

1 Zielsetzung und Zusammenfassung

Die weltweit im 100.000 jato-Maßstab zur Verfügung stehenden Aktiv-Sauerstoff-Verbindungen der allgemeinen Struktur R-O-O-R' finden industriell hauptsächlich als Initiatoren für verschiedene Polymerisationsreaktionen in katalytischen Mengen Verwendung.

Das FORKAT-Teilprojekt C4 hatte die systematische Verbesserung von radikalkatalysierten Nicht-Polymer-Reaktionen zum Ziel, insbesondere von X-H-Additionen über Mehrfachbindungen. Dieser Reaktionstyp konnte bezüglich Umsatz, Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) durch Anwendung und Optimierung einer neuen Conti-Technologie entscheidend verbessert werden. Als „spin-off“ ergab sich im Zuge der Untersuchungen, daß die gleiche Technologie auch für Dehydrodimerisierungsreaktionen mit Vorteil anwendbar ist. In beiden Fällen wurden Beispiele für industriell relevante Zwischenprodukte erarbeitet, deren technische Umsetzung bevorsteht.

Da die neu optimierten Prozesse überdies ohne zusätzliche Lösemittel und mit nur geringen Mengen unproblematischer Abfallstoffe zurechtkommen, wird dem Bedürfnis nach umweltfreundlichen Methoden Rechnung getragen.

2 Radikalische Addition an Mehrfachbindungen

Systematisch betrachtet befindet sich dieser Reaktionstyp zwischen der in gleicher Weise ausgeführten Polymerisation von Olefinen und der Dehydrodimerisierung X-H-aktiver Moleküle. Je nach Wahl der Konzentrationsbedingungen findet eine dieser drei Reaktionen bevorzugt statt. Mit Hilfe der radikalischen Addition lassen sich C-C-Bindungen in einer Einstufenreaktion unter Verzicht auf zusätzliche Lösungsmittel knüpfen. Dabei sind beide Reaktionspartner breit variierbar.

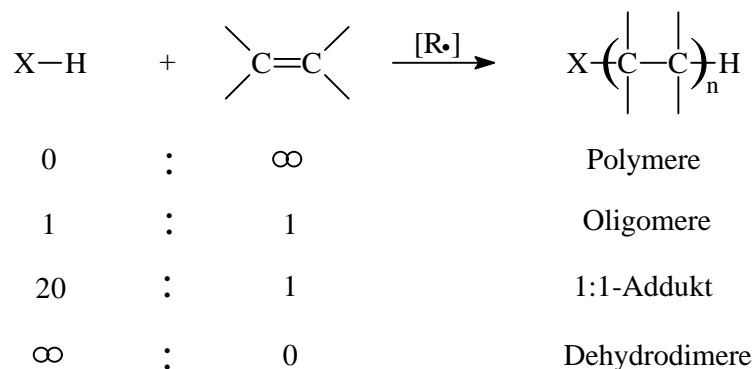


Abb.1: Konzentrationsabhängige Addition von X-H an Olefine

Die Initiierung der Addition erfolgt durch katalytische Mengen an Radikalen, die beispielsweise aus dem thermischen Zerfall organischer Peroxide resultieren. Je nach Wahl des Peroxids lassen sich Radikale unterschiedlicher Reaktivität erzeugen. Darüberhinaus ermöglichen die stark variierenden Halbwertszeiten der unterschiedlichen Peroxide bzw. Peroxidklassen das Arbeiten in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Die in diesem Projekt erarbeiteten Einstufensynthesen ermöglichen durch geeignete Wahl der Edukte die Darstellung interessanter Zwischenprodukte gemäß dem Schema Abb.2.

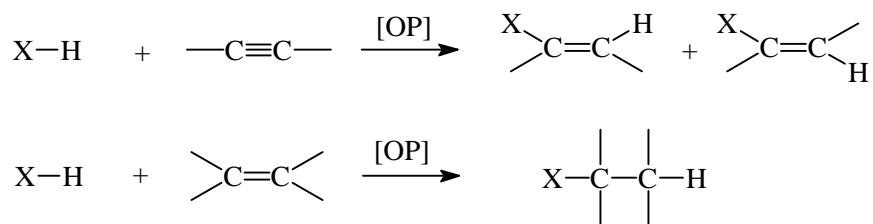


Abb.2: Addition von X-H an ungesättigte Verbindungen

Addition von Alkoholen an Mehrfachbindungssysteme

Bei der Addition von 2-Propanol an 1-Hexen kann aus zwei wohlfeilen Rohstoffen der tertiäre Alkohol 2-Methyl-2-octanol hergestellt werden:



Abb.3: Addition von 2-Propanol an 1-Hexen

2-Methyl-2-octanol findet als wertvoller Riechstoff sowie möglicher Rohstoff für neuartige organische Peroxide Anwendung. Das entsprechende Hydroperoxid kann beispielsweise als Desinfektionsmittel Verwendung finden. Durch Umsetzung zu einem Perneodecanoat (Perester) ist der Einsatz für Polymerisationen, als Vernetzungsmittel oder für die Härtung von UP-Harzen denkbar.

Für Additionsreaktionen spielen die Konzentrationsverhältnisse eine zentrale Rolle. So beeinflusst die Menge an eingesetztem Olefin u.a. die Bildung von höheren Telomeren. Die Konzentration des Radikalstarters bestimmt nicht nur den Umsatz des Olefins, sondern auch die Bildung von Nebenprodukten wie beispielsweise die Dehydrodimerisierung der H-aktiven Komponente oder die Bildung höherer Telomere. Weiter ergibt sich ein großer Unterschied zwischen der portionsweisen oder einmaligen Zugabe des Radikalstarters. Daher ist es sinnvoll, bei dem Vergleich von Ergebnissen (Batch und kontinuierlich), vor allem die Raum-Zeit-Ausbeute in Betracht zu ziehen, da auf diese Weise eine objektive Beurteilung möglich ist. Aus Tab.1 ist ersichtlich, daß der hier neu entwickelte kontinuierliche FORKAT-Prozeß eine ca. 40-fache RZA ermöglicht. Bei der Variation der addierten α -Olefine ergibt sich eine steigende Ausbeute mit zunehmender Kettenlänge des verwendeten α -Olefins.

Tab.1: Addition sekundärer Alkohole an Olefine

Alkohol Mole	Olefin Mole	DTBP Mole	Temp [°C]	Reaktions- dauer [h]	Ausbeute ^a [%]	RZA ^b [g/h]
2-Propanol 5	1-Hexen 1	0,1	135	BATCH 21	18	0,8
2-Propanol 5	1-Hexen 1	0,1	185	FORKAT 0,25	32	31
2-Propanol 20	Allylalkohol 1	0,2	125-130	BATCH 36	31	0,2
2-Propanol 20	Allylalkohol 1	0,2	193	FORKAT 0,25	39	7,7
2-Propanol 20	1-Hexen 1	0,2	185	FORKAT 0,25	38	6,6
2-Propanol 20	1-Octen 1	0,2	185	FORKAT 0,25	46	9,4
2-Propanol 20	1-Dodecen 1	0,2	185	FORKAT 0,25	54	14,0
2-Propanol 20	1-Octadecen 1	0,2	185	FORKAT 0,25	60	20,1

^a Ausbeute bezogen auf eingesetztes Olefin

^b Die Raum-Zeit-Ausbeuten werden jeweils für das gleiche Reaktionsvolumen angegeben.

Der Grund für die generell bei der Anwendung der FORKAT-Technologie höheren Raum-Zeit-Ausbeuten liegt in der Verwendung einer kontinuierlich geführten Hochdruckreaktion bei

Temperaturen von ca. 185°C. Auf diese Weise kann die thermische Generierung der Starterradikale trotz niedrigsiedender Edukte bei der erforderlichen Temperatur (Determinierung durch die Halbwertszeit des verwendeten organischen Peroxids) durchgeführt werden. Gleichzeitig wird durch die kontinuierliche Reaktionsführung ein hoher Durchsatz ermöglicht, ohne daß das Produkt einer übermäßigen thermischen Belastung ausgesetzt wird. Für die Synthese von DHAD (2,5-Dimethylhexan-2,5-diol) ist die radikalische Addition von 2-Propanol an MBE (2-Methyl-3-buten-2-ol) eine industriell verwirklichte Syntheseroute. Wie die Ergebnisse der Entwicklung im Rahmen dieses FORKAT-Projektes zeigt (Tab.2), erreicht man durch die Addition an das kostengünstigere Alkin MBI (2-Methyl-3-buten-2-ol) eine ca. 25% höhere Ausbeute, so daß angesichts niedrigerer Rohstoff- und Abfallentsorgungskosten eine Produktion von DHAD auf diesem Umweg in Frage kommt. Die Kosten der erforderlichen Hydrierung von DHED (2,5-Dimethylhex-3-en-2,5-diol) zu DHAD könnten dabei überkompensiert werden.

