

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c, 69/66  
C 07 c, 103/58  
C 07 c, 79/16  
C 07 c, 49/24  
C 07 c, 121/34

52

Deutsche Kl.:

12 o, 21  
12 o, 19/03  
12 o, 25

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 155 113

Aktenzeichen: P 21 55 113.3

Anmeldetag: 5. November 1971

Offenlegungstag: 10. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 6. November 1970

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 87591

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Acrylverbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Celanese Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D. F., Dr.;  
Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,  
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Baylis, Anthony Basil, Corpus Christi, Tex.;  
Hillman, Melville Ernest Douglas, Sommerville, N. J. (V. St. A.)

DT 2155113

DR.-ING. WALTER ABITZ  
DR. DIETER F. MORF  
DR. HANS-A. BRAUNS  
Patentanwälte

München, 5. November 1971

2155113

Postanschrift / Postal Address  
8 München 86, Postfach 860109

Pienzenauerstraße 28  
Telefon 483225 und 486415  
Telegramme: Chemindus München  
Telex: (0) 523992

c-4938

CELANESE CORPORATION

522 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10036, V. St.A.

---

Verfahren zur Herstellung von Acryl-  
Verbindungen

---

Es ist bekannt, dass Alkylacrylat oder Acrylnitril mit einem Aldehyd in Gegenwart einer organischen Phosphorverbindung, beispielsweise Tricyclohexylphosphin unter Bildung des entsprechenden 2(1-Hydroxyalkyl)-acrylats oder -acrylnitrils reagieren ("Bulletin of the Chemical Society of Japan," Band 41, Nr. (11), Seite 2815, November 1968; Britische Patentschrift 1 168 000). Leider sind die Ausbeuten dieser Umsetzung sehr niedrig, weil der Katalysator während der Umsetzung sehr schnell erschöpft bzw. entaktiviert wird. Darüberhinaus finden zahlreiche Nebenreaktionen statt, wahrscheinlich infolge der für die Umsetzung benötigten erhöhten Temperaturen.

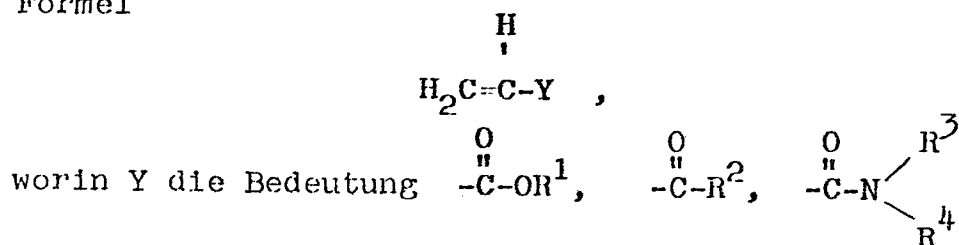
Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem ein Ester-, Nitril-, Amid- oder Ketonderivat einer

209820/1175<sup>1</sup>

$\alpha$ -,  $\beta$ -olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Aldehyd in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird, wobei der Katalysator ein cyclisches tertiäres Amin ist, welches wenigstens 1 Stickstoffatom gemeinsam an drei Ringe gebunden enthält, beispielsweise Triäthylendiamin (diazabicyclo-[2,2,2]-octan), Pyrrocolin, Chinclidin oder anderen ähnlichen sterisch ungehinderten tertiären Aminen, die verhältnismässig starke Basen darstellen. Als Produkte erhält man die entsprechenden 2(1-Hydroxyalkyl)-acrylate, -acrylnitrile, -acrylamide oder -vinylketone.

Nach einer typischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden äquimolare Mengen Acrylnitril und Acetaldehyd mit einer geringeren Menge Diazabicyclo-[2,2,2]-octan vermischt. Man lässt die Mischung bei Raumtemperatur (etwa 25° C) stehen, bis die Umsetzung im wesentlichen beendet ist. Das Produkt wird mehrere Male mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert und im Vakuum destilliert. Die prozentuale Umsetzung ist sehr hoch und man erhält als Produkt 2(1-Hydroxyäthyl)-acrylnitril.

Typische  $\alpha$ -,  $\beta$ -olefinisch ungesättigte Derivate von Carbonsäuren, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind die Acrylmonomeren der allgemeinen Formel



und -CN haben kann und  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils geradkettig oder verzweigte Ketten, substituierte oder unsubstituierte Alkylreste ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ ), substituierte oder

c-4938

unsubstituierte Cycloalkylreste ( $C_5-C_{12}$ ), einen cycloalkyl-substituierten Alkylrest, substituierte oder unsubstituierte Arylreste, Aralkylreste, Alkarylreste und dergleichen bedeuten können.

Unter den zahlreichen Acrylmonomeren, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, sind die folgenden repräsentativ:

Acrylnitril, Methylacrylat, Äthylacrylat, Iso-octylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Butylacrylat, Laurylacrylat, Phenylacrylat, Cyclohexylmethylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclopentylacrylat, Phenyläthylacrylat, p-Äthylphenylacrylat, m-Chlorphenylacrylat, p-Nitrophenylacrylat, Trichlormethylacrylat, p-Carboxymethylphenylacrylat, p-Methoxyphenylacrylat, Methyl-vinylketon, Isobutyl-vinylketon, Phenyl-vinylketon, Cyclohexyl-vinylketon, p-Chlorphenyl-vinylketon, Benzyl-vinylketon, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dibutylacrylamid, N,N-Dioctylacrylamid oder N,N-Dicyclohexylacrylamid.

Typische Aldehyde, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, haben die Formel  $RCHO$ , worin R einen substituierten oder unsubstituierten, verzweigten oder geradkettigen Alkylrest ( $C_1-C_8$ ), einen substituierten oder unsubstituierten, verzweigten oder geradkettigen niedrigen Alkenylrest ( $C_1-C_8$ ), einen substituierten oder unsubstituierten Alk- $(C_1-C_4)$ arylrest, einen substituierten oder unsubstituierten Aralkylrest ( $C_1-C_4$ ) oder einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest bedeuten. Der Arylrest in den drei letztgenannten Kategorien ist im allgemeinen ein Phenylrest.

Von den zahlreichen Aldehyden, die für die vorliegende Erfindung infrage kommen, seien beispielsweise

c-4938

genannt:

Azetaldehyd, n-Butyraldehyd, Phenylazetaldehyd, Benzaldehyd, Octanal, Crotonaldehyd, m-Äthylphenylazetaldehyd, m-Chlorbenzaldehyd, p-Nitrophenylazetaldehyd, m-Carbomethoxybenzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd.

Die für R und R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> vorher genannten Substituenten müssen unter den Umsetzungsbedingungen inert sein und dürfen praktisch nicht mit den an der Umsetzung teilnehmenden Reaktanten und dem Katalysator reagieren. Die vorher genannten Acrylmonomeren und die Aldehyde sind nur eine Auswahl der möglichen Verbindungen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Die Umsetzung findet bei Temperaturen im Bereich von etwa 0 °C bis etwa 200 °C, vorzugsweise etwa im Bereich von 25 °C bis 125 °C statt. Wird ein Lösungsmittel verwendet, so wird die Umsetzung am besten bei oder unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels vorgenommen.

Obwohl die Umsetzung unter Atmosphärendruck sehr gut verläuft kann man auch bei Überdruck oder Unterdruck arbeiten. Man kann diskontinuierlich sehr erfolgreich arbeiten, jedoch kann man die vorliegende Erfindung auch kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchführen.

Die Umsetzungskomponenten können in der Reaktionsmischung in praktisch jeder Konzentration vorliegen. Aus praktischen Gründen ist selbstverständlich eine untere und eine obere Grenze vorhanden. Im allgemeinen ist ein 1 : 1 Molverhältnis von Acrylmonomeren zu Aldehyd geeignet, jedoch erhält man gute Resultate auch im Bereich von etwa 1 : 0,5 und etwa 0,02 : 1, vorzugsweise etwa 1 : 0,75 bis etwa 0,2 : 1.

c-4938

Bezüglich der Katalysatorkonzentration ist es wünschenswert, dass der Katalysator im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten, nämlich des Acrylmonomeren und des Aldehyds, vorhanden ist. Vorzugsweise beträgt die Katalysatorkonzentration etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%.

