein Element der Gruppe VIII (Gruppen 8 bis 10) in einer Wasserstoffatomosphäre; und Hydrolysieren eines Acetal- oder (Ketal)-Anteils in dem veretherten Produkt in der Gegenwart eines sauren Katalysators. Der Monoalkylglycerolether kann selektiver auf einfachere und kostengünstigere Weise ohne Verwendung eines Lösungsmittels hergestellt werden.

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

WO 93/ 02 032 A1

www.Roempp.com "Octoxyglycerol"

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycerolethern.

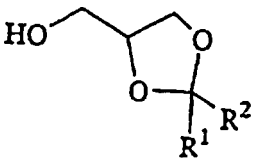
[0002] Monoalkylglyerylether sind ausgezeichnete nicht-ioniksche Tenside, die z. B. als Emulgatoren, Dispersionsmittel, Reinigungsmittel verwendbar sind. Unter anderem ist Monooctylglycerolether ein besonders nützlicher Glycerolether.

[0003] Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung eines Monoalkylglycerolethers umfasst (1) die Synthese eines Glycidylethers aus einem Alkohol und einem Epihalohydrin wie Epichlorhydrin und die weitere Hydrolyse des resultierenden Glycidylethers. Andere Verfahren umfassen (2) die Reaktion von Glycerin mit einem Alkylhalogenid unter Verwendung einer Base, (3) die direkte Reaktion eines Alkohols mit Glycerin durch einen sauren Katalysator oder (4) die Reaktion eines Alkohols mit Glycidol unter Verwendung eines sauren oder basischen Katalysators.

[0004] Jedoch beinhaltet das Verfahren (1) die Schwierigkeit, den Glycidylether selektiv zu synthetisieren, und das resultierende Produkt kann mit organischen Chlorverbindungen kontaminiert sein, die vom Ausgangsmaterial stammen. Das Verfahren (2) beinhaltet nicht nur die Schwierigkeit, den Monoalkylether selektiv zu synthetisieren, sondern ebenfalls das Erfordernis, ein Salz, das in einer großen Menge gebildet ist, zu behandeln und das Problem, dass das gebildete Produkt häufig stark gefärbt ist. Das Verfahren (3) beinhaltet ebenfalls die Schwierigkeit, den Monoalkylether selektiv zu synthetisieren und das Problem, dass es nicht vermeidbar ist, sekundär einen Dialkylglycerolether und Produkte zu bilden, die α-verzweigte Etherbindungen enthalten, und darüber hinaus einen Dialkylether durch die Reaktion des Alkohols selbst zu bilden. Das Verfahren (4) beinhaltet das Problem, dass es schwierig ist, eine Reaktion von Glycidol selbst und eine übermäßige Zugabe von Glycidol zu dem gebildeten Produkt zu vermeiden.

[0005] Auf der anderen Seite ist es bekannt, dass ein konjugiertes Alkadien mit einem Alkohol oder Polyol telomerisiert wird, unter Erhalt eines 1,7- oder 2,7-Alkadienylethers (DE 40 21 478 A). WO 93/2032 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Synthese von Octadienylglycerolether durch Telomerisierung unter Verwendung eines konjugierten Diens und eines Polyols, insbesondere Glycerin. Dieser Octadienylglycerolether kann in Octylglycerolether durch Hydrierung umgewandelt werden. Bei diesem Telomerisierungsverfahren von Glycerin ist jedoch das Produkt eine Mischung aus Monooctadienylglycerolether mit Dioctadienylglycerolether und weiterhin Trioctadienylglycerolether, und somit ist es schwierig, nur den Monooctadienylglycerolether selektiv zu synthetisieren. Weil ein sekundärer Alkohol wie Isopropylalkohol als Lösungsmittel für die Reaktion von Glycerin erforderlich ist, gibt es ein Bedürfnis für die Entwicklung eines Verfahrens zur selektiveren Herstellung eines Monoalkylglycerolethers auf einfache und kostengünstige Weise.

