



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 318 T2 2004.07.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 165 536 B1**

(51) Int Cl.7: **C07D 307/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 318.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/06958**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 918 019.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/58297**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.07.2004**

(30) Unionspriorität:

126883 P 30.03.1999 US
126884 P 30.03.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**MANZER, E., Leo, Wilmington, US; COULSON,
Robert, Dale, Wilmington, US; HERRON, Norman,
Newark, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALPHA-METHYLEN-LACTONEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Anmeldung nimmt den Vorteil der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 60/126883, eingereicht am 30. März 1999 und der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 60/126884, eingereicht am 30. März 1999, in Anspruch.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Addition von Formaldehyd an das α -Kohlenstoffatom von Lactonen zur Herstellung von α -Methylenlactonen und spezifisch α -Methylen- γ -butyrolacton.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0003] α -Methylen- γ -butyrolacton ist als ein Monomer bei der Herstellung sowohl von Homopolymeren als auch Copolymeren nützlich.

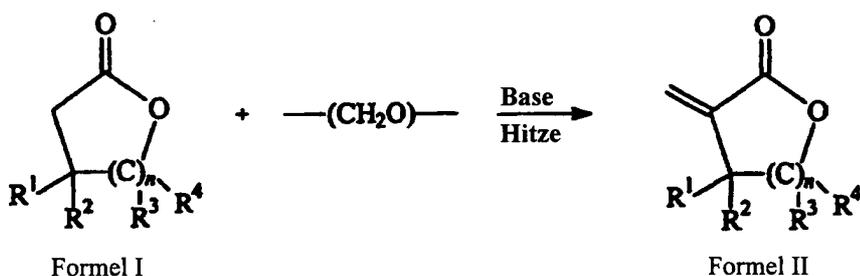
[0004] Eine frühere Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton beinhaltete zwei Schritte (Watts et al., J. Chem. Soc. Chem Comm. 27 (1970)). Der erste ist die Carboxylierung von γ -Butyrolacton mit Methylmethoxy-magnesiumcarbonat (Stiles-Reagenz) zur Herstellung der Säure. Als Nächstes wird die Säure kurz mit einem Gemisch aus wässrigem Formaldehyd und Diethylamin, gefolgt von einer getrennten Behandlung des Rohproduktes mit Natriumacetat in Essigsäure behandelt. Der erste Schritt nimmt 6–7 Stunden in Anspruch und bietet fast quantitative Ausbeuten, wohingegen der zweite Schritt in weniger als 30 Minuten, aber mit Ausbeuten von nur 50% erreicht werden kann.

[0005] A.W. Murray et al. Synthesis, Januar 1985, S. 35–38 berichten über die Entwicklung einer Zwei-Stufen-Route zu α -Methylen- γ -butyrolacton, die aus der Reaktion von γ -Butyrolacton mit Ethylformiat bei Anwesenheit von Natriumhydridbase, gefolgt von der Isolation des sich ergebenden Formylderivats als sein Natriumsalz und der sich anschließenden Reaktion mit einem Aldehyd besteht. B.S. Orlek et al., US-Patent Nr. 5166357, verwenden diese gleiche Route, wobei die Verwendung von Formaldehyd als der Aldehyd spezifiziert wurde.

[0006] Obwohl die obigen Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen nützlich sind, sind sie zeitraubend und stellen mehrteilige Verfahren dar. Die vorliegende Erfindung stellt einen Vorteil im Fach dar, da es sich um ein Ein-Stufen-Verfahren handelt, welches das gewünschte Produkt in hohen Ausbeuten und guter Selektivität produziert.

ZUSAMMENSETZUNG DER ERFINDUNG

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II, umfassend das Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators:



worin,

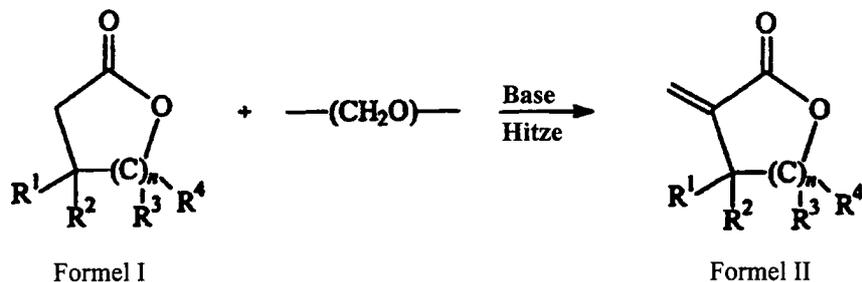
$n = 1-11$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, C_1 - C_{18} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Heteroatom, ein nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring und nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring, enthaltend mindestens ein Heteroatom, sind. In einer spezifischen Ausführungsform ist das Lacton der Formel I γ -Butyrolacton und das α -Methylenlacton der Formel II ist α -Methylen- γ -butyrolacton.

[0008] Geeignete erfindungsgemäße Katalysatoren können aus der Gruppe ausgewählt werden, bestehend aus Metalloxiden, Metallhydroxiden und Metallcarbonaten und können getragen oder nicht getragen sein und können sich Katalysator-Promotoren zunutze machen. Der Katalysator enthält nicht das Element Wolfram (vgl. JP 10 298172).

[0009] Es wird erfindungsgemäß zusätzlich ein Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II bereitgestellt, umfassend:

(a) Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators für eine Zeitdauer, die zur Bildung der α -Methylenlactone der Formel II ausreicht;



worin,

$n = 1-11$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, C_1-C_{18} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Heteroatom, ein nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring und nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring, enthaltend mindestens ein Heteroatom, sind;

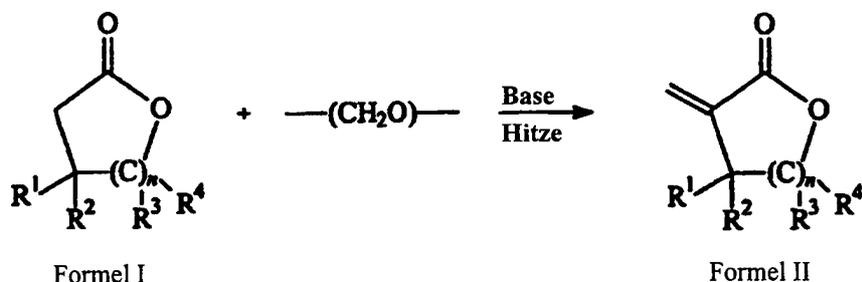
(b) Trennen der Lactone der Formel I vom basischen Katalysator;

(c) Kontaktieren des basischen Katalysators mit Sauerstoff für eine ausreichende Zeitdauer, um die Regeneration des Katalysators zu erlauben und

(d) Wiederholung der Schritte (a) bis (c).

