

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmelde­nummer: **78100420.5**

⑥ Int. Cl.²: **C 07 D 303/04, C 07 D 301/14**

⑱ Anmeldetag: **18.07.78**

⑳ Priorität: **29.07.77 DE 2734242**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.02.79 Bulletin 79/3**

㉒ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

⑦② Erfinder: **Rauleder, Gebhard, Dr.**
Cheruskerstrasse 31
D-4000 Düsseldorf. (DE)

⑦③ Erfinder: **Seifert, Hermann, Dr.**
Rurwegasse 4
D-5000 Köln. (DE)

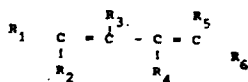
⑦④ Erfinder: **Waldmann, Helmut, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 59
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

⑦⑤ Erfinder: **Schwerdtel, Wulf, Dr.**
Hegelstrasse 9
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

⑦⑥ Erfinder: **Swodenk, Wolfgang, Dr.**
Auf dem Broich 5
D-5068 Odenthal 1. (DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiranen.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiran und substituierten Vinyloxiranen aus Polyenen und Percarbonsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Polyen der Formel



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und worin R_1 mit R_2 , R_1 mit R_4 oder R_1 mit R_5 einen carbocyclischen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können, mit einer Lösung einer 3 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Percarbonsäure in einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem chlorierten, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoff bei einem Molverhältnis von Polyen zur Percarbonsäure wie 1,1 : 1 bis 10 : 1 und bei einer Temperatur von -20°C bis $+100^\circ\text{C}$ umgesetzt.

EP 0 000 534 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Dz/AB

Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiranen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiranen aus Polyenen und Percarbonsäuren.

5 Vinyloxirane haben als Monomere aufgrund ihrer bifunktionellen Struktur eine besondere Bedeutung. Sie finden deshalb sowohl auf dem Gebiet der Lacke und Kunststoffe als auch als organische Zwischenprodukte Verwendung. Ein technischer Einsatz der Vinyloxirane ist in größerem Maße bisher nicht erfolgt, da noch kein befriedigendes technisches Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung gestanden hat.

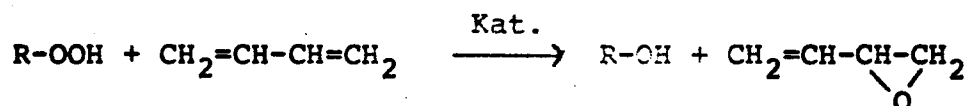
10 Es sind bereits viele Methoden zur Umwandlung von Olefinen in Oxirane bekannt, und es ist auch versucht worden, diese Methoden zur Herstellung von Vinyloxiranen anzuwenden. So wird in der USA-PS 3 232 957 vorgeschlagen, Olefine mit molekularem Sauerstoff in flüssiger Phase in die Epoxide um-
15 zuwandeln. In Spalte 10, Zeile 15, Beispiel 8 der genannten Patentschrift wird die Umsetzung von Butadien mit Sauerstoff bei 150°C in Dicyclopropylketon als Lösungsmittel beschrieben. Die erreichte Ausbeute an Vinyloxiran war jedoch niedrig; sie betrug nur 25 %. Auch die Verwendung von Acetophenon
20 anstelle von Dicyclopropylketon als Lösungsmittel erbrachte nur eine geringfügig höhere Ausbeute an Vinyloxiran; sie betrug nur 28 % (USA-PS 3 232 957, Spalte 12, Zeile 15).

Die seit langem zur Herstellung von Oxiranen aus Olefinen bekannte Halogenhydrinmethode wurde auch zur Herstellung von Vinyloxiranen angewandt. Beispielsweise wird in der bekanntgemachten Japanischen Patentanmeldung 23 545/64
5 die Herstellung von Isoprenoxid aus Isoprenmonochlorhydrin und Alkalihydroxid beschrieben. Diese Methode besitzt jedoch den Nachteil der Bildung unerwünschter chlorierter Nebenprodukte und umweltbelastender Salzabfälle (Ullmanns Encyklopädie d. techn. Chemie, Bd. 10, S. 565,
10 linke Spalte, Zeile 1 ff.; DAS 1 543 174, Spalte 2, Zeile 15 ff.).

Eine andere Methode zur Herstellung von Epoxyverbindungen beruht auf der Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Katalysatoren. Die Anwendung dieser
15 Methode zur Erzeugung von Vinyloxiranen aus Polyenen und Wasserstoffperoxid wird in der DAS 2 012 049, S. 15, Zeile 7, Beispiel 18, insbesondere Tabelle I (Fortsetzung) beschrieben. Darin wird über die Umsetzung von Butadien mit 70 %-igem Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Trimethyl-
20 zinnhydroxid und dem Molybdänsalz des Acetylacetons als Katalysator berichtet. Als Lösungsmittel wurde Äthanol verwendet. Aber selbst nach 20-stündigem Rühren bei 40°C wurde Vinyloxiran nur in einer Ausbeute von 21,7 %, bezogen auf eingesetztes Wasserstoffperoxid, erhalten.

25 Ein weiteres Syntheseprinzip beruht auf der Umsetzung von Olefinen mit organischen Hydroperoxiden mit Hilfe von Katalysatoren. Die Anwendung dieses Syntheseprinzips zur Herstellung von Vinyloxiranen aus Polyenen und tert.-Butylhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid in Gegenwart von Molybdän-
30 hexacarbonyl als Katalysator wird von M.N. Sheng und J.G. Zajacek beschrieben (J. Org. Chem. 35, No. 6, (1970) S.

1840, Tabelle I; USA-PS 3 539 124). Obwohl für die Umwandlung von Butadien, Isopren und Piperylon in die Monoepoxide Ausbeuten von 84-90 % erhalten werden, hat dieses Syntheseprinzip doch den entscheidenden Nachteil, daß das organische Hydroperoxid ROOH, wobei R einen niedermolekularen organischen Rest wie tert.-Butyl oder Cumyl bedeutet, gemäß nachstehender Gleichung während der Reaktion in den entsprechenden Alkohol ROH umgewandelt wird:



Es fällt somit der dem eingesetzten Hydroperoxid (ROOH) entsprechende Alkohol als Koppelprodukt an, was eine Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens von der Verwertbarkeit dieses Alkohols (ROH) mit sich bringt. Falls dieser Alkohol nicht verwertet werden kann, muß er über mehrere Verfahrensstufen in das entsprechende Hydroperoxid (ROOH) zurückverwandelt werden.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Vinyloxiran aus Butadien wird in der DAS 1 593 306 auf Seite 8 im Beispiel 3 beschrieben. Hierin wird Butadien mit Tri-(cyclohexylperoxy-)boran bei einem Druck von 20 bar und einer Temperatur von 100°C umgesetzt. Die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab eine zwischen 70°C und 126°C siedende Fraktion, die Vinyloxiran in einer Menge enthielt, die einer Ausbeute von 81,7 % entsprach. Offensichtlich treten bei dieser Methode Probleme bei der Abtrennung des Vinyloxirans aus dem Reaktionsgemisch auf. Auch die angegebene Ausbeute an Vinyloxiran ist unbefriedigend.

Die Umsetzung von Polyenen mit Percarbonsäuren beschreiben erstmals Pummerer und Reindel 1933 (R. Pummerer und W. Reindel, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, S. 334-339 (1933)). Auf Seite 335, Zeile 16 ff. berichten sie über die Epoxidation von Isopren mit Perbenzoesäure in Äthylchlorid als Lösungsmittel. Sie erhalten als einziges Produkt 2-Methyl-2-vinyloxiran in einer Ausbeute von 30 bis 40 %. Bei der Umsetzung von Butadien mit Perbenzoesäure erreichen sie für Vinyloxiran eine Ausbeute von etwa 40 %.

- 10 Eine wesentliche Verbesserung konnte auch von F.C. Frostick et. al. (J.Am. Chem.Soc, 81, 3354, Tabelle IV) nicht erreicht werden. Bei der Umsetzung von Butadien mit Peressigsäure, die durch Oxidation von Acetaldehyd hergestellt wurde, in Äthylacetat oder Aceton als Lösungsmittel erzielte er eine Aus-
- 15 beute an Vinyloxiran von 56 %.

Auch die Anwendung spezieller verfahrenstechnischer Maßnahmen wie sie in der Deutschen PS 1 216 506 zur Durchführung von Epoxidationen vorgeschlagen werden, bringen keine befriedigenden Ausbeuten. Im Beispiel 3, Spalte 8, Zeile 60 ff.

20 dieser Patentschrift wird die Umsetzung von Butadien mit Peressigsäure in Äthylacetat beschrieben. Vinyloxiran wird dabei in 58 %iger Ausbeute erhalten.

Die Verwendung von Peressigsäure, die ebenfalls durch Oxidation von Acetaldehyd hergestellt wurde, in Essigsäure als

25 Lösungsmittel wird in der Japanischen PS I 74 046-284, und die Verwendung von Perisobuttersäure, die durch Oxidation von Isobutyraldehyd erhalten wurde, in Isobuttersäure als Lösungsmittel wird in der Japanischen PS I 74 040-202 zur Epoxidation von Butadien vorgeschlagen. Die Verwendung von Carbonsäuren als

als Lösungsmittel bei der Herstellung von Oxiranen besitzt aber den Nachteil, daß viele Oxirane mit Carbonsäuren unter Ringöffnung zu den Acylaten reagieren, (D. Swern, "Organic Peroxides", Wiley Interscience, 1971, Vol. 2, S. 376, Zeile 5 10 ff.), was zu erheblichen Ausbeuteverlusten führen kann.

In der DAS 1 190 926 wird die Percarbonsäure bei der Umsetzung mit Butadien "in situ" erzeugt. Die erreichte Ausbeute ist jedoch auch hierbei nicht befriedigend. In Spalte 15, Zeile 5 ff., wird die Umsetzung von Butadien bei 73-76°C in Äthylacetat 10 als Lösungsmittel mit Sauerstoff in Gegenwart von n-Butyraldehyd und Kobaltnaphthenat als Katalysator beschrieben. Die Ausbeute an Epoxid wird mit 55 % angegeben. Davon entfallen 45 % auf Butadienmonoxid und 10 % auf Butadiendioxid.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Vinyloxiranen 15 wird in der Britischen PS 735 974 beschrieben. Darin wird im Beispiel 13, Spalte 8, Zeile 31 ff., die Umsetzung von Butadien mit durch Oxidation von Acetaldehyd hergestelltem Acetaldehydmonoperacetat in Aceton als Lösungsmittel bei 70°C beschrieben. Vinyloxiran wird jedoch nur in einer Aus- 20 beute von 33 % erhalten.

Ein anderes Syntheseprinzip zur Epoxidation von Polyenen wird in der USA-PS 3 053 856 beschrieben. Hierbei wird die Umsetzung von Butadien mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Acetonitril durchgeführt, wobei Vinyloxiran 25 als Hauptprodukt erhalten wird (Beispiel XII). Allerdings muß bei diesem Verfahren in Kauf genommen werden, daß man das aus dem Nitril während der Reaktion gebildete Carbonsäureamid als Koppelprodukt erhält, das entweder einer

geeigneten Verwendung zugeführt oder aber einer Dehydratisierung unterworfen werden muß, um in den Prozeß zurückgeführt werden zu können.

- Demgegenüber wurde nun gefunden, daß man Vinyloxiran und
 5 substituierte Vinyloxirane aus Polyenen und Percarbonsäuren in organischer Lösung in hohen Ausbeuten und großer Reinheit herstellen kann, wenn man ein Polyen der Formel



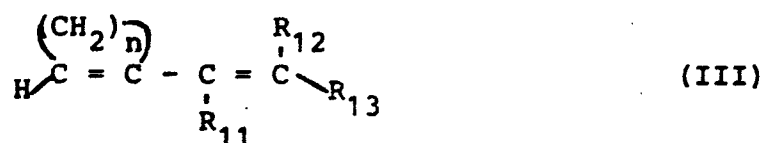
- worin R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 und R_6 unabhängig voneinander
 10 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und worin R_1 mit R_3 , R_1 mit R_4 , oder R_1 mit R_5 einen carbocyclischen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können,
 mit einer Lösung einer 3 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden
 15 Percarbonsäure in einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem chlorierten, 1-8 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoff bei einem Molverhältnis von Polyen zu Percarbonsäure wie 1,1:1 bis 10:1 und bei einer Temperatur von -20°C bis $+100^\circ\text{C}$ um-
 20 setzt.

Im Rahmen der Verbindungen der Formel (I) kommen beispielsweise Verbindungen der folgenden Formel (II-V) besonders in Betracht:



- 7 -

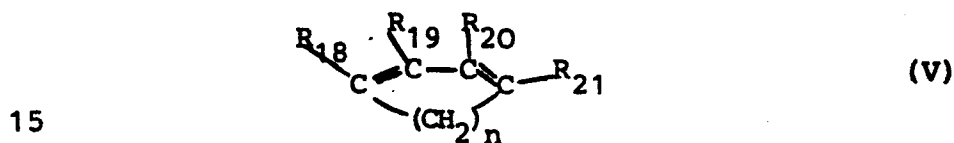
- 5 worin R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und worin R_7 mit R_8 , R_7 mit R_9 oder R_7 mit R_{10} einen carbocyclischen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können.



- 10 worin R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_1 - bis C_5 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und n für eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht;



- worin R_{14} , R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 steht;

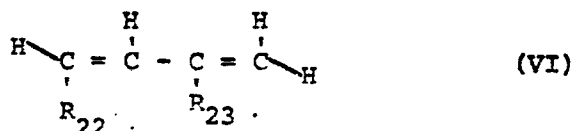


- 15 wobei R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

Im einzelnen seien als Polyene genannt:

Butadien, Isopren, Piperylen, Cyclopentadien, Methyl-cyclopentadien, 2,4-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,4-Hexadien, 1,3-Hexadien, 1,3,5-Hexatrien, Dimethyl-cyclopentadien, 2-Methyl-1,3-pentadien, 3-Methyl-1,3-pentadien,
 5 4-Methyl-1,3-pentadien, 2-Äthyl-1,3-butadien, 1,3-Cyclohexadien, Methylen-2-cyclopenten, Methylen-2-cyclohexen, 3,4-Dimethyl-1,3-pentadien, 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien, 2-Methyl-2,4-hexadien, 2-Methyl-1,3-hexadien, 2-Methyl-1,3,5-hexatrien, 3-Methyl-1,3-hexadien, 4-Methyl-1,3-hexadien, 3-Methyl-1,3,5-hexatrien,
 10 Methyl-1,3-cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien, 1,3,5-Cycloheptatrien, Dimethyl-1,3-cyclohexadien, 1-Vinyl-1-cyclohexen, Methyl-1,3-cycloheptadien, 2,5-Dimethyl-1,3-hexadien, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, 2,5-Dimethyl-1,3,5-hexatrien, 2-Äthyl-1,3-hexadien, 2-Äthyl-1,3,5-hexatrien, 1,3-Cyclooctadien, Cyclooctatetraen,
 15 2,4-Dimethyl-1,3,5-hexatrien, 2,4-Dimethyl-1,3-hexadien, 5,5-Dimethyl-1,3-hexadien, 5,5-Dimethyl-1,3,5-hexatrien, 1,3,7-Octatrien, 2-Methyl-1,3,7-octatrien, 2-Methyl-1,5,7-octatrien, Methyl-1,3-cyclooctadien, 1-Cyclopentyl-1,3-butadien, 2-Cyclopentyl-1,3-butadien, 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclopentadien, 2,6-Dimethyl-1,3,7-octatrien, 3,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien, 1-Cyclohexyl-1,3-butadien, 2-Cyclohexyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-butadien, 2-Phenyl-1,3-butadien, 1,3,9,11-Dodecatetraen, 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclooctatetraen.

25 Besonders geeignet zur Umsetzung mit Percarbonsäuren gemäß dem erfindungsgezißenen Verfahren sind Polyene der Formel



worin R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Vinyl oder Phenyl bedeuten.

Im einzelnen seien als Verbindungen der Formel VI beispielsweise genannt:

- 5 Butadien, Isopren, Piperilen, 1,3-Hexadien, 1,3,5-Hexatrien, 2-Äthyl-1,3-butadien, 1,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,4-Hexadien, 1-Phenyl-1,3-butadien, 2-Phenyl-1,3-butadien, 1-Methyl-1,3-hexadien, 1-Methyl-1,3,5-hexadien, 2-Methyl-1,3-pentadien, 2-Methyl-1,3-hexadien, 2-Methyl-1,3,5-hexatrien, 2-Äthyl-1,3-hexadien, 2-Äthyl-1,3,5-hexatrien, 2-Phenyl-1,3,5-hexatrien, 2-Phenyl-1,3-hexadien, 2-Phenyl-1,3-pentadien.
- 10 Ganz besonders sind zur Umsetzung mit Percarbonsäuren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Butadien, Isopren, Piperilen, Cyclopentadien, 1,3,5-Hexatrien und 1,3,7-Octatrien geeignet.
- 15 Als Lösungsmittel können die verschiedensten chlorierten Kohlenwasserstoff verwendet werden, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1-Chloräthan, 1,2-Dichloräthan, 1,1-Dichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan, 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 2,3-Dichlorpropan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2,3-Tetrachlorpropan, Butylchlorid, 1,2-Dichlorbutan, 1,4-Dichlorbutan, 2,3-Dichlorbutan, 1,3-Dichlorbutan, 1,2,3,4-Tetrachlorbutan, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, 1,2-Dichlorpentan, 1,5-Dichlorpentan, 1,2,3,4-Tetrachlorpentan, Cyclopentylchlorid, 1,2-Dichlorcyclopentylchlorid, Hexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, 1,6-Dichlorhexan, 1,2,3,4-Tetrachlorhexan, 1,2,5,6-Tetrachlorhexan, Cyclohexylchlorid, 1,2-Dichlorhexan, Chlorbenzol, Heptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, 1,2,1,2,3,4-Tetrachlorheptan, Cycloheptylchlorid, 1,2-Dichlorheptan, 25 Octylchlorid, 1,2-Dichloroctan, 1,2,3,4-Tetrachloroctan, Cyclooctylchlorid oder 1,2-Dichloroctan, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Nitrobenzol, Toluol, Äthylbenzol, 30 Cumol, Diisopropylbenzol, Xylol oder Chlorbenzol.