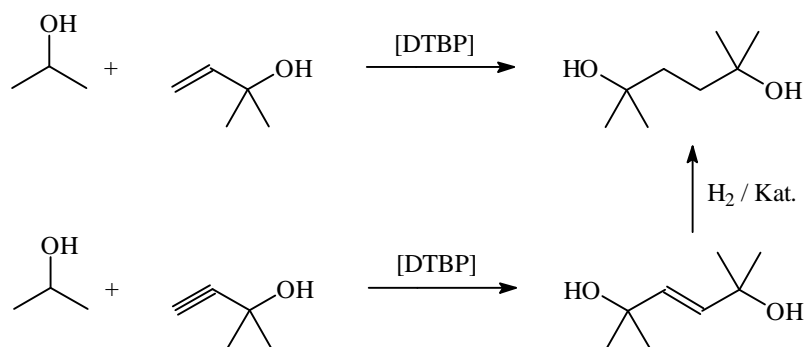


Abb.4: Addition von 2-Propanol an MBE und MBI

Tab.2: Addition von 2-Propanol an MBE und MBI

Alkohol Mole	Olefin Mole	DTBP Mole	Temp [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute ^a [%]	RZA ^b [h]
2-Propanol 30	MBE 1	0,2	177	0,125	65	15,8
2-Propanol 30	MBI 1	0,2	177	0,125	82	19,7

^a Ausbeute bezogen auf eingesetztes MBE bzw. MBI

^b Die Raum-Zeit-Ausbeuten werden jeweils für das gleiche Reaktionsvolumen angegeben.

Addition von Aldehyden an Olefine

Die Addition von beispielsweise Butyraldehyd an 1-Octen zeigt den beträchtlichen Einfluß der verfügbaren Radikalstarter. Wie Tab.3 zeigt, erreicht man in diesem Fall mit TBHP, DTBP und DCUP in diesem Fall nur niedrige Selektivitäten des 1:1-Adduktes 4-Dodecanon (Abb.5, I), da bei den erforderlichen hohen Temperaturen die Decarbonylierung von Butyraldehyd und die Dimerisierung zu 4,5-Octandion (Abb. 5, III) stark zunehmen. Zudem kommt es durch die Bildung von Methylradikalen (aus der β -Spaltung von tert.-Butoxyradikalen zu Aceton und Methylradikalen) vermehrt zur Abstraktion von α -H-Atomen des Aldehyds, so daß die Bildung von 2-Ethyldecan-1-al (Abb. 5, II) mit steigender Temperatur zunimmt. Für diese Reaktion ist somit die Verwendung von TBPPI aufgrund dessen niedriger SADT (self accelerating decomposition temperature) am günstigsten.

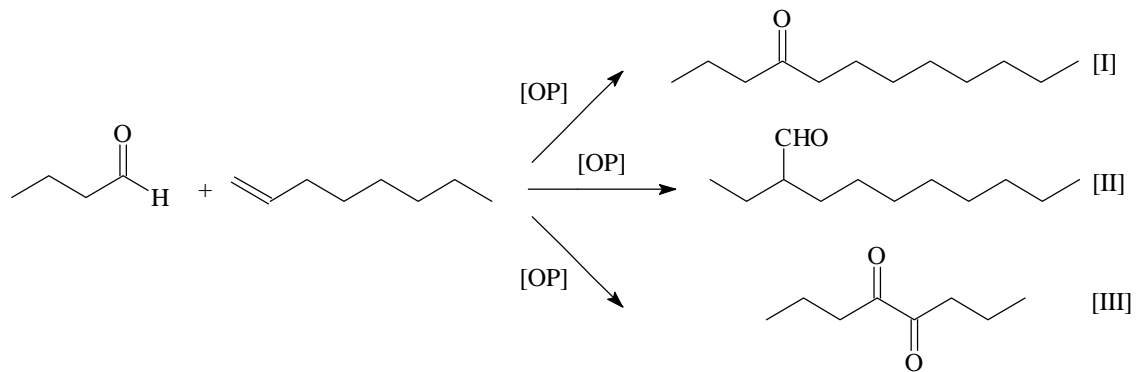


Abb.5: Addition von Butyraldehyd an 1-Octen

Tab.3: Selektivitäten der Addition von Butyraldehyd an 1-Octen

Starter	Temp [°C]	Druck [bar]	Selektivität, I [%]	Selektivität, II [%]	Selektivität, III [%]
DTBP ^a	185	50	18	18	20
TBPPI ^b	100	40	61	9	6
DCUP ^c	175	70	18	13	20
TBPIN ^d	160	70	34	16	12
TBHP ^e	230	90	14	17	23

^a Di.-tert.-Butylperoxid, ^b tert.-Butylperpivalat, ^c Dicumylperoxid, ^d tert.-Butylperisoneodecanoat,

^e tert.-Butylhydroperoxid

Addition von Ketonen an Olefine

Bei der Addition von beispielsweise Aceton an 1-Octen (Abb.6) werden für die Initiierung, im Gegensatz zur Addition von Aldehyden, nucleophile Radikale wie beispielsweise Methylradikale benötigt. Aus diesem Grund liefern hier Starter mit hoher SADT gute Ausbeuten an 1:1-Addukt. Die Addition des intermediär gebildeten Acetonylradikals erfolgt besonders gut an elektronenreiche Olefine. Um die Weiterreaktion von 2-Undecanon zu 9-Nonadecanon zu verhindern sind kurze Verweilzeiten nötig, die in einer drucklosen Batch-Reaktion nicht ermöglicht werden konnten.

Desweiteren wurden cyclische Ketone an unterschiedliche Olefine addiert. Das aus 2-Octyl-cyclohexanon hergestellte Perketal hat eine mögliche Anwendung als Vernetzer.

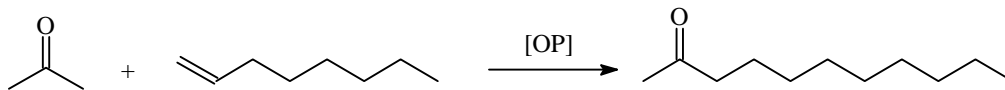


Abb.6: Addition von Aceton an 1-Octen

Tab.4: Addition von Aceton an 1-Octen

Keton Mole	Olefin Mole	Starter Mole	Reaktionsdauer [h]	Temperatur [°C]	Ausbeute ^b [%]
Aceton 20	1-Octen 1	DTBP 0,2	0,25	185	39,1
Aceton 20	1-Octen 1	TBPPI 0,2	0,25	105	10,6
Aceton 20	1-Octen 1	TBPIN 0,2	0,25	153	37,4
Aceton 20	1-Octen 1	BP ^a 0,2	0,25	127	22,4

^a Dibenzoylperoxid, ^b Ausbeute bezogen auf eingesetztes 1-Octen

3 Dehydrodimerisierungen

Die Dehydrodimerisierung von X-H stellt zunächst eine unerwünschte Nebenreaktion bei radikalischen Additionen dar. Sie tritt dann bevorzugt auf, wenn die Konzentration an ungesättigter Verbindung zu gering ist. Beim Zerfall eines organischen Peroxids in Gegenwart ausschließlich einer X-H-aktiven Verbindung, wird die Dehydrodimerisierung von X-H zu X-X dagegen zur Hauptreaktion und läßt sich gezielt durchführen.

Am Beispiel der aus Methanol, Ethanol und Isopropanol zugänglichen Produkte sollen die Vorteile der im Rahmen dieses Projektes entwickelten kontinuierlichen Reaktionsführung dargestellt werden.