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels vorgenommen werden. Typische Lösungsmittel sind beispielsweise Dioxan, Tetrahydrofuran (THF), Azetonitril, Methyl-äthylketon (MEK), Äthanol, Chloroform oder Äthylacetat. Vorzugsweise soll das Lösungsmittel ein Lösungsmittel sein, in dem sowohl die beiden Reaktanten als auch der Katalysator löslich ist. Es wurde auch festgestellt, dass ein Überschuss an Aldehyd sehr geeignet als Lösungsmittel ist.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Lösungsmittel sind nicht reaktiv, das heisst inert oder zumindest im wesentlichen nicht reaktiv mit den Reaktionskomponenten unter den Reaktionsbedingungen. Diese Inertheit betrifft in gleicher Weise die verschiedenen Substituenten, die an den verschiedenen Reaktanten, das heisst im Acrylmonomeren und dem Aldehyd enthalten sein können.

#### Beispiel 1

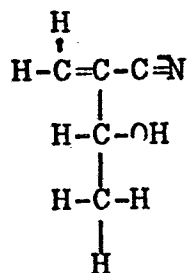
In ein 4,5 l-Gefäss werden Azetaldehyd (348 g, 7,9 Mol), Äthylacrylat (527 g, 5,27 Mol) und Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (29,4 g, 0,26 Mol) vorgelegt. Das Gefäss wird verschlossen und bei Raumtemperatur stehengelassen. Durch gaschromatographische Analyse stellt man fest, dass die



c-4938

octan (33,3 g, 0,3 Mol) vorgelegt. Nach 6tägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch wie in den vorstehenden Beispielen gewaschen und im Vakuum destilliert, wobei man 2-Cyano-3-hydroxyl-1-buten als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 59° C-/2 mm (363 g, 83,6 % Selektivität) erhält.

Das Produkt hat die folgende Konfiguration:

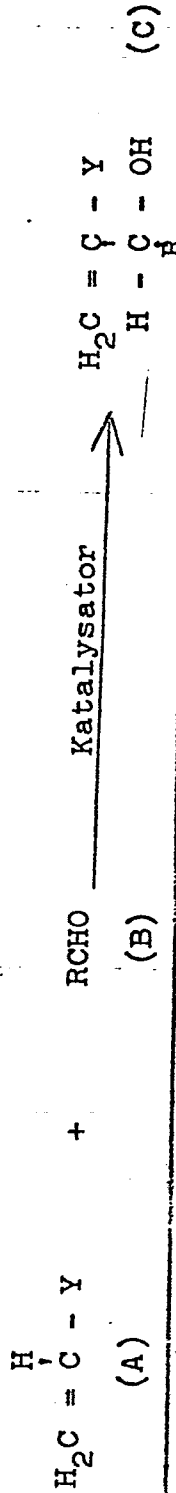


das heisst, dass es 2-Cyano-3-hydroxyl-1-buten oder 2(1-Hydroxyäthyl)acrylnitril ist.

Beispiele 4 bis 19

Die folgenden Beispiele werden in gleicher Weise wie das Beispiel 1 durchgeführt mit Ausnahme der in der Tabelle I angegebenen Werte. Soweit Temperaturen oberhalb etwa 28° C angewendet worden sind, wurde anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Reaktors ein Autoklav entsprechend dem in Beispiel 2 verwendeten Autoklaven verwendet:

Tabelle I



Bei- spiel	(A)	Lösungs- mittel	(B)	Konzentrationen		Temp. ° C	(C)	
				Kat. (Molverhältn.) (Gew.-%)	A:B			
4	N,N-Diäthyl- acrylamid	Dioxan	Isobutyraldehyd	D	2:1	1,0	25	2(1-Hydroxy-isobutyl)- N,N-diäthylacrylamid
5	Methylvinyl- keton	-	Azetaldehyd	D	1:12	2,2	10	2(1-Hydroxyäthyl)- 1-buten-3-on
6	Methyl- acrylat	-	Azetaldehyd	D	1:1,5	8,1	50	2(1-Hydroxyäthyl)- methylacrylat
7	Acrylnitril	-	n-Butyraldehyd	D	1:1	2,0	75	2(1-Hydroxybutyl)- acrylnitril
8	Äthylacrylat	THF	Crotonaldehyd	D	1:1	2,8	27	2(1-Hydroxy-2-butenyl)- äthylacrylat
9	Äthylacrylat	Dioxan	Phenylazetaldehyd	P	1:1	5,0	23	2(1-Hydroxy-2-phenyl- äthyl)- äthylacrylat
10	Äthylacrylat	-	Benzaldehyd	Q	1:1	2,0	155	2(1-Hydroxy-phenyl- methyl)- äthylacrylat

2155113

2155113

c-4938

Tabelle I (Fortsetzung)

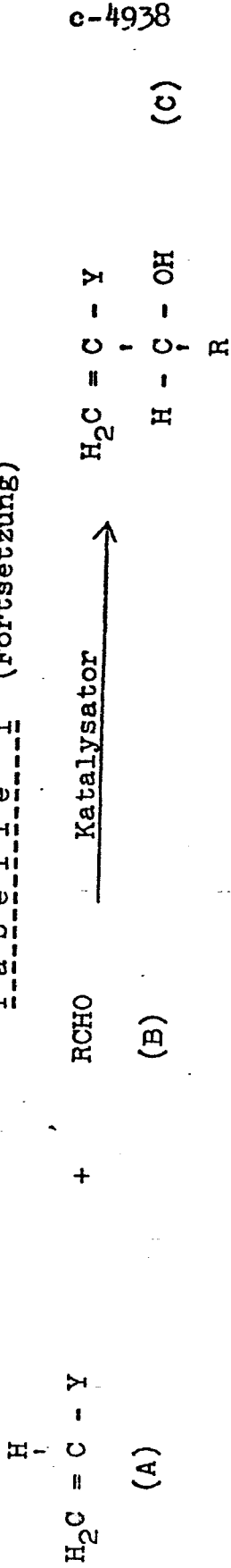


Bei- spiel	(A)	(B)	Lösungs- mittel	Katt	Konzentrationen		Temp. °C	(C)
					A:B	Kat. (Gew.-%)		
11	Phenylacrylat	m-Chlor- benzaldehyd	Dioxan	D	1:0,6	0,5	25	2(Hydroxy-m-chlorphenyl- methyl)-phenylacrylat
12	Cyclohexyl- acrylat	p-Methoxy- benzaldehyd	Äthynol	D	0,1:1,0	7,5	24	2-(Hydroxy-p-methoxy- phenylmethyl)-cyclohexyl- acrylat
13	m-Chlorphenyl- acrylat	Octanal	-	P	0,5:1	2,0	95	2(1-Hydroxyoctyl)-m- chlorphenylacrylat
14	p-Methoxyphenyl- acrylat	Benz- aldehyd	Dioxan	D	0,05:1	2,0	22	2(Hydroxy-phenylmethyl)- p-methoxyphenylacrylat
15	Cyclohexyl- vinylketon	p-Nitrophe- nylazet- aldehyd	MEK	D	0,5:1	4	25	2(1-Hydroxy-p-nitrophenyl- äthyl)-cyclohexyl-vinyl- keton
16	Phenyl-vinyl- keton	Azetaldehyd	THF	D	1:1	0,3	30	2(1-Hydroxyäthyl)-phenyl- vinyl-keton
17	Benzyl-vinyl- keton	Azetaldehyd	-	Q	1:1,2	7,5	24	2(1-Hydroxyäthyl)-benzyl- vinyl-keton

209820/1175

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle I (Fortsetzung)



Bei- spiel	(A)	(B)	Lösungs- mittel	Kat. <sup>+</sup>	A:B (Molverhältnis) (Gew. %)		Temp. °C	(C)
					Kat.	(Gew. %)		
18	Nitroäthylen	Azetaldehyd	-	D	0,3:1	2,1	25	2(1-Hydroxyäthyl)- nitroäthylen
19	N,N-Diphenyl acrylamid	Butyraldehyd	Dioxan	D	0,75:1	3,0	92	2(1-Hydroxybutyl)- N,N-diphenylacryl- amid

<sup>+</sup>Katalysator:

D = Diazabicyclo-[2,2,2]-octan

P = Pyrrocolin

Q = Chinolidin

209820/1175

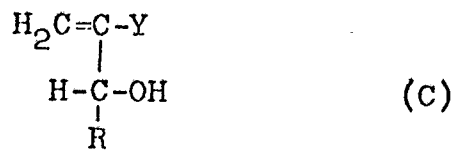
ORIGINAL INSPECTED

2155113

Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele  
beschränkt.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylverbindungen der allgemeinen Formel



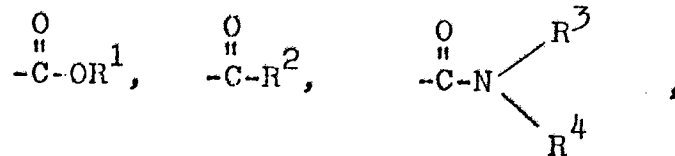
dadurch gekennzeichnet, dass man ein  $\alpha$ -,  $\beta$ -olefinisch ungesättigtes Carbonsäurederivat der allgemeinen Formel



mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel



in Gegenwart eines organischen tertiären Aminkatalysators umgesetzt, wobei Y in den Formeln (A) und (C)



oder -CN bedeuten, worin  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  verzweigtkettige oder geradkettige, substituierte oder unsubstituierte Alkylreste ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ ), substituierte oder unsubstituierte

c-4938

- Cycloalkylreste ( $C_5-C_{12}$ ), cycloalkylsubstituierte Alkylreste, substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Aralkyl-, oder Alkarylreste bedeuten und R in der Formel (B) einen substituierten oder unsubstituierten, verzweigt-kettigen oder geradkettigen Alkylrest ( $C_1-C_8$ ), substituierten oder unsubstituierten, verzweigt-kettigen oder geradkettigen Alkenylrest ( $C_1-C_8$ ), substituierten oder unsubstituierten Alk- $(C_1-C_4)$ arylrest, substituierten oder unsubstituierten Aralkylrest ( $C_1-C_4$ ) oder substituierten oder unsubstituierten Arylrest bedeuten, wobei die Substituenten unter den Reaktionsbedingungen inert sind und praktisch mit den Reaktionskomponenten und dem Katalysator nicht reagieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Umgebungstemperatur vorgenommen wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 0 bis etwa  $200^\circ C$  durchgeführt wird.
  4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen im Bereich von etwa 25 bis etwa  $125^\circ C$  durchgeführt wird.
  5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt wird.
  6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein cyclisches tertiäres Amin

c-4938

ist mit wenigstens einem Stickstoffatom gemeinsam an drei Ringe gebunden.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Diazabicyclo-[2,2,2]-octan ist.
8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Pyrrocolin ist.
9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Chinclidin ist.
10. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einer Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten (A) und (B) verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einer Konzentration von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktanten (A) und (B) verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktant (B) in einem erheblichen Überschuss vorhanden ist. und als Lösungsmittel dient.
13. Verfahren zur Herstellung von 2(1-Hydroxyäthyl)-äthylacrylat, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Umgebungstemperatur Äthylacrylat und Azetaldehyd in Gegenwart von Diazabicyclo-[2,2,2]-octan umsetzt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von 2(1-Hydroxyäthyl)-acrylnitril Acrylnitril anstelle von Äthylacrylat verwendet.