[0006] Gemäß dieser Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Monoalkylglycerolethers angegeben, wobei dieses Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
Reaktion eines Glycerinderivates mit der allgemeinen Formel (1):



(1)

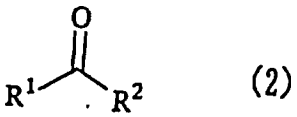
worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden voneinander sind und individuell ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind mit dem Vorbehalt, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sind, und die aneinander gebunden sein können, zur Bildung eines Ringes zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom, mit einem konjugierten Dien in der Gegenwart einer Palladiumverbindung und eines tertiären Phosphins oder Phosphits oder in der Gegenwart eines Palladium-tertiären Phosphin-Komplexes oder eines Palladium-Phosphit-Komplexes, unter Erhalt eines veretherten Produktes mit einer Alkadienylgruppe, die durch Dimerisierung des konjugierten Diens gebildet ist (nachfolgend als erster Schritt bezeichnet); Hydrierung der Alkadienylgruppe in dem resultierenden veretherten Produkt in der Gegenwart eines Katalysators, umfassend ein Element der Gruppe VIII (Gruppen 8 bis 10) in einer Wasserstoffatomosphäre (zweiter Schritt); und Hydrolysieren eines Acetal- oder (Ketal)-Anteils in dem veretherten Produkt in der Gegenwart eines sauren Katalysators (dritter Schritt).

[0007] Das erfindungsgemäße Verfahren weist das Merkmal auf, dass ein Dialkylglycerolether und ein Trialkylglycerolether kaum gebildet werden, so dass die Selektivität eines Monoalkylglycerolethers extrem hoch ist, das als nicht-ionisches Tensid nützlich ist. Zusätzlich ist das Verfahren industriell vorteilhaft, weil kein Lösungsmittel wie ein sekundärer Alkohol erforderlich ist. Weiterhin beinhaltet das Verfahren ebenfalls das Merkmal, dass die Selektivität eines Monoglycerolalkylethers mit einer linearen Alkylgruppe als Alkylkette extrem hoch ist.

[0008] Im ersten Schritt wird das Glycerinderivat (1) mit einem konjugierten Dien in der Gegenwart einer Palladiumverbindung und einem tertiären Phosphin oder Phosphit oder in der Gegenwart eines Palladium-tertiären Phosphin-Komplexes oder eines Palladium-Phosphit-Komplexes umgesetzt, um ein Alkadi-

enyl-verethertes Produkt des Glycerinderivates (1) zu erhalten.

[0009] Das in diesem Schritt verwendete Glycerinderivat (1) kann leicht synthetisiert werden, z. B. durch Reaktion von Glycerin mit einer Carbonylverbindung mit der allgemeinen Formel (2)



(2)

worin R^1 und R^2 die gleichen Bedeutungen wie oben definiert aufweisen, unter Verwendung eines sauren Katalysators wie p-Toluolsulfonsäure. Wenn R^1 Wasserstoff ist, ist es jedoch leicht, dass ein 2-Alkyl-1,3-dioxan-5-ol in dem gebildeten Produkt gemischt wird. Daher ist die Carbonylverbindung (2) bevorzugt ein Keton.

[0010] Beispiele der Carbonylverbindung (2) umfassen acyclische Ketone (worin R^1 und R^2 jeweils Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind) wie Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Diethylketon, Ethylpropylketon, Ethylbutylketon, Dipropylketon, Diisopropylketon, Dibutylketon, Diisobutylketon, Dipentylketon und Dihexylketon; und 5- oder 6-gliedrige cyclische Ketone (wenn R^1 und R^2 einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom bilden), die durch eine Alkylgruppe substituiert sein können, wie Cyclopentanon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Ethylcyclohexanon, Propylcyclohexanon und Butylcyclohexanon. Unter diesen sind Dialkylketone, bei denen R^1 und R^2 jeweils Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome sind, wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon bevorzugt.

[0011] Beispiele des konjugierten Diens umfassen 1, 3-Alkadiene und 2,4-Alkadiene. Unter diesen sind 1, 3-Alkadiene mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Spezifische Beispiele davon umfassen 1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien und Isopren. Von diesen ist 1,3-Butadien insbesondere bevorzugt. In diesem Fall kann ein Monooctylglycerolether mit einer ausgezeichneten Leistung als nicht-ionisches Tensid hergestellt werden. Dieser Monooctylglycerolether wird als Ether mit einer linearen Octylgruppe erhalten, und somit ist die lineare Selektivität davon sehr hoch.

[0012] Beispiele der Palladiumverbindung, die in dem ersten Schritt verwendet wird, umfassen Bis(acetylacetonato)palladium(II); Palladium(II)acetat und Palladium(II)chlorid. Unter diesen sind Bis (acetylacetonato)palladium(II) und Palladium(II)acetat bevorzugt, und Bis(acetylacetonato)palladium(II) ist insbesondere dann bevorzugt, wenn ein basischer Katalysator koexistiert. Beispiele des Palladiumkomplexes umfassen Tetrakis(triphenylphosphin) palladium(0). Die Menge dieser Palladiumverbindungen oder Palladiumkomplexe ist bevorzugt 0,0001 bis 0,01, insbesondere 0,001 bis 0,01, ausgedrückt als molares Verhältnis zu dem Glycerinderivat (1).

[0013] Beispiele des tertiären Phosphins oder Phosphits umfassen aliphatische Trialkylphosphine wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tripropylphosphin und Tributylphosphin; aromatische Phosphine wie Dimethylphenylphosphin, Methyldiphenylphosphin, Diethylphenylphosphin, Ethyldiphenylphosphin und Triphenylphosphin; Phosphine, die Bidentat-Liganden werden, wie 1,2-Bis(diphenylphosphin)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan, 1,4-Bis(diphenylphosphin)butan, 1,4-Bis(dimethylphosphin)butan und 1,2-Bis(dimethylphosphin)ethan; und Trialkylphosphite mit den gleichen Strukturen wie diese Phosphine. Aromatische Phosphine mit einer Sulfongruppe oder Carboxylgruppe als Substituentengruppe sind ebenfalls im Hinblick auf die Wiedergewinnung bevorzugt. Die Menge des tertiären Phosphins oder Phosphits zu der Palladiumverbindung ist bevorzugt 0,1 bis 4 Mol, insbesondere 1 bis 2,5 Mol pro Mol der Palladiumverbindung. Wenn das Phosphin oder Phosphit ein Bidentatligand wird, ist die Menge bevorzugt 0,1 bis 2 Mol, insbesondere 0,5 bis 1,5 Mol pro Mol der Palladiumverbindung.

[0014] Es ist bevorzugt, dass eine Base in dem Reaktionssystem in dem ersten Schritt koexistiert. Beispiele einer solchen Base umfassen Alkalimetallhydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid; Alkalimetallalkoxide, die von niedrigen Alkoholen oder tertiären Alkoholen abstammen wie Natriummethoxid und Kalium-t-butoxid; und darüber hinaus Natriumhydrid und metallisches Natrium. Unter diesen sind Alkalimetallalkoxide bevorzugt. Die Menge dieser Basen ist bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Glycerinderivat (1).

[0015] Das konjugierte Dien kann kollektiv zu dem Reaktionsbehälter wie einem Autoklaven geführt oder kontinuierlich eingeführt werden. Jedoch ist es bevorzugt, dass das konjugierte Dien in einer Menge von 1,0 bis 3,0 molaren Äquivalenten (2 bis 6 Mol pro Mol des Glycerinderivates (1)) zu dem Glycerinderivat (1) zugeführt wird.

[0016] Die Reaktionstemperaturen bei der Reaktion des Glycerinderivates (1) mit dem konjugierten Dien wird bevorzugt bei 10 bis 100°C, insbesondere 40 bis 90°C gehalten. Ein nicht-reagiertes, konjugiertes Dien kann nach der Reaktion wiedergewonnen werden.

[0017] In den anschließenden zweiten und dritten Schritten wird das Alkadienyl-veretherte Produkt, das im ersten Schritt gebildet ist, (a) einer Hydrierung der Alkadienylgruppe in dem veretherten Produkt un-

ter Verwendung eines Katalysators, der ein Element der Gruppe VIII (Gruppen 8 bis 10) umfasst, in einer Wasserstoffatomsphäre, und (b) einer Hydrolyse eines Acetal-(oder Ketal-)Anteils in dem veretherten Produkt in der Gegenwart eines sauren Katalysators unterworfen, unter Erhalt des Alkylglycerolethers. Die Reihenfolge der Schritte (a) und (b) ist nicht beschränkt, so dass jeder Schritt als zweiter und als dritter Schritt durchgeführt werden kann. Jedoch ist es bevorzugt, dass (b) die Hydrolyse des Acetal (Ketal)-Anteils nach (a) der Hydrierung der Alkadienylgruppe durchgeführt wird.

[0018] Beispiele des Katalysators, umfassend ein Element der Gruppe VIII (Gruppen 8 bis 10), der bei dem Hydrierungsschritt (a) der Alkadienylgruppe verwendet wird, umfassen solche, die ein Metall wie Pd, Rh, Ru, Ni oder Pt in einen Zustand mit niedriger Oxidationszahl enthalten. Insbesondere bevorzugt sind Katalysatoren mit einem dieser Metalle, die in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% auf einem Träger wie Kohlenstoff, Zeolith, Silika oder Alumina, Raney-Nickel und Oxide dieser Metalle getragen sind. Die Menge des verwendeten Katalysators ist bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Alkadienyl-veretherte Produkt. Im Hinblick auf den Wasserstoffdruck gibt es keine besondere Beschränkung. Jedoch liegt er bevorzugt in dem Bereich von normalem Druck bis zu 20 MPa.

[0019] Beispiele des sauren Katalysators, der bei dem Hydrolyseschritt (b) des Acetal- oder (Ketal)-Anteils verwendet wird, umfassen die üblicherweise verwendeten wie p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure. Die Hydrdolyse wird bevorzugt entsprechend einem als solchen bekannten Verfahren durchgeführt. In industrieller Hinsicht ist es jedoch ebenfalls bevorzugt, die Hydrolyse und die Wiedergewinnung des gebildeten Ketons durchzuführen.

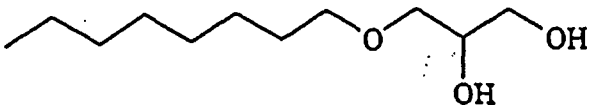
Beispiel 1

[0020] Ein 1 Liter Autoklav wurde mit 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (250 g; 1,9 mol), Bis (acetylacetonato)palladium(II) (152 mg, 0,5 mmol), Tributylphosphin (202 mg; 1,0 mmol) und Kalium-t-butoxid (5,0 g; 0,05 mol) beladen, und 1,3-Butadien (300 g; 5,6 Mol) wurde weiterhin kollektiv in den Autoklaven gegeben. Die resultierende Mischung wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Der Druck innerhalb des Autoklaven war anfangs 0,7 MPa, reduzierte sich aber graduell. Nach 10stündigem Rühren der Mischung bei 70°C konnte sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, nicht reagiertes Butadien und Octatrien, das als Sekundärprodukt gebildet war, wurden von der Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt, und der Rest wurde mit Wasser gewaschen, unter Erhalt von 425 g eines Octadienyl-veretherten Produktes aus 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan als transparentes Öl mit einer schwach rötlich-gelben Farbe.

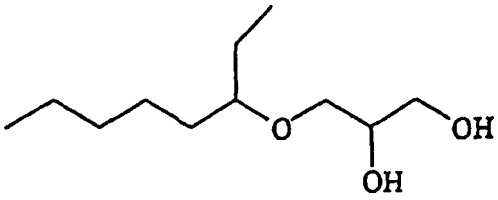
[0021] Ein 500 ml Autoklav wurde mit dem erhaltenen Octadien-veretherten Produkt (300 g) und 5% Pd-Silica-Alumina (10 g; Produkt von NE Chemcat Co.) beladen, und die Mischung wurde bei 25 bis 70°C 12 h in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 1 bis 5 MPa gerührt. Nach Vollendung der Reaktion wurde der Katalysator durch Filtration entfernt, unter Erhalt von 300 g eines octyl-veretherten Produktes aus 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan als farbloses, transparentes Öl.

[0022] Ein 2 Liter Vierhalskolben wurde mit dem Octyl-veretherten Produkt (300 g; 1,2 mol), Wasser (1000 g) und p-Toluolsulfonsäure (3,0 g) zur Durchführung der Hydrolyse für 12 h bei 50°C unter vermindertem Druck von 200 mmHg beladen.

[0023] Nach Vollendung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit einer gleichen Menge heißem Wasser gewaschen, unter Erhalt von 250 g Monooctylglycerolether (Verbindung 1) als farbloses, transparentes Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit dieses Produktes 97% war und das Produkt 3% eines verzweigten Produktes (Verbindung 2) enthielt.



Verbindung 1

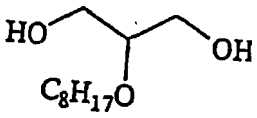


Verbindung 2

Vergleichsbeispiel 1:

[0024] Ein 1 Liter Autoklav wurde mit Glycerin (150 g; 1,6 Mol), 2-Propanol (230 g), Bis(actylacetonat) palladium(II) (60 mg; 0,2 mmol) und Triphenylphosphin (103 mg; 0,4 mmol) beladen, und 1,3-Butadien (100 g; 1,85 mol) wurde weiterhin kollektiv in den Autoklaven gegeben. Die resultierende Mischung wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Der Druck innerhalb des Autoklaven war anfangs 0,7 MPa, erniedrigt sich aber graduell und war nach 3 Stunden normal. Nach Kühlenlassen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden 5% Pd-C (10 g) zu der Reaktionsmischung gegeben, zur Durchführung der Hydrierung bei 70°C für 10 h in einer Wasserstoffatmosphäre unter einem Druck von 2 MPa. Nach Vollendung der Reaktion ergab die GC-Analyse, dass der Monooc-

tylglycerolether in der Reaktionsmischung 55% war, Dioctylglycerolether wurde als sekundäres Produkt in einer Menge von 22% gebildet und 14% Glycerin verblieben nicht reagiert. Der Monooctylglycerolether enthielt 16% eines verzweigten Produktes mit β-Form (Verbindung 3):



Verbindung 3

Beispiel 2

[0025] Ein Octadienyl-verethertes Produkt (415 g) wurde als transparentes Öl mit schwach rötlich-gelber Farbe auf gleiche Weise wie beim ersten Schritt von Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Triphenylphosphin (262 mg; 1,0 mmol) anstelle von Tributylphosphin verwendet wurde.

[0026] Der anschließende Hydrierungsschritt wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Reaktion bei 70°C 15 h durchgeführt wurde, unter Erhalt von 300 g eines Octyl-veretherten Produktes als farbloses, transparentes Öl. Der Hydrolyseschritt wurde dann genau auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 250 g Monooctylglycerolether als farbloses, transparents Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit des Produktes 97% war, und das Produkt 3% eines verzweigten Produktes enthielt.

Beispiel 3

[0027] Ein 1 Liter Autoklav wurde mit 2-Methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (275 g; 1,9 mol) und einer 28%-igen Methanollösung (5,0 g; 0,05 mol) Natriummethylat beladen, und Methanol wurde bei 90°C unter vermindertem Druck von 200 mmHg destilliert. Bis(acetylacetonat)palladium(II) (152 mg; 0,5 mmol) und Tributylphosphin (202 mg; 1,0 mmol) wurden zugegeben, und 1,3 Butadien (300 g; 5,6 mol) wurden weiterhin kollektiv in den Autoklaven gegeben. Die resultierende Mischung wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt. Der Druck innerhalb des Autoklaven zeigte anfangs 0,7 MPa, verminderte sich aber graduell. Nach 10stündigem Rühren der Mischung bei 70°C konnte sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kühlen, nicht reagiertes Butadien und Octatrien, das als Sekundärprodukt gebildet war, wurden von der Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt, und der Rest wurde mit Wasser gewaschen, unter Erhalt von 450 g eines Octadienyl-veretherten Produktes aus 2-Methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan.

[0028] Der anschließende Hydrierungsschritt wurde genau auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 450 g eines Octyl-veretherten Produktes aus 2-Methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan. Der Hydrolyseschritt wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass Schwefelsaure (1 g) anstelle von p-Toluolsulfonsäure verwendet wurde, unter Erhalt von 235 g Monooctylglycerolether als farbloses, transparentes Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit des Produktes 97% war, und das Produkt 3% eines verzweigten Produktes enthielt.

Beispiel 4

[0029] Ein Octadienyl-verethertes Produkt (450 g) wurde auf gleiche Weise wie beim ersten Schritt von Beispiel 3 erhalten, mit der Ausnahme, dass Dimethylphenylphosphin (138 mg; 1,0 mmol) anstelle von Tributylphosphin verwendet wurde.

[0030] Der anschließende Hydrierungsschritt wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 3 durchgeführt, unter Erhalt von 300 g eines Octyl-veretherten Produktes. Der Hydrolyseschritt wurde ebenfalls auf gleiche Weise wie bei Beispiel 3 durchgeführt, unter Erhalt von 235 g Monooctylglycerolether als farbloses, transparentes Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit des Produktes 94% war und das Produkt 6% eines verzweigten Produktes enthielt.

Beispiel 5

[0031] Ein Octadienyl-verethertes Produkt (420 g) wurde auf gleiche Weise wie beim ersten Schritt von Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass 1,2-Bis (diphenylphosphin)butan (400 mg; 1,0 mmol) anseile von Tributylphophin verwendet wurde.

[0032] Der anschließende Hydrierungsschritt wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 300 g eines Octyl-veretherten Produktes. Der Hydrolyseschritt wurde ebenfalls auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 250 g Monooctylglycerolether als farbloses, transparentes Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit des Produktes 97% war, und das Produkt enthielt 3% eines verzweigten Produktes.

Beispiel 6

[0033] Ein Octadienyl-verethertes Produkt (420 g) wurde auf gleiche Weise wie beim ersten Schritt von Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Tetrakis (triphenylphosphin)palladium(0) (450 mg; 0,39 mmol) anstelle der Kombination aus Bis(acetylacetonat)palladium(II) und Tributylphosphin verwendet wurde.

[0034] Der anschließende Hydrierungsschritt wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 300 g eines octylveretherten Produktes. Der Hydrolyseschritt wurde ebenfalls auf gleiche Wei-

se wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 250 g Monooctylglycerolether als farbloses, transparentes Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit des Produktes 97% war, und das Produkt enthielt 3% eines verzweigten Produktes.

Beispiel 7

[0035] Ein Octadienyl-verethertes Produkt (405 g) wurde auf gleiche Weise wie beim ersten Schritt des Beispiels 1 erhalten, mit der Ausnahme, dass Palladium(II)acetat (112 mg; 0,5 mmol) anstelle von Bis(acetylacetonat)palladium(II), Triphenylphosphin (262 mg; 1,0 mmol) anstelle von Tributylphosphin und dass keine Base verwendet wurde.

[0036] Ein 500 ml Autoklav wurde mit dem somit erhaltenen Octadienyl-veretherten Produkt (300 g) und Palladium (II)acetat (2 g) beladen und die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 h in einer Wasserstoffatmosphäre unter Normaldruck gerührt. Nach Vollendung der Reaktion wurde der Katalysator durch Filtration entfernt, unter Erhalt von 300 g eines Octyl-veretherten Produktes als farbloses, transparentes Öl.

[0037] Der Hydrolyseschritt wurde auf gleiche Weise wie bei Beispiel 1 durchgeführt, unter Erhalt von 250 g Monooctylglycerolether als farbloses, transparentes Öl. Die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit des Produktes 95% war, und das Produkt enthielt 5% eines verzweigten Produktes.

Beispiel 8

[0038] Ein 1 Liter Autoklav wurde mit 2-Methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (275 g; 1,9 mol), Bis(acetylacetonat)palladium(II) (152 mg; 0,5 mmol), Tributylphosphin (202 mg; 1,0 mmol) und Kalium-t-butoxid (5,0 g; 0,05 mol) beladen, und Isopren (380 g, 5,6 mol) wurde weiterhin kollektiv in den Autoklaven gegeben. Nach dem Spülen mit Stickstoff wurde die resultierende Mischung auf 70°C erwärmt. Nach 16 stündigem Rühren der Mischung bei 70°C so wie sie war konnte die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kühlen, nicht reagiertes Isopren und Dimethyloctatrien, das als Nebenprodukt gebildet war, wurden von der Reaktionsmischung unter vermindertem Druck entfernt, und der Rest wurde mit Wasser gewaschen, unter Erhalt von 470 g eines Dimethyloctadienyl-veretherten Produktes aus 2-Methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan als transparentes Öl mit rötlich gelber Farbe.

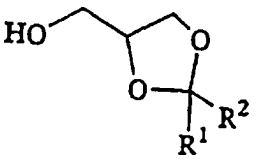
[0039] Ein 500 ml Autoklav wurde mit dem erhaltenen Dimethyloctadienyl-veretherten Produkt (300 g) und 5% Pd-Silica-Alumina (10 g; Produkt von NE Chemcat Co.) beladen, und die Mischung wurde 12 h bei 25 bis 70°C in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von 1 bis 5 MPa gerührt. Nach Vollendung der Reaktion wurde der Katalysator durch Filtration entfernt, unter Erhalt von 300 g eines Dimethyloctyl-veretherten Produktes aus 2-Methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan als transparentes Öl mit schwach gelber Farbe.

[0040] Ein 2 Liter Vierhalskolben wurde mit dem Dimethyloctyl-veretherten Produkt (300 g; 1,2 mol), Wasser (1000 g) und Schwefelsäure (1 g) zur Durchführung der Hydrolyse für 12 h bei 50°C unter einem verminderten Druck von 200 mmHg beladen. Nach Vollendung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit einer gleichen Menge an heißem Wasser gewaschen, unter Erhalt von 255 g Mono(dimethyloctyl)glycerolether als transparentes Öl mit schwach gelber Farbe. Der gebildete Mono(dimethyloctyl)glycerolether wurde als Isomerenmischung wie (3,7-Dimethyl-1-octyl)glycerolether und (3,6-Dimethyl-1-octyl)glycerolether erhalten, die voneinander bezüglich der Positionen der Methylgruppen verschieden waren, und die GC-Analyse ergab, dass die Reinheit als (Dimethyloctyl)glycerolether 96% war.

[0041] Gemäß dieser Erfindung können Monoalkylglycerolether selektiver auf einfache und kostengünstige Weise ohne Verwendung eines Lösungsmittels hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Monoalkylglycerolethers, umfassend die folgenden Schritte:
Reaktion eines Glycerinderivates mit der allgemeinen Formel (1):



(1)

worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden voneinander sind und individuell ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind, mit dem Vorbehalt, dass R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoffatom sind, und die aneinander gebunden sein können, zur Bildung eines Ringes zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom, mit einem konjugierten Dien in der Gegenwart einer Palladiumverbindung und eines tertiären Phosphins oder Phosphits oder in der Gegenwart eines Palladium-tertiären Phosphin-Komplexes oder eines Palladium-Phosphit-Komplexes, unter Erhalt eines veretherten Produktes mit einer Alkadienylgruppe, die durch Dimerisierung des konjugierten Diens gebildet ist (erster Schritt); Hydrierung der Alkadienylgruppe in dem resultierenden veretherten Produkt in der Gegenwart eines Katalysators, umfassend ein Element der Gruppe VIII (Gruppen 8 bis 10) in einer Wasserstoffatomosphäre (zweiter Schritt); und Hydrolysieren

eines Acetal oder (Ketal)-Anteils in dem veretherten Produkt in der Gegenwart eines sauren Katalysators (dritter Schritt).

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin bei dem ersten Schritt eine Base in dem Raktionssystem koexistiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das molare Verhältnis des tertiären Phosphins oder Phosphits zu der Palladiumverbindung 0,1 bis 4 sind, wenn die Palladiumverbindung und das tertiäre Phosphin oder Phosphit in dem Reaktionssystem in dem ersten Schritt koexistieren.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das molare Verhältnis der Palladiumverbindung oder des Palladium-tertiären Phosphin-Komplexes oder Palladium-Phosphit-Komplexes zu dem Glycerinderivat (1) im ersten Schritt 0,0001 bis 0,01 ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das konjugierte Dien in dem ersten Schritt 1,3-Butadien ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen