

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) C45–50
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21970PC

Preliminary communication

Hochaktive Katalysatorsysteme für die Vinylethersynthese aus Acetylen und Alkoholen— Kaliumalkoholat/Kronenether in Kohlenwasserstoffen

Dirk Steinborn ^{*}, Holger Mosinski und Thomas Rosenstock

*Technische Hochschule Leuna-Merseburg, Institut für Anorganische Chemie,
O-4200 Merseburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. April 1991)

Abstract

The activity of well-known alkaline-containing catalyst systems for the formation of vinyl ethers from alcohols and acetylenes can be remarkably increased by using a superbasic system: KOR–crown ether in an aprotic solvent (especially in hydrocarbons). To achieve a high catalytic activity a low concentration of alcohol in the hydrocarbon phase is essential. The results are discussed in terms of solvation of alcoholate anion.

Vinylether finden in der organischen Synthese sowohl im Labor als auch im industriellen Maßstab vielfältige Verwendungen. Die wichtigste industrielle Synthese ist die alkalisch katalysierte Addition von Alkoholen an Acetylen nach Reppe bei Temperaturen oberhalb 120 °C [1]. Das erfordert zur Vinylierung niedrig siedender Alkohole Drucke bis zu 2,5 MPa, was wiederum eine aufwendige Sicherheitstechnik bedingt. Trofimov [2] hat gezeigt, daß mit superbasischen Systemen wie DMSO/KOH und DMSO/NaOH zahlreiche Additionsreaktionen von Nucleophilen an Acetylene unter milderer Reaktionsbedingungen durchgeführt werden können. Die Vinylierung von Polyolen erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 120 °C und Drucken von 0,1–2 MPa. Insbesondere durch Deprotonierung des DMSO ist dessen Stabilität unter den Reaktionsbedingungen über einen längeren Zeitraum nicht gewährleistet. Wir haben die katalytischen Eigenschaften von Systemen hoher Anionenaktivität untersucht, ohne daß dabei hochsiedende dipolar aprotische Lösungsmittel Verwendung finden.

Zunächst wurde gezeigt, daß Lewis-Basen prinzipiell in der Vinylethersynthese nach Reppe als Kokatalysatoren wirken. Die Butylvinyletherbildung aus BuOH und Acetylen wird durch Kaliumbutoxid deutlich besser katalysiert als durch Kaliumhydroxid, vgl. Fig. 1. Setzt man der butanolischen KOH Wasser zu, sinkt die katalytische Aktivität. Scheidet man durch azeotrope Destillation Wasser ab, steigt

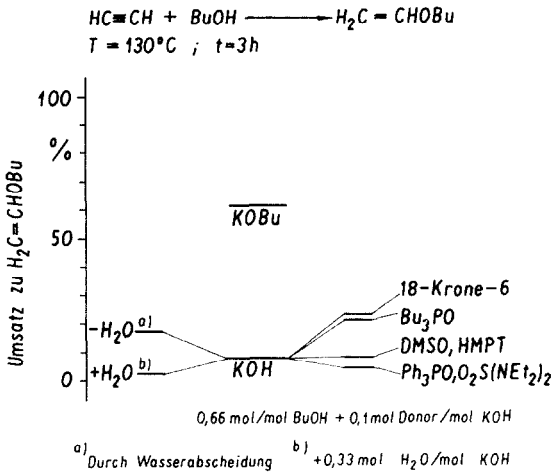


Fig. 1. Zur Katalyse der Butylvinyletherbildung durch KOH und KOBu.

die Aktivität, ohne die Aktivität des unter anaeroben Bedingungen hergestellten Kaliumbutoxids zu erreichen.

Der Einfluß von 0,1 mol Kosolvens/mol KOH (entsprechend 7–19%) auf die kaliumhydroxidkatalysierte Vinylierung von Butanol ist in Fig. 1 dargestellt. Lediglich 18-Krone-6 und Bu_3PO beschleunigen die Reaktion, während DMSO, HMPT sowie $\text{O}_2\text{S}(\text{NEt}_2)_2$ keinen Einfluß ausüben bzw. sie verlangsamen. Ph_3PO erleidet Zersetzung unter Abspaltung von Benzen.

Die durch KOMe katalysierte Methylvinyletherbildung aus MeOH und Acetylen läuft bereits bei 70°C bei einer Katalysatorkonzentration von 0,2 mol KOMe/mol

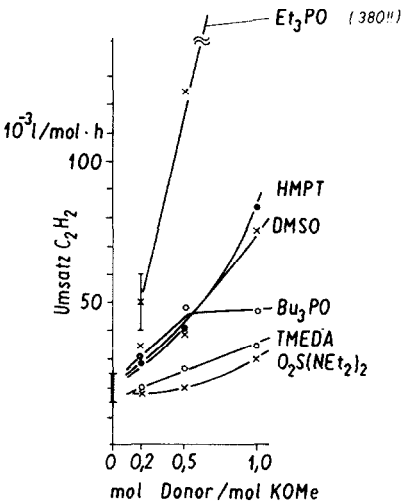
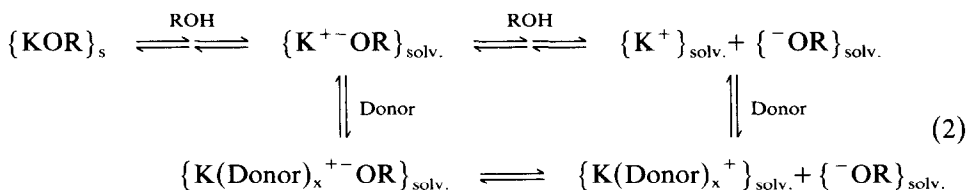
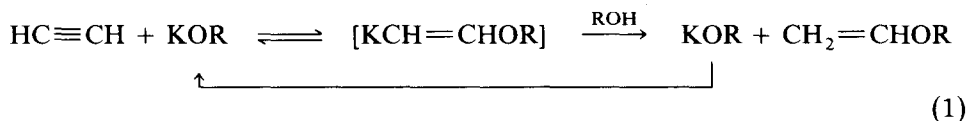


Fig. 2. Zum kokatalytischen Einfluß von Lewis-Basen auf die kaliummethoxidkatalysierte Methylvinyletherbildung (0,2 mol KOMe/mol MeOH; $T = 70^\circ\text{C}$).

MeOH mit einer relativ langsamen Reaktionsgeschwindigkeit von 0,015–0,025 l C₂H₂/(mol KOMe h) ab. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Vinyletherbildung von der Konzentration von zugesetztem Kosolvens ist in Fig. 2 dargestellt. Bemerkenswert ist der Einfluß von Et₃PO, das bei einem Zusatz von 1 mol/mol KOMe (entsprechend einem Gehalt von 37% im Reaktionsgemisch) die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa das 20fache erhöht.

Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Vinylierung von Alkoholen die Addition des Alkoholats an Acetylen ist (Gl. 1) [3–5], wird die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich durch Konzentration und Nucleophilie des Alkoholats bestimmt und kann der kokatalytische Einfluß von Lewis-Basen durch eine Beeinflussung der gemäß Reaktionsschema 2 gekoppelten Gleichgewichte im Sinne einer zunehmenden Ionenseparation verstanden werden.



Eine bemerkenswerte Erhöhung der katalytischen Aktivität ist zu verzeichnen, wenn mit einem superbasischen System wie KOR/18-Krone-6 gearbeitet wird [7], vgl. die Angaben in Tab. 1 im Vergleich mit den Reppe-Systemen. Eine hohe katalytische Aktivität wird in wenig polaren aprotischen Lösungsmitteln wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenaromaten und auch hochsiedenden

Tabelle 1

Überblick über die Vinylierung von Methanol und Butanol mit KOR/Kronenether als Katalysatorsystem in wenig polaren Lösungsmitteln ($T = 70^\circ\text{C}$)

Katalysatorsystem	Lösungsmittel	ROH	[Krone] in mol/ l LM	[Krone]/ [KOR]	Umsatz in l C ₂ H ₂ / (mol Krone h)
1 KOMe/18-Krone-6	Xylen	MeOH	0,4	1/5–1/1,05	18 ··· 24
	Chlorbenzen	MeOH	0,4	1/5	40
	Dibutylether	MeOH	0,4	1/5	15
	Tetralin	MeOH	0,4	1/5	20
KOMe/Dibenzo-18-Krone-6	Xylen	MeOH	0,15	1/5	5
KOH/18-Krone-6	Xylen	MeOH	0,2	1/5 ^a	13
KOBu/18-Krone-6	Xylen	BuOH	0,5	1/1,5	105
2 KOMe	MeOH bzw. MeOH/Xylen		0 ^b		– 0,02 ^c
	MeOH bzw. MeOH/Xylen		1	1/5	0,2–0,4

1: Alle Umsätze beziehen sich auf einen optimalen Gehalt an ROH im Reaktionsgemisch (siehe Text). 2: Vinylierung in Methanol bzw. Methanol/Xylen-Gemisch (1/1) zum Vergleich.

^a [Krone]/[KOH]. ^b 5 mol KOMe/l Lösungsmittel. ^c Umsatz in l C₂H₂/(mol KOMe h).

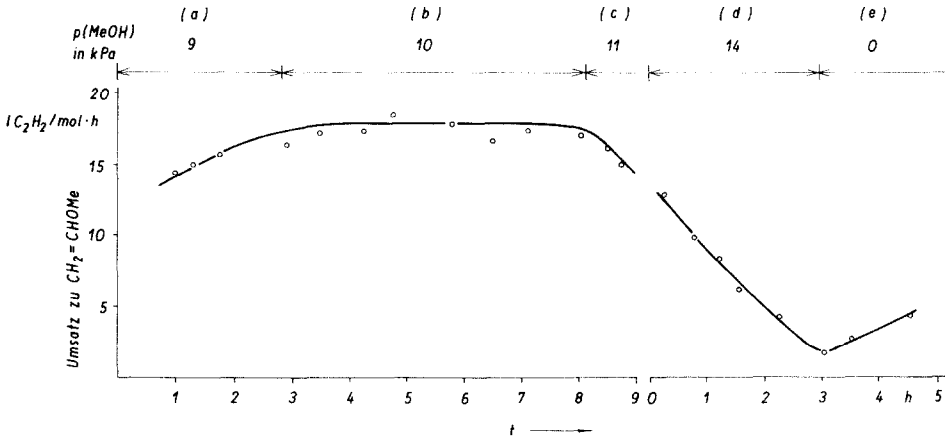


Fig. 3. Zur Katalyse der Methylvinyletherbildung durch KOMe/18-Krone-6 in Xylen als Lösungsmittel.

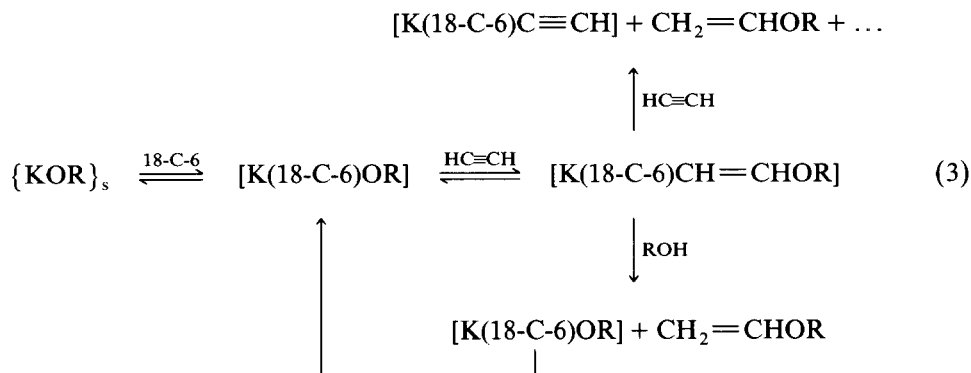
Ethern erreicht. Bei Einsatz von Dibenzo-18-Krone-6 als komplexierendes Agens ist im Vergleich mit der unsubstituierten Krone eine geringere Katalysatoraktivität zu verzeichnen. Setzt man KOH anstelle von KOMe ein, ist die Aktivität geringer. Ebenso führt die Verwendung von Polyethylenglycolen, deren Hydroxylgruppen im Verlaufe der Reaktion vinyliert werden, anstelle des Kronenethers zu einem Aktivitätsverlust: Es werden Umsätze zwischen 4 und 6 l C₂H₂/(mol Polyethylenglycol h) erreicht [8]. Dieser Reaktivitätsunterschied ist in der geringeren Komplexbildungstendenz der Polyglycole/-glycolether im Vergleich mit den Kronenethern begründet.

Grundsätzlich ist bei all diesen Umsetzungen eine niedrige Konzentration des Alkohols in der Lösung essentiell für eine hohe Katalysatoraktivität. Im Falle der Butylvinyletherbildung mit KOBu/18-Krone-6 als Katalysator findet bei einer Butanolkonzentration über ca 1 mol BuOH/mol KOBu bei 70 °C keine Reaktion mehr statt. Wird die Alkoholkonzentration zu klein ([BuOH] → 0), tritt Dunkelfärbung der Reaktionslösung infolge Zersetzung des gebildeten β-Butoxyvinylkaliums ein, wobei zunächst in einer Protolysereaktion Kaliumacetylid gebildet wird.

Niedrigsiedende Alkohole wie Methanol können vorteilhaft mit dem Acetylenstrom in den Reaktor geleitet werden. Bei einer der Reaktionstemperatur und der Katalysatorkonzentration angepaßten Dosierung des Alkohols läßt sich auf einfache Weise eine kontinuierliche Reaktionsführung erreichen, vgl. Fig. 3: Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ($T = 70^\circ\text{C}$; $[\text{KOMe}]/[\text{18-Krone-6}] = 5/1$; $[\text{18-Krone-6}] = 0,3 \text{ mol/l}$ in Xylen) gewährleistet ein Partialdruck $p(\text{MeOH}) = 10 \text{ kPa}$ eine gleichbleibend hohe Reaktionsgeschwindigkeit über einen längeren Zeitraum (b). Bei einem Partialdruck $p(\text{MeOH}) = 9 \text{ kPa}$ ist infolge zu geringen Methanolgehaltes eine allmähliche Braunfärbung zu verzeichnen (a), und bei $p(\text{MeOH}) = 11 \text{ kPa}$ tritt wegen allmählicher Anreicherung von MeOH in der organischen Phase ein Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit ein (c). Bei einem noch höheren Methanolgehalt ($p(\text{MeOH}) = 14 \text{ kPa}$) fällt der Umsatz zu Methylvinylether stark ab (d). Unterberichtet man die Methanolzufuhr völlig ($p(\text{MeOH}) = 0 \text{ kPa}$), reagiert das überschüssige Methanol langsam ab, und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt wieder

an (e). Die in Tab. 1 angegebenen höheren Umsätze erreicht man, wenn eine sehr niedrige Methanolkonzentration in der Lösung aufrecht erhalten wird, wobei aber eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches infolge partieller Zersetzung nicht vermieden werden kann.

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Reaktion gemäß Reaktionsschema 3 verläuft, wobei für eine hohe Aktivität und Stabilität eine hinreichend kleine Alkoholkonzentration in der Reaktionslösung aufrechterhalten werden muß.



Für die Methylvinyletherbildung ergeben sich bei Aufrechterhaltung der optimalen Alkoholkonzentration im Reaktionsgemisch im Bereich von 70–110 °C mit KOMe/18-Krone-6 als Katalysator in Xylen folgende Umsätze: 70 °C: 18–24 l C₂H₂/(mol Krone h); 90 °C: 37 l C₂H₂/(mol Krone h); 110 °C: 44 l C₂H₂/(mol Krone h). Unter der Voraussetzung, daß die Butylvinyletherbildung zwischen 70 und 150 °C eine gleiche Temperaturabhängigkeit aufweist wie die Methylvinyletherbildung zwischen 70 und 110 °C, ergibt sich gegenüber dem klassischen Reppe-Verfahren bei 147 °C eine etwa 10fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit:

Katalysator	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (C ₂ H ₂) (MPa)	Umsatz (l C ₂ H ₂ /(mol h))
KOBu/18-Krone-6 in Xylen	70	0,1	105
	147	0,1	330–470 (extrapol.)
KOBu in Butanol [5]	147	0,45 ^a	20–45

^a Stickstoff, Acetylen.

Die Untersuchungen belegen an einem weiteren Beispiel (vgl. [9]), daß die chemische Reaktivität von Nucleophilen in hohem Maße durch Komplexbildung und Solvatation variiert werden kann. Die Untersuchungen werden unter Einbeziehung anderer Nucleophile durchgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter anaeroben Bedingungen unter Argon bzw. Acetylen ausgeführt. Das Acetylen wurde einer Stahlflasche entnommen und über Schwefelsäure und Molsieb gereinigt. Methanol wurde vor Verwendung von NaBH₄/FePc abdestilliert.

Die Umsetzungen sind in einem beheizbaren Reaktor (Volumen 100 ml) durchgeführt worden, der mit einem speziell ausgebildeten Rührer versehen ist, der eine intensive Durchmischung des Reaktionssystems gewährleistet. Der Volumenstrom an Acetylen ist vermittels eines Kapillarströmungsmessers gemessen worden. Flüssige Proben sind aus dem Reaktor mit einer Injektionsspritze entnommen und gaschromatographisch analysiert worden (GCHF 18.3-4 von Chromatron Berlin; Trennsäule 3 m Sapal auf Inerton Super). Der Methylvinylethergehalt ist direkt am Reaktorausgang vermittels eines on-line gekoppelten Gaschromatographen bestimmt worden.

Dank. Dem Fond der chemischen Industrie im Verband der chemischen Industrie e.V. sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 23, S. 597, Verlag Chemie, Weinheim 1983; W. Reppe, Liebigs Ann. Chem., 601 (1956) 81
- 2 B. Trofimov, Z. Chem., 26 (1986) 41
- 3 S.I. Miller und G. Shkapenko, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 5038
- 4 S. Otsuka, Y. Matsui und S. Murahashi, Nippon Kagaku Zasshi, 77 (1956) 766
- 5 E. D. Holly, J. Org. Chem., 24 (1959) 1752
- 6 A.R. Rao und R.K. Deshpande, Indian J. Technol., 20 (1982) 111
- 7 D. Steinborn, H. Mosinski, R. Taube, H. Marschner und J. Bauer, WP C 07 C/339 377-1, 1990.
- 8 D. Steinborn, H. Mosinski, R. Taube, H. Marschner und J. Bauer, WP C 07 C/339 378-8, 1990.
- 9 F. De Jong und D.N. Reinhoudt, Adv. Phys. Org. Chem., 17 (1980) 279; E. Weber und F. Vögtle, Top. Curr. Chem., 98 (1981) 1; C.J. Pedersen, Angew. Chem., 100 (1988) 1053