[0010] Es wird zusätzlich ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II bereitgestellt, umfassend:

(a) Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators für eine Zeitdauer, die zur Bildung der α -Methylenlactone der Formel II in einem Reaktorablauf ausreicht;



worin,

$n = 1-11$;

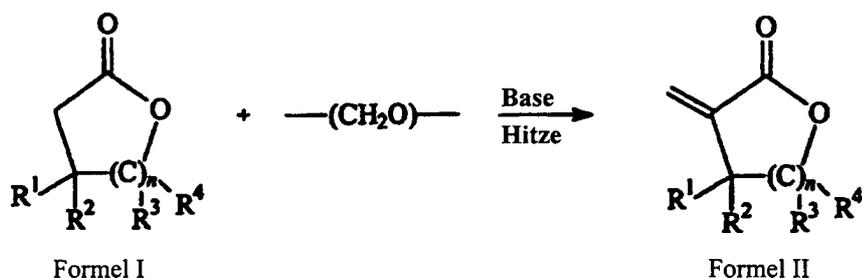
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, C_1-C_{18} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Heteroatom, ein nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring und nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring, enthaltend mindestens ein Heteroatom, sind,

(b) Sammeln des Reaktorablaufs von Schritt (a) und

(c) Kontaktieren des gesammelten Ablaufs mit dem Basen-Katalysator bei einer Temperatur von über 200°C.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine effiziente Methylierung von Lactonen, um α -Methylenlactone zu ergeben, von denen α -Methylen- γ -butyrolacton ein bevorzugtes Glied ist. Die Reaktion läuft gemäß dem allgemeinen Schema ab:



worin,

$n = 1-11$;

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig genommen Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl, C₁-C₁₈ nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Heteroatom, ein nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring und nicht substituiertes oder substituiertes aromatischer Ring, enthaltend mindestens ein Heteroatom, sind. In einer spezifischen Ausführungsform ist das Lacton der Formel I γ -Butyrolacton und das α -Methylenlacton der Formel II ist α -Methylen- γ -butyrolacton. R¹, R², R³ und R⁴ können sich zur Bildung von Gliedern einer Ringstruktur, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus nicht substituiertem oder substituiertem Cycloalkyl, nicht substituiertem oder substituiertem Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Heteroatom im Ring, einem nicht substituierten oder substituierten aromatischen Ring und nicht substituierten oder substituierten aromatischen Ring, enthaltend mindestens ein Heteroatom im Ring, miteinander verbinden. Die bevorzugtesten Verbindungen sind die, wenn das Lacton der Formel I γ -Butyrolacton und das α -Methylenlacton der Formel II α -Methylen- γ -butyrolacton ist.

[0012] Im Rahmen dieser Offenbarung werden eine Reihe von Begriffen und Abkürzungen verwendet. Die folgenden Definitionen werden bereitgestellt.

[0013] Wenn eine Gruppe einen Substituenten enthält, der Wasserstoff sein kann, zum Beispiel R¹, R², R³ und R⁴, dann wird erkannt, dass – wenn dieser Substituent als Wasserstoff genommen wird – dieser der Gruppe entspricht, die nicht substituiert ist.

[0014] Der Begriff „Alkyl“ schließt geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, wie zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder die verschiedenen Butyl-, Pentyl- und Hexyl-Isomere ein. Auch eingeschlossen sind alle Isomere bis zu und einschließlich Octadecan.

[0015] Eine „Hydrocarbyl-Gruppe“ ist eine univalente Gruppe, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Wenn nicht anderweitig angegeben, ist es bevorzugt, dass Hydrocarbyl-Gruppen hierin 1 bis ca. 30 Kohlenstoffatome enthalten.

[0016] Unter „substituiertem Hydrocarbyl“ ist hierin eine Hydrocarbyl-Gruppe zu verstehen, die eine oder mehrere Substituenten-Gruppe(n) enthält, die unter den Verfahrensbedingungen, denen die Verbindung mit diesen Gruppen ausgesetzt wird, inert sind. Die Substituenten-Gruppen greifen im Wesentlichen auch nicht störend in das Verfahren ein. Wenn nicht anderweitig angegeben, ist es bevorzugt, dass substituierte Hydrocarbyl-Gruppen hierin 1 bis ca. 30 Kohlenstoffatome enthalten. Eingeschlossen in der Bedeutung von „substituiert“ sind heteroaromatische Ringe.

[0017] Ein Fachmann wird wissen, wo und wie er den erfindungsgemäßen α -Methylenlacton-Reaktanten erhalten kann. So ist zum Beispiel γ -Butyrolacton ohne weiteres von gewerblichen Quellen, wie zum Beispiel der Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI), erhältlich.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Dampfzustand bei Temperaturen von höher als 200°C, über hoch basischen Katalysatoren durchgeführt. Obwohl jedwede Temperatur über 200°C nützlich ist, sind Temperaturen im Bereich von ca. 250°C bis ca. 400°C bevorzugt, wobei Bereiche von ca. 300°C bis ca. 340°C am bevorzugtesten sind. In einer bevorzugten Ausführungsform befinden sich das erfindungsgemäße Lacton und Formaldehyd in der Dampfphase.