Bevorzugte Lösungsmittel sind von den chlorierten Kohlenwasserstoffen Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichlorpropan, von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol, Nitrobenzol, Toluol und Chlorbenzol.

- 5 Besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist von den chlorierten Kohlenwasserstoffen 1,2-Dichlorpropan und von den aromatischen Kohlenwasserstoffen Benzol und Chlorbenzol.

- Verwendet werden können auch Lösungsmittelgemische chlorierter Kohlenwasserstoffe und Lösungsmittelgemische aromatischer Kohlenwasserstoffe. Man kann auch Gemische chlorierter und
10 aromatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel verwenden.

- Erfindungsgemäß verwendbare Persäuren sind Perpropionsäure, Per-n-buttersäure und Perisobuttersäure. Bevorzugt verwendet werden Perpropionsäure und Perisobuttersäure. Besonders
15 bevorzugt ist Perpropionsäure. Die Herstellung der mineral-säurefreien Persäuren in einem der genannten organischen Lösungsmittel kann z.B. nach dem in der DOS 2 262 970 beschriebenen Verfahren erfolgen.

- Im allgemeinen arbeitet man bei der praktischen Durchführung
20 des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Temperaturbereich von 20 - 100°C. Bevorzugt arbeitet man bei 0-60°C, besonders bevorzugt bei 10 - 40°C. In Sonderfällen können auch die angegebenen Temperaturen unter- oder überschritten werden.

- Neben der Arbeitsweise unter isothermen Bedingungen, d.h.
25 Einhaltung einer einheitlichen Temperatur im gesamten Reaktionsgemisch, kann man die Umsetzung auch unter Ausbildung eines sogenannten Temperaturgradienten durchführen, der im allgemeinen mit fortschreitender Reaktion zunimmt. Man kann aber auch die Reaktion so führen, daß sich mit dem Fortschreiten
30 der Reaktion ein Gradient fallender Temperatur ausbildet.

Das Molverhältnis von Olefin zu Persäure beträgt erfindungs-
gemäß 1,1:1 bis 10:1. Bevorzugt wird ein Molverhältnis
von 1,5:1 bis 5:1 angewendet. Ganz besonders vorteilhaft
ist es, ein Molverhältnis von 2,0 bis 3,0 Mol Polyen je Mol
5 Persäure anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei den verschiedensten
Drücken durchgeführt werden. Im allgemeinen arbeitet man
bei Normaldruck; das Verfahren kann jedoch auch bei Unter-
oder Überdruck durchgeführt werden.

- 10 Der Wassergehalt der zur Epoxidation verwendeten Percar-
bonsäure soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Ge-
ringe Wassermengen bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen nicht
störend. Geeignet ist beispielsweise eine Percarbonsäure
mit einem Wassergehalt von bis zu 1 Gew.-%. Vorzugsweise
15 verwendet man eine Percarbonsäurelösung, die weniger als
0,5 Gew.-% Wasser enthält. Besonders bevorzugt ist ein
Wassergehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, z.B. ein Wasser-
gehalt von 0,01 - 0,1 Gew.-%

- Der Wasserstoffperoxidgehalt der angewendeten Percarbon-
20 säure soll im allgemeinen möglichst niedrig sein. Er kann
bis zu 2 Gew.-% betragen. Vorteilhaft arbeitet man bei
einem Gehalt von weniger als 1 Gew.-%. Besonders vorteil-
haft ist es, die Umsetzung mit einer Percarbonsäurelösung
durchzuführen, die einen Wasserstoffperoxidgehalt unter-
25 halb 0,3 Gew.-% aufweist, z.B. einen Gehalt an H_2O_2 von
0,01 - 0,3 Gew.-%.

- Der Mineralsäuregehalt der zur Umsetzung gelangenden Percar-
bonsäurelösung soll möglichst niedrig sein. Vorteilhaft
ist es, die Reaktion mit einer Percarbonsäurelösung durch-
30 zuführen, die einen Mineralsäuregehalt unterhalb 50 ppm
besitzt. Besonders vorteilhaft ist ein Mineralsäuregehalt

von weniger als 10 ppm.

Die Durchführung der Reaktion kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den für Umsetzungen dieser Art üblichen Vorrichtungen wie Rührwerkskessel, Siedereaktoren, Röhrenreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Schleifenreaktoren erfolgen.

Als Werkstoffe für die Durchführung der Verfahren können Glas, Edelmehle oder emailliertes Material verwendet werden.

- 10 Schwermetallionen im Reaktionsgemisch katalysieren die Zersetzung der Percarbonsäure. Man setzt deshalb der Percarbonsäurelösung im allgemeinen Substanzen zu, die die Schwermetallionen durch Komplexbildung inaktivieren. Bekannte Substanzen solcher Art sind Gluconsäure, Äthylendiamintetra-
- 15 essigsäure, Natriumsilicat, Natriumpyrophosphat, Natriumhexametaphosphat, Dinatriumdimethylpyrophosphat oder $\text{Na}_2(2\text{-Äthylhexyl})_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ (DAS 1 056 596, Spalte 4, Zeile 60 ff.).

- Das Polyen kann auf verschiedene Art in die für die Umsetzung verwendete Vorrichtung eingebracht werden. Man kann es gemeinsam mit der Percarbonsäurelösung in den Reaktor geben
- 20 oder man führt die beiden Komponenten getrennt voneinander dem Reaktor zu. Weiterhin ist es möglich, das Olefin und die Percarbonsäurelösung an verschiedenen Stellen in die Reaktoreinheit zu leiten. Bei Verwendung mehrerer in Kaskade geschalteter Reaktoren kann es zweckmäßig sein, das gesamte
- 25 Olefin in den ersten Reaktor einzubringen. Man kann aber das Olefin auch auf die verschiedenen Reaktoren aufteilen.

Die Reaktionswärme wird durch innen- oder außenliegende Kühler abgeführt. Zur Ableitung der Reaktionswärme kann die Umsetzung auch unter Rückfluß, d.h. in Siedereaktoren, durchgeführt werden.

- 5 Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter möglichst vollständiger Umsetzung der Percarbonsäure vorgenommen. Im allgemeinen setzt man mehr als 95 Mol.-% der Percarbonsäure um. Zweckmäßig ist es, mehr als 98 Mol.-% Persäure umzusetzen.
- 10 Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Reaktion zwischen dem Polyen und der Persäure gelingt es, Oxiranausbeuten von 90 % der Theorie und darüber, bezogen auf eingesetzte Percarbonsäure, zu erzielen.
- 15 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Destillation. Bei einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird eine etwa 20 Gew.-%ige Perpropionsäurelösung in 1,2-Dichlorpropan bzw. Benzol unter Rühren zu der zweifach-molaren Menge Polyen, das auf 30°C thermostatisiert ist, gegeben. Die Perpropionsäurelösung enthält
- 20 weniger als 10 ppm Mineralsäure; sie hat einen Wassergehalt, der unterhalb von 0,1 % liegt und weist einen Wasserstoffperoxidgehalt von weniger als 0,3 % auf. Zur Komplexierung von Schwermetallionen wurde der Perpropionsäure vor der Umsetzung etwa 0,05 Gew.-% $\text{Na}_5(2\text{-Äthylhexyl})_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ zuge-
- 25 setzt. Der Fortgang und das Ende der Reaktion werden kontrolliert indem man der Reaktionslösung in zeitlichen Abständen Proben entnimmt und titrimetrisch den noch vorhandenen Gehalt an Percarbonsäure bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch fraktioniert.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sämtliche Prozentangaben stellen, soweit nicht anderes gesagt wird, Gewichtsprocente dar.

Beispiel 1

Umsetzung von Isopren mit Perpropionsäure in 1,2-Dichlorpropan.

- 5 Zu 85,45 g (1,25 Mol) Isopren tropfte man bei 20°C unter Rühren innerhalb einer Stunde eine Lösung von 235 g (0,5 Mol) Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in 1,2-Dichlorpropan zu. Nach Zutropfende wurde noch weitere 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt; dann zeigte die titrimetrische Analyse einen Persäureumsatz von 99 %. Die gaschromatographische
- 10 Analyse zeigte, daß die beiden isomeren Oxirane 2-Methyl-2-vinyl-oxiran und 2-(1-Methyläthenyl-)-oxiran im Verhältnis von 4:1 gebildet wurden. Die Gesamtselektivität der beiden Oxirane betrug 90,5 %, bezogen auf eingesetzte Perpropionsäure.

15 Beispiel 2

Herstellung von Vinyloxiran aus Butadien und Perpropionsäure.

- Zu 145,8 g (2,7 Mol) Butadien in 730 g Benzol tropfte man bei 40°C unter Rühren innerhalb einer Stunde 450 g (1 Mol) Perpropionsäure als 20 %ige Lösung in Benzol zu. Nach Zu-
- 20 tropfende wurde noch weitere 2 Stunden gerührt; dann betrug der Persäureumsatz 99 %. Die Selektivität des gebildeten Vinyloxirans betrug, bezogen auf eingesetzte Persäure, 95 % (GC-Analyse).

Beispiel 3

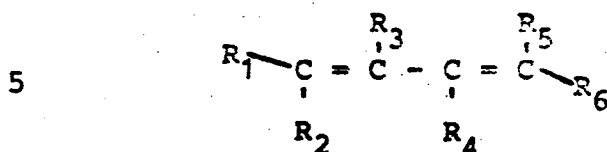
- 25 Kontinuierliche Herstellung von Vinyloxiran aus Butadien und Perpropionsäure.

20,71 %ige benzolische Perpropionsäure wurde mit überschüssigem Butadien in einer vierstufigen Kesselkaskade umgesetzt. Die Reaktion wurde bei einem Druck von 2 bar durchgeführt. Butadien wurde gasförmig in den ersten Reaktor eingegeben. Der Überschuß an Butadien, bezogen auf in die Reaktion eingesetzte Perpropionsäure, betrug insgesamt 170 Mol.-%. Die in das Reaktionssystem stündlich eingegebenen Mengen betrugen 482 g Butadien und 1438 g benzolische Perpropionsäure. Der erste Reaktor dieser vierstufigen Kaskade, der ebenso wie die drei nachfolgenden Reaktionsgefäße mit einer Rührvorrichtung versehen ist und einen Inhalt von 1600 ml besitzt, wird bei einer Temperatur von 35°C, der zweite, dritte und vierte Reaktor bei einer Temperatur von jeweils 40°C betrieben. Die eingesetzte Perpropionsäure wird unter diesen Reaktionsbedingungen zu 99,8 % umgesetzt. Hinter dem vierten Reaktor wurde das Reaktionsgemisch, das mit einer Menge von 1920 g pro Stunde anfiel und im Mittel die Zusammensetzung: 16,52 % Butadien, 11,67 % Vinyloxiran, 21,46 % Propionsäure und 50,08 % Benzol sowie 0,13 % Wasser besaß, nach Abkühlen auf 30°C in einem Abscheider auf Normaldruck entspannt, wobei ein geringer Teil des Butadiens (37 g/h) ausgaste und wieder dem Reaktionssystem zugeführt wurde. Das nach dem Entspannen erhaltene Gemisch wurde mit 2 g/h 4-tert.-Butyl-brenzkatechin versetzt und einer ersten Destillationskolonne zugeführt. Dabei wurde das gesamte Vinyloxiran zusammen mit Butadien und einem Teil des Benzols als Destillat erhalten. Dieses Destillat besaß im Mittel eine Zusammensetzung von 32,6 % Butadien, 27,25 % Vinyloxiran, 39,9 % Benzol und geringen Mengen Wasser. Es fiel in einer Menge von 222 g pro Stunde an und wurde anschließend in einer zweiten Destillationskolonne vom Butadien abgetrennt. Man erhielt als Destillat 268 g Butadien pro Stunde, das in das Reaktionssystem zurückgeführt wurde.

- Aus dem butadienfreien Sumpfprodukt wurden in einer dritten Kolonne 224 g Vinyloxiran in einer Reinheit von 99,3 % als Destillat erhalten. Das Sumpfprodukt dieser Kolonne wurde mit dem Sumpfprodukt der ersten Kolonne vereinigt und in
- 5 einer vierten Kolonne aufgetrennt. Als Destillat erhielt man pro Stunde 361 g Benzol. Vom Sumpfprodukt erhielt man in einer fünften Kolonne 415 g/h Propionsäure als Destillat während am Sumpf dieser Kolonne stündlich 15 g eines Gemisches
- 10 Verbindungen bestanden im wesentlichen aus den Mono- und Dipropionaten von 3,4-Dihydroxy-1-buten. Die Ausbeute an Vinyloxiran betrug, bezogen auf die in das Reaktionssystem eingesetzte Perpropionsäure, 96,7 %.

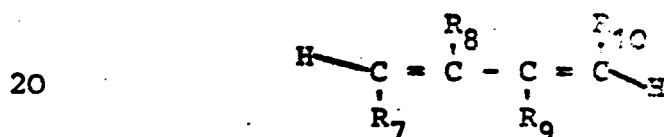
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Vinyloxiran und substituierten Vinyloxiranen aus Polyenen und Percarbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyen der Formel



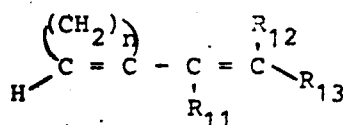
- 10 worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und worin R_1 mit R_3 , R_1 mit R_4 oder R_1 mit R_5 einen carbocyclischen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können,
- mit einer Lösung einer 3 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Percarbonsäure in einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem chlorierten, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoff
- 15 bei einem Molverhältnis von Polyen zur Percarbonsäure wie 1,1:1 bis 10:1 und bei einer Temperatur von -20°C bis $+100^\circ\text{C}$ umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyen ein Olefin der Formel



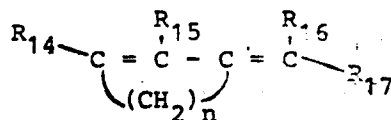
- 25 worin R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und worin R_7 mit R_8 , R_7 mit R_9 oder R_7 mit R_{10} einen carbocyclischen Ring mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bilden können, eingesetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyen ein Olefin der Formel



- 5 worin R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_1 - bis C_5 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und n für eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht, einsetzt.

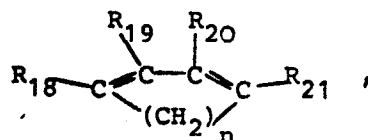
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyen ein Olefin der Formel



10

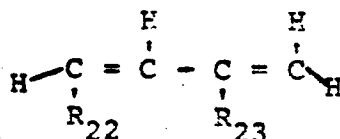
- worin R_{14} , R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_5 - bis C_7 -Cycloalkyl oder Phenyl bedeuten und n für eine ganze Zahl von 2 bis 5 steht, einsetzt.

- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyen ein Olefin der Formel



- 20 worin R_{18} , R_{19} , R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Vinyl, C_3 - bis C_7 -Cycloalkyl, oder Phenyl bedeuten und n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyen ein Olefin der Formel



- 5 worin R_{22} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Vinyl oder Phenyl bedeuten, eingesetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyen Butadien, Isopren, Piperylen, Cyclopentadien, 1,3,5-Hexatrien oder 1,3,7-Octatrien einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Percarbonsäure Perpropionsäure oder Perisobuttersäure einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Benzol, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorpropan einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einem Molverhältnis von Olefin zur Persäure wie 1,5 bis 3 : 1 durchführt.



Europäisches
Patentamt

0000534
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0420

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	GB - A - 846 534 (COLUMBIA-SOUTHERN CHEM.CORP.) * Gesamte Patentschrift *	1,2,6-10	C 07 D 303/04 C 07 D 301/14
	FR - A - 2 309 552 (BAYER UND DEGUSSA) * Seiten 37-41; Patentansprüche *	1	
	FR - A - 2 309 551 (BAYER UND DEGUSSA) * Seiten 34-38; Patentansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 07 D 303/04 C 07 D 301/14
	FR - A - 2 300 085 (INTEROX CHEM) * Seiten 14-16; Patentansprüche *	1,2	
P	FR - A - 2 369 273 (PROPYLOX) * Seiten 17,18; Patentansprüche * & NL - A - 77 11685 & BE - A - 860 029 & DE - A - 2 747 762	1,2	
P	FR - A - 2 369 274 (PROPYLOX) * Seiten 19,20; Patentansprüche * & NL - A - 77 11681 & BE - A - 860 028 & DE - A - 2 747 761	1,2	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19-10-1978	Prüfer ALLARD