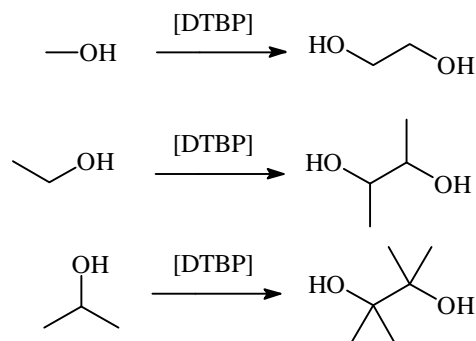


Abb.7: Darstellung von Glykolen durch Dehydrodimerisierung

Es zeigt sich, daß bei der Verwendung von DTBP als Starter sowohl die Ausbeuten, als auch die Raum-Zeit-Ausbeuten in der kontinuierlichen Verfahrensweise höher liegen als im Batch-Maßstab (Tab.5). Verantwortlich dafür sind die im kontinuierlichen Betrieb wesentlich kürzeren Verweilzeiten. Zudem werden durch die hohen Reaktionstemperaturen vorwiegend Methyl-Radikale aus DTBP gebildet, die für die H-Abstraktion am α -C-Atom der Alkohole besser geeignet sind.

Eine weitere Variante dieser Reaktion ist durch die Wahl unterschiedlicher X-H-aktiver Verbindungen zugänglich, wodurch sich gemischte Dehydrodimerisierungsprodukte erzeugen lassen. So bilden sich aus Methanol und Ethanol nicht nur jeweils die beiden einfachen DHD-Produkte Ethylenglykol und 2,3-Butandiol, sondern auch das gemischte Dehydrodimere 1,2-Propandiol.

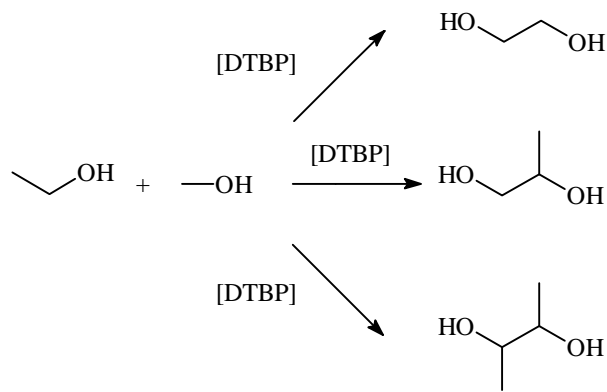


Abb.8: Darstellung von Glykolen durch gemischte Dehydrodimerisierung

Wie bei den einfachen Dehydrodimerisierungen liegen sowohl die Ausbeuten, als auch die Raum-Zeit-Ausbeuten des gemischten Dehydrodimerisierungsproduktes bei der kontinuierlichen Verfahrensweise höher, als im Batch-Ansatz (Tab. 5).

Tab. 5: Dehydrodimerisierungen von Alkoholen zu Glykolen

Alkohol Mole	DTBP Mole	Temp [°C]	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute ^a [%]	RZA ^b [g/h]	Glykol
Methanol 20	1	140	10	BATCH 26	0,7	Ethylen-glykol
Methanol 20	1	193	0,125	FORKAT 20	5,3	Ethylen-glykol
Ethanol 20	1	140	10	BATCH 41	0,8	2,3-Butan-diol
Ethanol 20	1	193	0,125	FORKAT 46	8,5	2,3-Butan-diol
2-Propanol 20	1	140	10	BATCH 14	0,3	Pinakol
2-Propanol 20	1	193	0,125	FORKAT 23	4,3	Pinakol
Methanol + Ethanol (2:1)	1	140	10	BATCH 22	0,4	1,2-Propan-diol
Methanol + Ethanol (2:1)	1	193	0,125	FORKAT 24	4,5	1,2-Propan-diol

^a Ausbeute bezogen auf eingesetzten Starter

^b Die Raum-Zeit-Ausbeuten werden jeweils für das gleiche Reaktionsvolumen angegeben.

4 **Ausblick**

Ein Teil der hier nur exemplarisch vorgestellten Synthesen wurde bereits in der Literatur beschrieben. Es handelt sich dabei ausnahmslos um Batch-Ansätze mit Reaktionszeiten von bis zu 40 Stunden. Im Rahmen dieser Arbeit ließen sich diese Synthesen bei gesteigerten Selektivitäten und Umsätzen mit Verweilzeiten von teilweise nur 5 min durchführen.

Damit wurde die Grundlage geschaffen, solche Reaktionen in den technisch-industriellen Maßstab umzusetzen.