[0019] Die basischen Katalysatoren werden aus Metalloxiden, -hydroxiden und -carbonaten ausgewählt. Die hierin eingesetzten Oxide, Hydroxide und Carbonate können als Pulver, Granula oder andere partikuläre Formen verwendet werden, oder können auf einem weitgehend inerten Träger, wie dies im Katalysenfach üblich ist, getragen werden. Beispielhafte Katalysatoren schließen Magnesiumoxid, Bariumoxid, Bariumhydroxid, Lanthanoxid, Kaliumhydroxid, Cadmiumoxid, Rubidiumoxid, Lithiumhydroxid, Strontiumhydroxid, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumcarbonat und Gemische davon ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Bevorzugte Katalysatoren sind Bariumhydroxid und Lanthanoxid, wobei Bariumhydroxid am bevorzugtesten ist.

[0020] In einigen Fällen können die Reaktionsbedingungen zu verminderter katalytischer Effizienz führen. In diesen Situationen kann es nützlich sein, das Reaktionsverfahren zu modifizieren, um eine Katalysatorregeneration zu erlauben. So weist beispielsweise das Kontaktieren der vorliegenden Katalysatoren mit O₂ bei erhöhten Temperaturen den Effekt der Reaktivierung des Katalysators auf. Die Kontakttemperaturen mit O₂ können im Bereich von ca. 300°C bis ca. 500°C liegen, wobei Temperaturen von ca. 400°C bis ca. 425°C bevorzugt

sind.

[0021] Die erfindungsgemäßen Metalloxid-, -hydroxid- und -carbonat-Katalysatoren können weiter Katalysator-Additive und -Promotoren umfassen, welche die Effizienz des Katalysators verbessern. Die Verwendung dieser Materialien ist allgemein üblich und im Fach weithin bekannt (siehe zum Beispiel Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Howe-Grant Hrsg., Vol. 5, S. 326–346 (1993), John Wiley & Sons, New York und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A5, Gerhartz et al., Hrsg., S. 337–346, (1986), VCH Publishers, New York, die beide hierdurch unter Bezugnahme eingeschlossen sind). Das als ein Promotor mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verwendete Gold ist erfindungsgemäß besonders nützlich.

[0022] Erfindungsgemäße basische Katalysatoren können getragen oder nicht getragen sein. Wenn ein Träger erwünscht ist, schließen geeignete Träger Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Kohlenstoff, verschiedene Zeolithe und Gemische davon ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Besonders geeignete Katalysatorträgerkombinationen schließen Bariumhydroxid und Lanthanoxid getragen auf SiO_2 ein.

[0023] Bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren sind bei der Herstellung eines Produkts bei guten Selektivitäten wirksam gewesen. Selektivitäten von größer als 50% sind typisch, dort wo Selektivitäten von größer als 95% häufig vorkommen.

[0024] Es wird erkannt werden, dass die Selektivitäten und Ausbeuten des Produktes durch zusätzlichen Kontakt mit dem Katalysator verbessert werden können. Ausbeuten und Selektivitäten können zum Beispiel erhöht werden, wenn der Reaktorabfluss, der ein Gemisch aus Reaktant und Produkt enthält, unter den Reaktionsbedingungen einmal oder mehrmals über den Katalysator geleitet werden kann, um die Umwandlung von Reaktant zu Produkt zu verbessern.

[0025] Eine erfindungsgemäße Komponente ist Formaldehyd. Formaldehyd kann in einer Reihe verschiedener Formen, einschließlich als eine Lösung oder in der Form eines Formaldehyd-Polymers geliefert werden. Polymere von Formaldehyd werden allgemeiner als Polyacetate bezeichnet und schließen eine lineare Polymerkette mit wiederkehrenden $-(\text{CH}_2\text{O})$ -Einheiten oder -Gruppen ein oder sind dadurch gekennzeichnet. Eine zweckmäßige Form des Formaldehyds war Formalin, (37%iger wässriger Formaldehyd).

[0026] Die gewünschten Produkte, einschließlich α -Methylen- γ -butyrolacton, werden unter Verwendung von im Fach üblichen Verfahren rückgewonnen. Wenn man das Reaktionsgemisch aus α -Methylen- γ -butyrolacton zum Beispiel abkühlen lässt, bildet es eine viskose, klare Masse. Wenn es als Alternative unter Vakuum erhitzt wird, kann das Gemisch aus α -Methylen- γ -butyrolacton/ γ -Butyrolacton direkt aus dem Reaktionsgemisch destilliert werden. Das Reaktionsgemisch kann außerdem auch in Wasser aufgelöst, mit 6 N HCl auf pH = 4 eingestellt und dann destilliert werden. Die Trennung von α -Methylen- γ -butyrolacton aus γ -Butyrolacton kann ebenso unter Verwendung der Vakuumdestillation mit einer Drehbandsäule erreicht werden. Ein anderes Verfahren zum Rückgewinnen des gewünschten Produkts besteht darin, α -Methylen- γ -butyrolacton in der γ -Butyrolacton-Lösung unter Verwendung einer radikalischen Polymerisation des Standardtyps zu polymerisieren, das Polymer durch Präzipitation aus Methanol zu isolieren und es dann thermisch durch Erhitzen unter Vakuum zurück in ein α -Methylen- γ -butyrolacton zu depolymerisieren. α -Methylen- γ -butyrolacton kann letztendlich auch durch Schmelzkristallisation von γ -Butyrolacton getrennt werden.

[0027] In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von Beispielen 1–29 zusammengefasst. Von den getesteten Katalysatoren ergaben $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$, NaOH/SiO_2 , LiOH/SiO_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$, KOH/SiO_2 und $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ Ausbeuten, die über 5% hinausgingen. Der beste Katalysator insgesamt war 8 Gew.-% $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$, der eine 11%ige Ausbeute von α -Methylen- γ -butyrolacton bei 37%iger Umwandlung des γ -Butyrolactons (37%ige Produktselektivität) bei 340°C ergab. Es wurden keine signifikanten Mengen anderer flüchtiger Verbindungen bemerkt.

