



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 733

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 69/708

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2462 222

(22) 20.12.82

(44) 22.08.84

(71) VEB CHEMISCHES WERK MILTIZ, DD;

(72) FUELLBIER, HARRY, DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; HELMS, MANFRED, DIPL.-CHEM., DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BETA-ALKOXYPROPIONSAEUREALKYLESTERN

(57) Verfahren zur Herstellung von beta-Alkoxypropionsäurealkylester durch Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit höheren Alkanolen in Gegenwart von homogenen Nickelkatalysatorsystemen. Ziel ist es, die Umsetzung in technisch vertretbaren Reaktionszeiten unter milden Reaktionsbedingungen mit hoher Selektivität durchzuführen. Das wird erreicht, indem man eine Übergangsmetallverbindung mit einem Alkalimetallalkyl, einer protischen Komponente und Acrylsäuremethylester bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1 zu 1 bis 5 zu 100 bis 1000 zu 100 bis 1000 mischt und innerhalb von 1 bis 8 Stunden bei Temperaturen von 0 bis 100°C und Drücken von 100 bis 500 kPa umsetzt.

246222 2

VEB Chemisches Werk Miltitz

Miltitz, den 10.12.82
7682/17160/17151

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxypropionsäurealkylestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von β -Alkoxypropionsäurealkylestern durch Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit höheren Alkanolen in Gegenwart von homogenen Nickelkatalysatorsystemen.

Die so erhaltenen β -Alkoxypropionsäurealkylester können als Lösungsmittel und/oder Weichmacher für Elastomere Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der bekannte Stand zeichnet sich dadurch aus, daß mit nickelhaltigen Katalysatorsystemen bisher ausschließlich nur die Bildung von β -Methoxypropionsäuremethylester beschrieben ist.

(Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim 2 366-8 (1977)). Diese Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit Methanol wurde mit einem Katalysatorsystem Nickel(II)-acetylacetonat, Tri-n-butylphosphin, Aluminiumtriethyl, Natriumhydroxid im Molverhältnis 1 zu 1 zu 2 zu 0,5 bis 1 in Diethylether als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 80 °C und einer Reaktionszeit von 10 h durchgeführt. Die Ausbeute an β -Methoxypropionsäuremethylester beträgt nahezu 100 %. Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß als Reduktionsmittel das nur unter Inertgas handhabbare selbstzündliche Aluminiumtriethyl verwendet wird. Zudem muß als Ligand eine kostenaufwendige Phosphorverbindung zugesetzt werden.

Ein weiterer Nachteil besteht in den langen Reaktionszeiten bei erhöhten Reaktionstemperaturen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, β -Alkoxypropionsäurealkylester durch Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit höheren Alkanolen in technisch vertretbaren Reaktionszeiten unter milden Reaktionsbedingungen mit hoher Selektivität und unter Verwendung einfacher und handhabbarer Katalysatorkomponenten herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, β -Alkoxypropionsäurealkylester durch Umsetzung von höheren primären, sekundären oder tertiären aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit Acrylsäuremethylester unter Verwendung von homogenen Übergangsmetallkatalysatoren herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine lösliche Übergangsmetallverbindung mit einem Reduktionsmittel bei Raumtemperatur versetzt, wobei sich ein aktiver Übergangsmetallkatalysatorkomplex bildet. Anschließend werden zur Katalysatorlösung ein primäres oder sekundäres oder tertiäres aliphatisches oder cycloaliphatisches Alkanol und Acrylsäuremethylester zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C, und Drücken von 100 bis 500 kPa zur Reaktion gebracht. Die Verweilzeit beträgt 1 bis 8 Stunden, wobei das Molverhältnis von Übergangsmetallverbindung zum Reduktionsmittel zum Alkanol zum Acrylsäuremethylester wie 1 zu 1 bis 5 zu 100 bis 1000 zu 100 bis 1000 zu wählen ist.

Die Präparation und Isolierung des Übergangsmetallkatalysatorkomplexes in einer definierten Form ist für dieses Verfahren nicht notwendig.

Bei Verwendung von Methanol wird zu 100 % β -Methoxypropionsäuremethylester gebildet.

Der Vorteil gegenüber herkömmlichen Verfahren besteht darin, daß neben der Addition gleichzeitig eine Umesterung des Substrats erfolgt, und daß das Verfahren ohne zusätzlichen Liganden bereits bei Raumtemperatur und geringen Verweilzeiten kostengün-

stig gestaltet werden kann. Als Übergangsmetallverbindung können Chelate der Übergangsmetalle, wie Acetylacetonat oder Diacetyldioximat, Salze von Carbonsäuren, wie Naphthenat und Ethylhexanoat, oder Halogenide in Form der Ligandübergangsmetall(II)-Komplexe eingesetzt werden.

Als Reduktionsmittel kann Lithiumbutyl oder eine andere alkali-metallorganische Verbindung Verwendung finden.

Als Alkanole können neben Methanol auch höhere primäre, sekundäre und tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Alkanole, wie Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec. Butanol, tert. Butanol, n-Pentanol, Pentan-3-ol, Cyclohexanol oder Menthol verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 mmol Acrylsäuremethylester wurden mit einer Katalysatorlösung, hergestellt aus 1 mmol Nickel(II)-acetylacetonat, 2 mmol n-Butyllithium und 100 mmol Methanol, 2 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Acrylsäuremethylesterumsatz beträgt 100 %, wovon 100 % β -Methoxypropionmethylester sind.

Beispiel 2

100 mmol Acrylsäuremethylester wurden mit einer Katalysatorlösung, hergestellt aus 1 mmol Cobalt(II)-acetylacetonat, 4 mmol Lithiumbutyl und 100 mmol Isopropanol 3 Stunden bei 35 °C geschüttelt.

Der Acrylsäuremethylesterumsatz beträgt 99 %, wovon 77 % β -Methoxypropionsäureisopropylester, 8 % Acrylsäureisopropylester, 7 % β -Methoxypropionsäuremethylester und 8 % β -Isopropoxypropionsäureisopropylester sind.

Beispiel 3

100 mmol Acrylsäuremethylester wurden mit einer Katalysatorlösung, hergestellt aus 1 mmol Nickel(II)-acetylacetonat, 2 mmol n-Butyllithium und 100 mmol n-Pentanol 5 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Der Acrylsäuremethylesterumsatz beträgt 96 %, wovon 60 % β -Methoxypropionsäurepentylester, 13 % Acrylsäurepentylester, 17 % β -Methoxypropionsäuremethylester und 10 % β -Pen-

toxypropionsäurepentylester sind.

Beispiel 4

100 mmol Acrylsäuremethylester wurden mit einer Katalysatorlösung, hergestellt aus 1 mmol Eisen(II)-acetylacetonat, 5 mmol n-Butylkalium und 500 mmol Isopropanol 3 Stunden bei 30 °C geschüttelt.

Der Acrylsäuremethylesterumsatz beträgt 98 %, wovon 73 % β -Isopropoxypropionsäureisopropylester, 22 % β -Methoxypropionsäureisopropylester, 2 % Acrylsäureisopropylester und 3 % β -Methoxypropionsäuremethylester sind,

Beispiel 5

100 mmol Acrylsäuremethylester wurden mit einer Katalysatorlösung, hergestellt aus 1 mmol Nickel(II)-acetylacetonat, 5 mmol n-Butyllithium und 700 mmol tertiär Butanol 7 Stunden bei 50 °C geschüttelt. Der Acrylsäuremethylesterumsatz beträgt 92 %, wovon 56 % β -tert. Butoxypropionsäuretert. butylester, 8 % Acrylsäuretert.-butylester, 7 % β -Methoxypropionsäuremethylester, 20 % β -tert. Butoxypropionsäuremethylester und 9 % β -Methoxypropionsäuretert. butylester sind.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Herstellung von β -Alkoxypropionsäurealkylester durch Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit höheren Alkanolen in Gegenwart von homogenen Übergangsmetallkatalysatorsystemen, die aus einer zwei- oder dreiwertigen Übergangsmetallverbindung, einer metallorganischen Verbindung und einer protischen Komponente gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Übergangsmetallverbindung mit einem Alkali-metallalkyl, der protischen Komponente - primärer, sekundärer oder tertiärer aliphatischer oder cycloaliphatischer Alkohol- und Acrylsäuremethylester bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1 zu 1 bis 5 zu 100 bis 1000 zu 100 bis 1000 mischt und innerhalb von 1 bis 8 Stunden bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise von 20 bis 70 °C und Drücken von 100 bis 500 kPa umsetzt.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Übergangsmetall(II)-verbindungen Chelate der Übergangsmetalle, Salze von Carbonsäuren oder Halogenide in Form der Ligand-Übergangsmetall(II)-verbindung eingesetzt werden können.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel Alkalimetallalkyle eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkanole primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec. Butanol, tert. Butanol, n-Pentanol, Pentan-3-ol, Cyclohexanol oder Menthol verwendet werden.