[0028] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, handelt es sich bei den basischen Oxiden oder Hydroxiden von Mg, Ca, Sr und Ba (Gruppe IIA) um aktive Katalysatoren. Auf ähnliche Weise sind die basischen Oxide oder Hydroxide von Na, K und Rb (in Kombination mit Mg) (Gruppe IA) aktive Katalysatoren. Diese Gruppen schließen die meisten bekannten basischen Metalloxide ein. Die meisten dieser Materialien wurden wie auf einen Oxidträger abgelagert getestet.

[0029] Das benötigte Trägermaterial braucht keine spezielle Beschaffenheit aufzuweisen, außer dass es gegenüber den Reaktionsbedingungen stabil sein sollte. Metalloxide der Gruppe IVB und höher, bis zu Gruppe IVA, sind bevorzugt. Seltenerdoxide sind auch akzeptierbar. Es wird angenommen, dass ein Träger bevorzugt ist, um hohe Katalysatoroberflächenbereiche aufrechtzuerhalten.

[0030] Tabelle 2 zeigt Beispiele (30–34), worin die Zuleitungsverhältnisse unterschiedlich sind. Die signifikanteste Verbesserung der Selektivitäten (%) für α -Methylen- γ -butyrolacton ergaben sich aus Variationen des Reaktanzuleitungsverhältnisses. Wenn das Zuleitungsverhältnis von 1:1 auf 1:8 (Lacton:Formaldehyd) erhöht wurde, nahm die durchschnittliche Ausbeute (%) mit zunehmendem Formaldehyd-Verhältnis zu.

[0031] Tabelle 3 zeigt Ergebnisse mit verschiedenen Katalysatoren und Bedingungen. Beispiel 37 identifiziert $\text{LiOH}/\text{Silicium}$ als eine besonders nützliche Katalysatoren-/Träger-Kombination. Tabelle 4 zeigt die Bildung von α -Methylen- γ -butyrolacton und γ -Methylen- γ -butyrolacton unter Verwendung des bevorzugten Katalysators (LaO/SiO_2) unter unterschiedlichen Bedingungen. Beispiel 46 (Tabelle 5) zeigt die Fähigkeit, den Katalysator ($\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ mit Luft zu regenerieren. Beispiel 47 (Tabelle 6) erläutert, dass eine verbesserte Umwandlung

von γ -Butyrolacton in α -Methylen-butylolacton besteht, wenn der Reaktorabfluss ein zweites Mal über den Katalysator rezykliert wird, was darauf hindeutet, dass ein rezykliertes Verfahren die Produktausbeute verbessert.

BEISPIELE

[0032] Die vorliegende Erfindung wird weiter in den folgenden Beispielen definiert, worin alle Teile und prozentualen Anteile, sofern nicht anderweitig angegeben, Gewichtsteile und -prozente und die Grade in Celsius sind. Es sollte zur Kenntnis genommen werden, dass diese Beispiele, während sie bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen anzeigen, lediglich als Erläuterung gegeben werden. Aus der vorstehenden Besprechung und diesen Beispielen kann der Fachmann die wesentlichen Merkmale dieser Erfindung entnehmen und kann ohne aus dem Gedanken und Rahmen davon zu kommen, verschiedene erfindungsgemäße Änderungen und Modifikationen vornehmen, um sie an die verschiedenen Verwendungszwecke und Bedingungen anzugleichen.

[0033] Die üblichen Reagenzien wurden von Sigma-Aldrich und die Lösungsmittel von VWR Scientific bezogen.

[0034] Die Bedeutung der Abkürzungen ist wie folgt: „ μ l“ bedeutet Mikroliter, „ml“ bedeutet Milliliter, „l“ bedeutet Liter, „mM“ bedeutet millimolar, „M“ bedeutet molar, „mmol“ bedeutet Millimol und „ng“ bedeutet Nanogramm.

REAKTION VON γ -BUTYROLACTON MIT FORMALDEHYD

[0035] Lösungen, die γ -Butyrolacton in Formalin (37%igen wässrigen Formaldehyd) bei verschiedenen Zuleitungsverhältnissen enthielten, wurden an einen Verdampfer (gehalten bei 200°C) geleitet, gefolgt von der Einleitung eines Gases (N_2), um den Dampf durch einen $\frac{1}{4}$ -Inch-Rohrreaktor, der einen auf die entsprechende Reaktionstemperatur erhitzten Katalysator enthielt, zu tragen. Eine Reihe basischer Materialien (Proben von 1–2 g) wurde durch Aussetzen dieser Materialien gegenüber Testbedingungen für eine Dauer von ca. 0,25 bis ca. 6 Stunden auf katalytische Aktivität untersucht. In allen Fällen wurden, abhängig von dem eingesetzten Katalysator, Umwandlungsgrade des γ -Butyrolactons von ca. 25% bis 75% gefunden.

[0036] Tabellen 1–6 enthalten die Beispiele und zeigen Katalysator, Beschaffenheit und Menge, das Zuleitungsverhältnis von γ -Butyrolacton zu Formalin, Temperatur, Fließrate, die beobachtete Umwandlung und Ausbeute oder Selektivität.

[0037] Nachstehend sind die Zubereitungen der in der Tabelle aufgelisteten Katalysatoren aufgelistet.

KOH/SiO₂

[0038] 5 g granuläres, sich von Sol-Gel herleitendes Siliciumdioxid (+8 Mesh; 300 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 1 g KOH in 10 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.

Ba(OH)₂/SiO₂

[0039] 5 g granuläres, sich von Sol-Gel herleitendes Siliciumdioxid (+8 Mesh; 300 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 1 g (Ba(OH)₂-Octahydrat in 10 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.

CdO/SiO₂

[0040] 5 g granuläres, sich von Sol-Gel herleitendes Siliciumdioxid (+8 Mesh; 300 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 1 g Cd(NO₃)₂-Tetrahydrat in 10 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer brauner Feststoff gesammelt.

8% Ba(OH)₂/SiO₂

[0041] 50 g granuläres, sich von Sol-Gel herleitendes Siliciumdioxid (+8 Mesh; 300 m²g⁻¹) wurden in einer Lö-

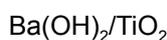
sung aus 10 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 100 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



[0042] 10 g granuläres, sich von Sol-Gel herleitendes Siliciumdioxid (+8 Mesh; 300 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 0,2 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



[0043] 10 g γ -Aluminiumoxid-Pulver (150 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 2 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



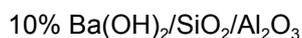
[0044] 10 g Titandioxid-(Anatas)-Pulver (ca. 30 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 2 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



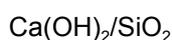
[0045] 10 g Magnesiumoxid-Pulver (ca. 10 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 2 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



[0046] 10 g Zirconiumoxid-Pulver (ca. 25 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 2 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



[0047] 10 g Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Pulver (ca. 150 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 2 g Ba(OH)₂-Octahydrat in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt.



[0048] 10 g Siliciumdioxid-Granula (ca. 300 m²g⁻¹) wurden in einer Lösung aus 0,25 g Ca(OH)₂ in 100 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt. ICP wies in dieser Probe 1,15 Gew.-% Ca auf.

$\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$

[0049] 10 g Siliciumdioxid-Granula (ca. $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) wurden in einer Lösung aus 0,25 g $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Octahydrat in 100 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt. ICP wies in dieser Probe 0,60 Gew.-% Sr auf.

 NaOH/SiO_2

[0050] 10 g Siliciumdioxid-Granula (ca. $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) wurden in einer Lösung aus 0,25 g NaOH in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und dann bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (10 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt. ICP wies in dieser Probe 1,45 Gew.-% Na auf.

 LiOH/SiO_2

[0051] 10 g Siliciumdioxid-Granula (ca. $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) wurden in einer Lösung aus 0,25 g LiOH in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten gerührt und bis zur Trockene verdampft. Der rückgewonnene Feststoff wurde in einem Goldschiffchen unter fließendem Stickstoff (100 ml/min) 2 Stunden bei 550°C getrocknet und dann unter Stickstoff als ein granulärer weißer Feststoff gesammelt. ICP wies in dieser Probe 0,42 Gew.-% Li auf.

10% $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$

[0052] In einem 100 ml fassenden Rundkolben wurden 25 ml einer Lösung aus 1,86 Gew.-% Ba (als das Hydroxid) in H_2O mit 5,0 g Silikagel (Grace Davison, Grad 57, 10–20 Mesh) kombiniert. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das H_2O wurde dann mithilfe des Rotavac entfernt. Der Feststoff wurde 2 Stunden bei 550°C in fließendem Stickstoff kalziniert.

10% $\text{Ba}(\text{OH})_2/1\% \text{Au}/\text{SiO}_2$

[0053] In einem 100 ml fassenden Rundkolben wurden 25 ml einer Lösung aus 1,86% Ba (als das Hydroxid) in H_2O mit 1,18 g 0,3 molarem Goldchlorid in H_2O und 5,0 g Silikagel kombiniert. Die Aufschlammung wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das H_2O wurde dann mithilfe des Rotavac entfernt. Der Feststoff wurde 2 Stunden bei 550°C in fließendem Stickstoff kalziniert.

TABELLE 1
 Wirkungen basischer Katalysatoren auf die Kondensation von γ -Butyrolacton mit Formaldehyd

| Beispiel Nr. | Katalysator (Wiederholungen) | Katalysator Gew., g | Zuleitung Gew.-Verhältnis ^a | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Ausbeute ^c (%) |
|--------------|---------------------------------------|------------------------|---|-------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 1 | MgO | 2,0 | 1:1 | 380 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 24 | 1,4 |
| 2 | MgO | 2,0 | 1:1 | 380 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 19 | 1,5 |
| 3 | MgO | 2,0 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 31 | 2,1 |
| 4 | MgO | 2,0 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 30 | 2,1 |
| 5 | Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 36 | 14 |
| 6 | Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 370 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 36 | 14 |
| 7 | KOH/SiO ₂ | 0,80 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 37 | 5,8 |

| Beispiel Nr. | Katalysator (Wiederholungen) | Katalysator Gew., g | Zuleitung Gew.-Verhältnis ^a | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Ausbeute ^c (%) |
|--------------|---|------------------------|---|-------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 8 | CdO/SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 34 | 3,0 |
| 9 | RbO _{0,01} MgO _{0,99} | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 11 | 0,12 |
| 10 | LYCOS2-NaZ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 46 | 0,01 |
| 11 | RbO _{0,05} MgO _{0,95} | 0,89 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 32 | 1,7 |
| 12 | H-Beta | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 25 | 0,21 |
| 13 | LZ-20 | 2,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 69 | 1,1 |
| 14 | Mg-ZSM-5 | 2,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 70 | 1,9 |
| 15 | LiOH/SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 37 | 14 |

| Beispiel Nr. | Katalysator (Wiederholungen) | Katalysator Gew., g | Zuleitung Gew.-Verhältnis ^a | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Ausbeute ^c (%) |
|--------------|---|------------------------|---|-------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 16 | SrOH/SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 21 | 10 |
| 17 | NaOH/SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 24 | 9 |
| 18 | Ca(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 32 | 11 |
| 19 | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ (1) [§] | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 64 | 6,0 |
| 19a | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ (2) [§] | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 63 | 6,0 |
| 19b | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ (3) [§] | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 48 | 7,4 |
| 19c | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ (4) [§] | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 35 | 7,6 |
| 19d | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ (5) [§] | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 65 | 4,5 |

| Beispiel Nr. | Katalysator (Wiederholungen) | Katalysator Gew., g | Zuleitung Gew.-Verhältnis ^a | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Ausbeute ^c (%) |
|--------------|---|------------------------|---|-------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 20 | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 5 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 48 | 9,9 |
| 21 | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:2 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 41 | 17 |
| 21a | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ (2) [§] | 1,0 | 1:2 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 48 | 14 |
| 22 | 8% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:2 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 48 | 16 |
| 23 | Ba(OH) ₂ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 1,0 | 1:2 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 35 | 6,6 |
| 24 | Ba(OH) ₂ /TiO ₂ | 2,0 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 25 | 2,5 |
| 25 | 10% Ba(OH) ₂ /ZrO ₂ | 3,0 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 20 | 2,1 |
| 26 | 10% Ba(OH) ₂ /γ-Al ₂ O ₃ | 1,5 | 1:1 | 340 | 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 12 ml/min N ₂ 6 h Laufzeit | 32 | 4,5 |

| Beispiel Nr. | Katalysator | Katalysator | Zuleitung | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Ausbeute ^c (%) |
|--------------|--|-------------|------------------------------|-------|--|-----------------------------|---------------------------|
| | (Wiederholungen) | Gew., g | Gew.-Verhältnis ^a | | | | |
| 27 | 10% Ba(OH) ₂ /MgO | 1,5 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 25 | 1,5 |
| 28 | 1% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:1 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 44 | 10,4 |
| 29 | Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1,0 | 1:4 | 340 | 12 ml/min N ₂ 0,5 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 38 | 22 |

^a Gew.-Verhältnis der Zuleitung = Gew. von γ -Butyrolacton: Gew. von Formalin (37%) (Gew.-Verhältnis 1: 1 = 0,945 Molverhältnis)

^b Umwandlung (%) = (Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt/Mole von γ -Butyrolacton zugeleitet)*100

^c Ausbeute (%) = (Mole von α -Methylen-butyrolacton gebildet/Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt)*100

§ Die Zahlen in Klammern zeigen Doppelläufe (Wiederholungsläufe) an.

TABELLE 2

Wirkungen der Veränderungen der Reaktantenverhältnisse auf die Kondensation von γ -Butyrolacton mit Formaldehyd

| Beispiel Nr. | Zuleitung, Gew.-Verhältnis ^a | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Ausbeute ^c (%) |
|--------------|---|-------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 30 | 1:1 | 340 | (4,0 g Ba(OH) ₂ /SiO ₂) 24 ml/min N ₂ 1,0 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 36 | 15 |
| 31 | 1:2 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1,0 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 34 | 18 |
| 32 | 1:4 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1,0 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 44 | 19 |
| 33 | 1:4 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1,0 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 41 | 20 |
| 34 | 1:8 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1,0 ml/h Flüssigkeitszuleitung 6 h Laufzeit | 35 | 30 |

^a Molares Zuleitungsverhältnis = Gew. von γ -Butyrolacton: Gew. von Formaldehyd (37%) (Gew.-Verhältnis 1: 1 = 0,945 Molverhältnis)

^b Umwandlung (%) = (Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt/Mole von γ -Butyrolacton zugeleitet)*100

^c Ausbeute (%) = (Mole von α -Methylen-butyrolacton gebildet/Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt)*100

TABELLE 3

Wirkungen von Katalysator- und Bedingungsvariationen auf die Umwandlung und Selektivität

| Beispiel Nr. | Katalysator (Wiederholungen) | | Katalysator | | Molverhältnis der Zuleitung | | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Selektivität (%) |
|-----------------|--|---------------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------|-----|---|-------------|--------------------------------|---------------------|
| | Katalysator (Wiederholungen) | Katalysator Gew., g | Katalysator Gew., g | Zuleitung (Formaldehyd: GBL) | Zuleitung (Formaldehyd: GBL) | | | | | |
| 35 | 10% LaO/SiO ₂ | 1 | 1 | 8 | 8 | 320 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 16,0 | >95 | |
| 36 | 10% LaO/SiO ₂ | 1 | 1 | 8 | 8 | 380 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 36,7 | >95 | |
| 37 | 0,42% LiOH/SiO ₂ | 1 | 1 | 8 | 8 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 53,3 | >95 | |
| 38 | 10% Ba(OH) ₂ / Untereinheit Kohlenstoff | 1 | 1 | 8 | 8 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 9,73 | >95 | |
| 39 | 10% Ba(OH) ₂ /1% Au/SiO ₂ | 1 | 1 | 8 | 8 | 250 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 18,8 | >95 | |
| 40 | 10% Ba(OH) ₂ /1% Au/SiO ₂ | 1 | 1 | 8 | 8 | 280 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 53,5 | >95 | |
| 41 | 10% Ba(OH) ₂ /1% Au/SiO ₂ | 1 | 1 | 8 | 8 | 320 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 36,9 | >95 | |

^a Molares Zuleitungsverhältnis = Mole von Formaldehyd: Mole von γ -Butyrolacton (Formaldehyd verwendet als 37 gew.-%ige wässrige Lösung)

^b Umwandlung (%) = (Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt/Mole von γ -Butyrolacton zugeleitet)*100

TABELLE 4

Umwandlung von γ -Methyl- γ -butyrolacton in α -Methylen- α -methyl- γ -butyrolacton über 10% LaO/SiO₂

| Beispiel Nr. | Katalysator | Katalysator Gew., g | Molverhältnis der Zuleitung (Formaldehyd: Me-GBL) | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Selektivität (%) für Me-MBL |
|--------------|--------------------------|---------------------|---|-------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 42 | 10% LaO/SiO ₂ | 2 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 40,1 | >95% |
| 43 | 10% LaO/SiO ₂ | 2 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 1 h Laufzeit | 23 | >95% |
| 44 | 10% LaO/SiO ₂ | 2 | 8 | 300 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 1 h Laufzeit | 33,9 | >95% |
| 45 | 10% LaO/SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 24 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 57,7 | >95% |

^a Molares Zuleitungsverhältnis = Mole von Formaldehyd: Mole von γ -Butyrolacton (Formaldehyd verwendet als 37 gew.-%ige wässrige Lösung)^b Umwandlung (%) = (Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt/Mole von γ -Butyrolacton zugeleitet)*100

TABELLE 5
Beispiel 46

Reaktion von Formalin mit Butyrolacton, wobei die Wirkung der cyclischen Regeneration mit Luft unter verschiedenen Bedingungen gezeigt wird

| Regenerationszyklus ^s | Katalysator | Katalysator Gew., g | Molverhältnis der Zuleitung (Formaldehyd: GBL) | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Selektivität (%) |
|----------------------------------|---|------------------------|---|-------|---|--------------------------------|---------------------|
| 1 | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 36,0 | >95 |
| | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 1 h Laufzeit | 23,4 | >95 |
| 2 | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 34,9 | >95 |
| | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 1 h Laufzeit | 25,00 | >95 |
| 3 | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 35,8 | >95 |
| | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 1 h Laufzeit | 22,6 | >95 |

| Regenerationszyklus [§] | Katalysator | Katalysator Gew., g | Molverhältnis der Zuleitung (Formaldehyd: GBL) | T, °C | Bedingungen | Umwandlung ^b (%) | Selektivität (%) |
|----------------------------------|---|---------------------|--|-------|---|-----------------------------|------------------|
| 4 | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 0,25 h Laufzeit | 34,0 | >95 |
| | 10% Ba(OH) ₂ /SiO ₂ | 1 | 8 | 340 | 48 ml/min N ₂ 1 ml/h Flüssigkeitszuleitung 1 h Laufzeit | 21,9 | >95 |

^a Molares Zuleitungsverhältnis = Mole von Formaldehyd: Mole von γ -Butyrolacton (Formaldehyd verwendet als 37 gew.-%ige wässrige Lösung)

^b Umwandlung (%) = (Mole von γ -Butyrolacton umgewandelt/Mole von γ -Butyrolacton zugeleitet)*100

[§] Nach jedem Reaktionszyklus wurde die Reaktanzuleitung gestoppt. Der Reaktor wurde 15 min mit Luftzuleitung auf 450°C erhitzt. Die Reaktor-/Katalysatortemperatur wurde dann auf 340°C zurückgebracht, die Luft wurde gestoppt und die Reaktanzuleitung wieder initiiert.

TABELLE 6
Beispiel 47

Nachweis der verbesserten Umwandlung von GBL in MBL nach dem Rezyklieren

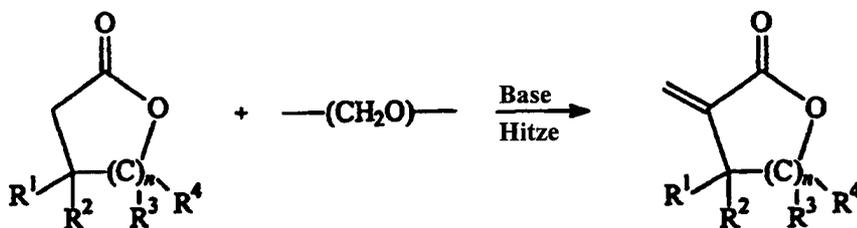
| Katalysator | Kat.- Vol. (ml) | Zuleitung Molverhältnis | Zuleitung ml/h | N ₂ (ml) | Umwandlungs- Zeit (s) | TOS (h) | Reaktor- Temp. (°C) | GBL/MBL- | | Norm. GBL-Umwandlung (%) |
|----------------------------|--------------------|----------------------------|-------------------|------------------------|--------------------------|------------|------------------------|---------------|---------|-----------------------------|
| | | | | | | | | Molverhältnis | nach Rx | |
| BaO/1% Au/SiO ₂ | 2 | 8:1 | 2 | 48 | 1,5 | 0,25 | 340 | 0,55 | 28,6 | |

[0054] Beispiel 47 erläutert, dass die Umwandlung von γ -Butyrolacton (GBL) in α -Methylen-butyrolacton (MBL) verbessert wird, wenn der Reaktorablauf ein zweites Mal durch den Reaktor, der den Katalysator enthält, rezykliert wird. Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, sinkt das Molverhältnis von GBL/MBL

nach einer zweiten Exposition gegenüber dem Katalysator unter Reaktionsbedingungen von 1 auf 0,55 ab, wodurch eine weitere Umwandlung von GBL in MBL angezeigt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II, bei einer Selektivität von mindestens 85%, umfassend das Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators unter der Voraussetzung, dass der basische Katalysator nicht das Element Wolfram enthält:



Formel I

Formel II

worin,

$n = 1-11$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, C_1-C_{30} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 zur Bildung von Gliedern einer Ringstruktur, ausgewählt aus der Gruppe, die aus nicht substituiertem und substituiertem Cycloalkyl besteht, miteinander verbunden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Lacton der Formel I γ -Butyrolacton ist und das α -Methylenlacton der Formel II α -Methylen- γ -butyrolacton ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin R^3 CH_3 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur von ca. 250°C bis ca. 400°C ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Temperatur von ca. 300°C bis ca. 340°C ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Basen-Katalysator aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Metalloxiden, Metallhydroxiden und Metallcarbonaten besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin der Basen-Katalysator aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Bariumoxid, Kaliumhydroxid, Cadmiumoxid, Rubidiumoxid, Lithiumhydroxid, Strontiumhydroxid, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumcarbonat und Gemischen davon besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 7, worin der Basen-Katalysator optional auf einem geeigneten Träger gehalten wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, worin der Basen-Katalysator optional einen Katalysator-Promotor umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin genannter Katalysator-Promotor Gold ist.

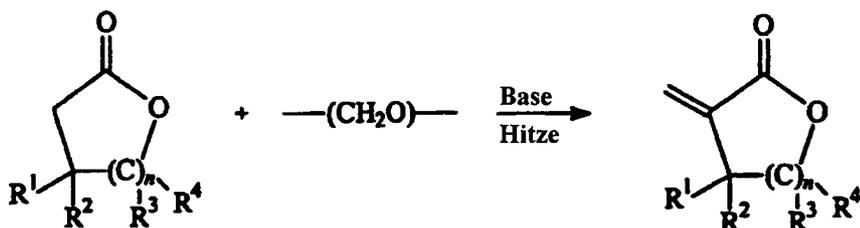
12. Verfahren nach Anspruch 9, worin der geeignete Träger aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Kohlenstoff, Zeolithen und Gemischen davon besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 9, worin der Basen-Katalysator aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Bariumoxid, Kaliumhydroxid, Cadmiumoxid, Rubidiumoxid, Lithiumhydroxid, Strontiumhydroxid, Natriumhydroxid, Bariumcarbonat, Calciumhydroxid besteht und worin der geeignete Träger SiO_2 ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Trägerkatalysator $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ ist.
15. Verfahren nach Anspruch 12, worin der Trägerkatalysator $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Kohlenstoff}$ ist.
16. Verfahren nach Anspruch 11, worin der Trägerkatalysator $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Au}/\text{SiO}_2$ ist.
17. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Formaldehyd in der Form von Formalin ist.
18. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Formaldehyd in der Form von Formaldehyd-Polymer ist.

19. Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II, bei einer Selektivität von mindestens 85%, umfassend:

(a) Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators unter der Voraussetzung, dass der basische Katalysator nicht das Element Wolfram enthält, für eine Zeitdauer, die zur Bildung der α -Methylenlactone der Formel II ausreicht;



Formel I

Formel II

worin,

$n = 1-11$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, C_1 - C_{30} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl sind.

(b) Trennen der Lactone der Formel I von dem basischen Katalysator;

(c) Kontaktieren des basischen Katalysators mit Sauerstoff für eine ausreichende Zeitdauer, um die Regeneration des Katalysators zu erlauben und

(d) Wiederholung der Schritte (a) bis (c).

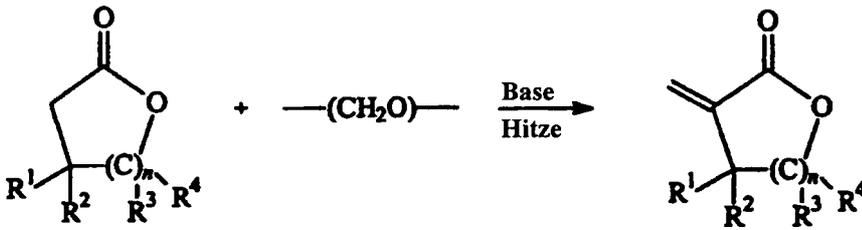
20. Verfahren nach Anspruch 19, worin das Kontaktieren des basischen Katalysators mit Sauerstoff von Schritt (c) für eine Zeitdauer von ca. 5 min bis ca. 60 min stattfindet.

21. Verfahren nach Anspruch 19, worin das Kontaktieren des basischen Katalysators mit Sauerstoff von Schritt (c) bei einer Temperatur von ca. 300°C bis ca. 500°C stattfindet.

22. Verfahren nach Anspruch 21, worin das Kontaktieren des basischen Katalysators mit Sauerstoff von Schritt (c) bei einer Temperatur in dem Bereich von 400°C bis 425°C stattfindet.

23. Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II, bei einer Selektivität von mindestens 85%, umfassend:

(a) Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators unter der Voraussetzung, dass der basische Katalysator nicht das Element Wolfram enthält, für eine ausreichende Zeitdauer, zur Bildung der α -Methylenlactone der Formel II in einem Reaktorablauf,



Formel I

Formel II

worin,

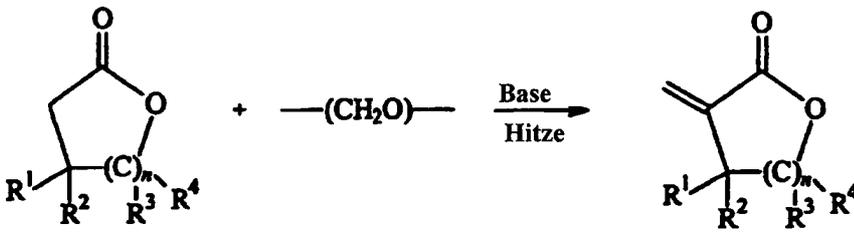
$n = 1-11$; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, C_1-C_{30} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl sind.

(b) Sammeln des Reaktorablaufs von Schritt (a) und

(c) Kontaktieren des gesammelten Ablaufs mit dem Basen-Katalysator bei einer Temperatur von über 200°C .

24. Verfahren nach Anspruch 23, worin Schritte (b) und (c) von ca. 1- bis ca. 10-mal wiederholt werden.

25. Verfahren zur Herstellung von α -Methylenlactonen der Formel II, umfassend das Erhitzen von Lactonen der Formel I und Formaldehyd in der Dampfphase bei einer Temperatur von über 200°C bei Anwesenheit eines basischen Katalysators unter der Voraussetzung, dass der basische Katalysator nicht das Element Wolfram enthält:



Formel I

Formel II

worin,

$n = 1-11$;

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig genommen Wasserstoff, C_1-C_{30} nicht substituiertes oder substituiertes Alkyl, nicht substituiertes oder substituiertes Alkenyl, nicht substituiertes oder substituiertes Cycloalkyl sind und der basische Katalysator aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Lanthanoid-Elementen und Lanthanoid-Verbindungen besteht.

26. Verfahren nach Anspruch 25, worin der basische Katalysator optional auf einem geeigneten Träger getragen wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, worin der geeignete Träger aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Kohlenstoff, Zeolithen und Gemischen davon besteht.

28. Verfahren nach Anspruch 25, worin der basische Katalysator katalytisches Lanthan-Metall umfasst.

29. Verfahren nach Anspruch 27, worin der basische Katalysator katalytisches Lanthan-Metall ist und der geeignete Träger SiO_2 ist.

30. Verfahren nach Anspruch 25, worin der basische Katalysator Lanthanoxid ist.

31. Verfahren nach Anspruch 25, worin der basische Katalysator weiter Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Bariumoxid, Kaliumhydroxid, Cadmiumoxid, Rubidiumoxid, Lithiumhydroxid, Strontiumhydroxid, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumcarbonat und Gemische davon umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen