



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 254 T2 2005.05.25**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 263 709 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 254.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/02908**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 915 341.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/068583**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.05.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 67/38**

**C07C 69/24, C07C 69/44, B01J 31/24,**

**C07C 51/14**

(30) Unionspriorität:

**00200927 14.03.2000 EP**

**00309654 01.11.2000 EP**

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**DRENT, Eit, NL-1031 CM Amsterdam, NL; JAGER,  
Wabe, Willem, NL-1031 CM Amsterdam, NL**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM CARBONYLIEREN VON AETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN**

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**

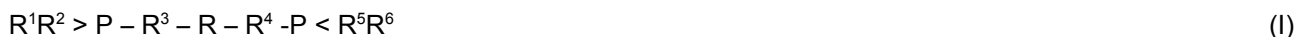
**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Carbonylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, durch Reaktion mit Kohlenmonoxid und einer Hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das eine Quelle für Palladiumkationen, ein Bidentatdiphosphin und eine Anionenquelle umfaßt, zur Herstellung von Carbonsäuren und/oder Estern.

**[0002]** Ein derartiges Verfahren ist in der Technik bekannt und beispielsweise in EP-A-0495547, EP-A-0495548 und WO-A-9842717 beschrieben.

**[0003]** In Abhängigkeit vom Katalysator, den Reaktionsbedingungen und den Substraten kann die Carbonylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, mit variierenden Selektivitäten zu den verschiedenen möglichen isomeren Produkten in variierenden Ausbeuten fortschreiten. Im allgemeinen ist nur ein isomeres Produkt bevorzugt. Die Selektivität auf eines von mehreren möglichen isomeren Produkten wird als Regioselektivität bezeichnet. Für die Carbonylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, ist eine Regioselektivität zu einem linearen Produkt, d.h. zur Reaktion am primären Kohlenstoffatom, oft wünschenswert. Beispielsweise wurden bei der Herstellung von Komponenten für die Detergentzusammensetzungen Anstrengungen unternommen, um die Selektivität im Hinblick auf lineare Carbonylierungsprodukte zu erhöhen.

**[0004]** Obwohl gute Selektivitäten zu einem linearen Produkten durch die in EP-A-0495547, EP-A-0495548 und WO-A-9842717 beschriebenen Verfahren erreicht werden kann, besteht weiterhin ein Bedarf nach einer weiteren Verbesserung der Selektivität hin zu einem linearen Produkt.

**[0005]** In WO-A-9619434 ist ein Verfahren zur Carbonylierung von Ethylen beschrieben. Das Verfahren wird in Gegenwart eines Katalysatorsystems ausgeführt, welches Palladium als bevorzugtes Gruppe-VIII-Metall, und ein Bidentat-Diphosphin der Formel I,



umfaßt, worin P ein Phosphoratom darstellt;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig die gleichen oder verschiedenen wahlweise substituierten organischen Gruppen bedeuten, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, durch welches die Gruppe an das Phosphoratom gebunden ist;  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig wahlweise substituierte Niederalkylengruppen darstellen und R eine wahlweise substituierte aromatische Gruppe ist.

**[0006]** In WO-A-9619434 wird erwähnt, daß Propen als schwierig zu carbonylieren gefunden wurde, und zwar in einem Ausmaß, daß das beschriebene Katalysatorsystem als zur Carbonylierung von Propen nicht fähig angesehen werden kann.

**[0007]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein in WO-A-9619434 beschriebenes Katalysatorsystem bei der Carbonylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, erfolgreich sein kann, wenn das Carbonylierungsverfahren in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels ausgeführt wird. Darüber hinaus führt die Carbonylierung in Gegenwart dieses spezifischen Katalysatorsystems und dieser spezifischen Umgebung in einer hohen Regioselektivität zu einem linearen Produkt.

**[0008]** Diese Erfindung liefert daher ein Verfahren zur Carbonylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, durch Reaktion mit Kohlenmonoxid und einer Hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das

- (a) eine Quelle für Palladiumkationen;
- (b) ein Bidentatdiphosphin der Formel I



worin P ein Phosphoratom darstellt;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte organische Gruppen mit einem Gehalt an einem tertiären Kohlenstoffatom darstellen, über welches die Gruppe an das Phosphoratom gebunden ist;  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig gegebenenfalls substituierte Alkylengruppen bedeuten, die an benachbarte Positionen der Gruppe R gebunden sind; und R eine gegebenenfalls substituierte aromatische Gruppe darstellt;

(c) eine von einer Säure mit einem pKa-Wert von kleiner als 3, wie bei 18°C in einer wäßrigen Lösung bestimmt, abgeleitete Anionenquelle einschließt;  
welches Verfahren in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels ausgeführt wird.

**[0009]** Im erfindungsgemäßen Verfahren umfassen geeignete Quellen für Palladium der Komponente (a) dessen Salze, wie beispielsweise die Salze von Palladium und Halogensäuren, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Sulfonsäuren, Palladiumkomplexe, z.B. mit Kohlenmonoxid oder Acetylacetonat oder Palladium kombiniert mit einem festen Material, wie einem Ionenaustauscher. Vorzugsweise wird ein Salz von Palladium und einer Carbonsäure verwendet, geeigneterweise einer Carbonsäure mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wie Salze von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, oder Salze von substituierten Carbonsäuren wie Trichloressigsäure und Trifluoressigsäure. Eine sehr geeignete Quelle ist Palladium(II)acetat.

**[0010]** In dem Diphosphin der Formel I stellt R eine wahlweise substituierte aromatische Gruppe dar, welches an das Phosphoratom über die Alkylgruppe gebunden ist. Die aromatische Gruppe kann eine monozyklische Gruppe, wie beispielsweise eine Phenylgruppe, oder eine polyzyklische Gruppe, wie beispielsweise eine Naphthyl-, Anthryl- oder Indylgruppe sein. Vorzugsweise enthält die aromatische Gruppe R nur Kohlenstoffatome, aber R kann auch eine aromatische Gruppe darstellen, worin eine Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Heteroatome, wie Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatome unterbrochen ist, wie beispielsweise in einer Pyridin-, Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Oxazol- oder Thiazolgruppe. Am stärksten bevorzugt stellt die aromatische Gruppe R eine Phenylgruppe dar.

**[0011]** Wahlweise ist die aromatische Gruppe substituiert. Geeignete Substituenten umfassen Gruppen, die Heteroatome enthalten, wie Halogene, Schwefel, Phosphor, Sauerstoff und Stickstoff. Beispiele derartiger Gruppen umfassen Chlorid, Bromid, Iodid und Gruppen der allgemeinen Formeln  $-O-H$ ,  $-O-X^2$ ,  $-CO-X^2$ ,  $-CO-O-X^2$ ,  $-S-H$ ,  $-S-X^2$ ,  $-CO-S-X^2$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHX^2$ ,  $-NR^2X^3$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-CO-NH_2$ ,  $-CO-NHX^2$ ,  $-CO-NX^2X^3$  und  $-Cl_3$ , worin  $X^2$  und  $X^3$  unabhängig Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und n-Butyl.

**[0012]** Wenn die aromatische Gruppe substituiert ist, ist sie vorzugsweise mit einer oder mehreren Aryl-, Alkyl- oder Cycloalkylgruppen substituiert, welche vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome besitzen. Geeignete Gruppen umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isobutyl, Phenyl und Cyclohexyl.

**[0013]** Am stärksten bevorzugt ist die aromatische Gruppe jedoch unsubstituiert und nur an die Alkylgruppen gebunden, welche diese mit dem Phosphoratom verbinden. Die Alkylgruppen sind an benachbarten Positionen angeordnet, beispielsweise den Positionen 1 und 2 der aromatischen Gruppe.

**[0014]** Vorzugsweise sind die Alkylgruppen  $R^3$  und  $R^4$  Niederalkylgruppen. Unter Niederalkylgruppen werden Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden. Die Alkylgruppen können substituiert sein, beispielsweise mit Alkylgruppen, oder sie können unsubstituiert sein. Bevorzugt sind die Alkylgruppen unsubstituiert. Stärker bevorzugt sind die Alkylgruppen unsubstituierte Methylen- oder Ethylgruppen, am stärksten bevorzugt Methylengruppen.

**[0015]**  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  können unabhängig voneinander organische Gruppen darstellen, welche ein tertiäres Atom enthalten, durch welches die Gruppe an das Phosphoratom gebunden ist. Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  sind aneinander nur über das Phosphoratom gebunden. Die organischen Gruppen besitzen vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatome und stärker bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatome. Das tertiäre Kohlenstoffatom kann mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Substituenten substituiert sein, oder es kann einen Teil einer substituierten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Ringstruktur ausbilden. Beispiele von geeigneten organischen Gruppen sind daher tert.-Butyl, 2-(2-Methyl)-butyl-, 2-(2-Ethyl)butyl-, 2-(2-Phenyl)butyl-, 2-(2-Methyl)pentyl-, 2-(2-Ethyl)pentyl-, 2-(2-Methyl-4-phenyl)pentyl- und 1-(1-Methyl)cyclohexyl-Gruppen. Vorzugsweise ist das tertiäre Kohlenstoffatom mit Alkylgruppen substituiert, d.h. bevorzugt ist die organische Gruppe eine tertiäre Alkylgruppe. Von diesen sind tertiäre Butylgruppen am stärksten bevorzugt. Bevorzugt stellen die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die gleichen tertiären Alkylgruppen dar, am stärksten bevorzugt sind die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  tert.-Butylgruppen.

**[0016]** Ein besonders bevorzugtes Bidentatdiphosphin ist 1,2-Bis[di(tert-butyl)phospinomethyl]benzol (auch als Bis(di(tert.-butyl)phosphino)-o-xylol bekannt).

**[0017]** Das Verhältnis von Mol an Bidentatdiphosphin, das ist die Katalysatorkomponente (b), pro Molatom an Palladiumkationen, das ist die Katalysatorkomponente (a), reicht von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 3.

**[0018]** Die von einer Säure mit einem pKa-Wert unter 3,0 (gemessen in wässriger Lösung bei 18°C) abgeleitete Anionenquelle ist vorzugsweise ein nicht koordinierendes Anion. Darunter wird verstanden, daß zwischen dem Palladium und dem Anion keine oder nur eine geringe kovalente Wechselwirkung stattfindet.

**[0019]** Beispiele von geeigneten Anionen umfassen Anionen der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, von Sulfonsäuren und halogenierten Carbonsäuren, wie Trifluoressigsäure.

**[0020]** Sulfonsäuren sind besonders bevorzugt, beispielsweise Trifluormethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure, 2-Hydroxypropan-2-sulfonsäure, tert.-Butylsulfonsäure, Methylsulfonsäure. Die Säure kann auch ein Ionenaustauscherharz sein, welches Sulfonsäuregruppen enthält. Besonders bevorzugt sind Methylsulfonsäure, tert.-Butylsulfonsäure und 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure.

**[0021]** Das Molverhältnis von der Anionenquelle zum Palladium beträgt vorzugsweise von 1:1 bis 10:1 und stärker bevorzugt von 1:1 bis 5:1.

**[0022]** Das Verfahren wird in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels ausgeführt. Geeignete Lösungsmittel umfassen Ketone, wie beispielsweise Methylbutylketon; Ether, wie beispielsweise Anisol (Methylphenylether), 2,5,8-Trioxanonan (Diglyme), Diethylether, Tetrahydrofuran, Diphenylether, Diisopropylether und der Dimethylether von Diethylenglycol; Ester, wie beispielsweise Methylacetat, Dimethyladipat und Butyrolacton; Amide, wie beispielsweise Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon; und Sulfoxide und Sulfone, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid, Di-isopropylsulfon, Sulfolan (Tetrahydrothiophen-2,2-dioxid), 2-Methylsulfolan und 2-Methyl-4-ethyl-sulfolan.

**[0023]** Sehr geeignet sind aprotische Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante, die unter einem Wert von 50, stärker bevorzugt im Bereich von 3 bis 8, bei 298,15 K und 1 bar liegt. Im vorliegenden Zusammenhang wird die Dielektrizitätskonstante für ein gegebenes Lösungsmittel in ihrer normalen Bedeutung verwendet, welche das Verhältnis der Kapazität eines Kondensators mit dieser Substanz als Dielektrikum zur Kapazität des gleichen Kondensators mit einem Vakuum anstelle des Dielektrikums darstellt. Werte für die Dielektrizitätskonstanten von üblichen organischen Flüssigkeiten können in allgemeinen Referenzbüchern gefunden werden, wie dem „Handbook of Chemistry and Physics, 76. Ausgabe, herausgegeben von David R. Lide et al, und veröffentlicht von CRC-Press in 1995, und sind üblicherweise für eine Temperatur von etwa 20 oder 25°C, das sind etwa 293,15 oder 298,15 K, und Atmosphärendruck, das sind etwa 1 bar, angegeben oder sie können unter Verwendung der angeführten Umwandlungsfaktoren leicht zu dieser Temperatur und diesem Druck umgewandelt werden. Wenn keine Literaturdaten für eine einzelne Verbindung verfügbar sind, kann die Dielektrizitätskonstante leicht unter Verwendung eingeführter physikalisch-chemischer Verfahren gemessen werden.

**[0024]** Beispielsweise beträgt die Dielektrizitätskonstante von Anisol 4,3 (bei 294,2 K), von Diethylether 4,3 (bei 293,2 K), von Sulfolan 43,4 (bei 303,2 K), von Methylpentanoat 5,0 (bei 293,2 K), von Diphenylether 3,7 (bei 283,2 K), von Dimethyladipat 6,8 (bei 293,2 K), von Tetrahydrofuran 7,5 (bei 295,2 K), von Methylnonanoat 3,9 (bei 293,2 K). Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Anisol.

**[0025]** Wenn die hydroxylgruppenhaltige Verbindung ein Alkohol ist, ist ein weiteres bevorzugtes aprotisches Lösungsmittel das Estercarbonylierungsprodukt von der ethylenisch ungesättigten Verbindung, von Kohlenmonoxid und dem Alkohol.

**[0026]** Das Verfahren wird vorteilhafterweise in einem Überschuß an aprotischem Lösungsmittel ausgeführt, d.h. bei einem Verhältnis (Vol./Vol.) von aprotischem Lösungsmittel zur hydroxylgruppenhaltigen Verbindung von mindestens 1:1. Vorzugsweise reicht dieses Verhältnis von 1:1 bis 10:1, und stärker bevorzugt von 1:1 bis 5:1. Am stärksten bevorzugt reicht das Verhältnis (Vol./Vol.) von 1,5:1 bis 3:1.

**[0027]** Die ethylenisch ungesättigte Verbindung besitzt mindestens 3 Kohlenstoffatome in einer ungesättigten Kohlenstoffkette. Vorzugsweise besitzt die ethylenisch ungesättigte Verbindung 4 bis 20 und stärker bevorzugt 4 bis 14 Kohlenstoffatome. Die ethylenisch ungesättigte Verbindung ist vorzugsweise ein Alken mit 1 bis 3 Kohlenstoff/Kohlenstoffdoppelbindungen pro Molekül. Das Alken kann substituiert oder unsubstituiert sein. Geeignete Substituenten umfassen Alkyl- und Arylgruppen sowie Gruppen, welche Heteroatome, wie Halogene, Schwefel, Phosphor, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Beispiele von Substituenten umfassen Chlorid-, Bromid-, Iodid- und Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Amino-, Amido-, Nitro-, Cyano-, Thiol- oder Thioalkoxygruppen.

**[0028]** Beispiele von ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen umfassen Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Pentene, Hexene, Octene und Dodecene, 1,5-Cyclooctadien, Cyclo-

decen, Methylpentenoat und Pentennitril.

**[0029]** Vom Verfahren gemäß der Erfindung wurde festgestellt, daß es besonders vorteilhaft zur Carbonylierung von jenen Verbindungen ist, welche intern ungesättigt sind, wie beispielsweise 2-Buten oder Methyl-3-pentenoat. Bei diesen Verbindungen treten leichter Nebenreaktionen auf und lineare Produkte sind schwierig zu erhalten. Mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kann eine hohe Regioselektivität zum linearen Produkt auch für intern ungesättigte Verbindungen erhalten werden.

**[0030]** Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Verbindungen sind Wasser und Alkanole. Wenn die hydroxylgruppenhaltige Verbindung Wasser ist, wird das erhaltene Produkt eine Carbonsäure sein. Ester werden erhalten, wenn die hydroxylgruppenhaltige Verbindung ein Alkanol ist. Stärker bevorzugt ist die hydroxylgruppenhaltige Verbindung ein Alkanol. Geeignete Alkanole umfassen Monoalkohole, vorzugsweise jene mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und Phenol, und Polyalkanole, wie 1,2-Ethandiol und 1,3-Propandiol.

**[0031]** Die Vorteile der Erfindung sind besonders klar, wenn eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, welche 3 oder mehr und stärker bevorzugt 4 oder mehr Kohlenstoffatome besitzt, wie beispielsweise Octen oder Dodecen, mit Kohlenmonoxid und einem Alkanol mit 3 oder weniger, stärker bevorzugt 2 oder 1 Kohlenstoffatom umgesetzt wird.

**[0032]** Das Verhältnis (Vol./Vol.) von ethylenisch ungesättigter Verbindung zur hydroxylgruppenhaltiger Verbindung kann innerhalb weiter Grenzwerte variieren und liegt geeigneterweise im Bereich von 1:0,1 bis 1:10, in noch geeigneterer Weise von 2:1 bis 1.2.

**[0033]** Die erfindungsgemäße Carbonylierungsreaktion wird bei mäßigen Temperaturen und Drücken ausgeführt. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise im Bereich 80 bis 120°C. Der Reaktionsdruck ist üblicherweise zumindest Atmosphärendruck. Geeignete Drücke liegen im Bereich von 1 bis 100 bar, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 65 bar.

**[0034]** Kohlenmonoxidpartialdrücke im Bereich von 1 bis 65 bar sind bevorzugt. Im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann das Kohlenmonoxid in seiner reinen Form oder mit einem Inertgas, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgasen, wie Argon verdünnt angewandt werden. Geringe Mengen an Wasserstoff können ebenfalls vorhanden sein. Im allgemeinen ist das Vorhandensein von mehr als 5% Wasserstoff unerwünscht, da dies eine Hydrierung des konjugierten Diens hervorrufen kann.

**[0035]** Die im Verfahren verwendete Katalysatormenge ist nicht kritisch. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn die Menge an Palladiumkationen im Bereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  Grammatom pro Mol an ethylenisch ungesättigter Verbindung beträgt. Vorzugsweise liegt diese Menge im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  Grammatom pro Mol.

**[0036]** Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht werden.

#### Beispiele 1 bis 2 und Vergleichsbeispiele A bis C

**[0037]** Die Experimente wurden in einem 250 ml Autoklaven mit magnetischer Rührung ausgeführt. Der Autoklav wurde mit 0,25 mMol Palladium(II)acetat, 0,6 mMol Bidentatdiphosphinliganden, wie in Tabelle I angegeben, 0,5 mMol Säure, wie in Tabelle I angegeben, 30 ml 2-Buten und einer spezifischen Menge an hydroxylgruppenhaltiger Verbindung und Lösungsmittel, wie in Tabelle I angegeben, beladen. Nach einem Spülen mit Kohlenmonoxid wurde der Autoklav mit Kohlenmonoxid auf einen Partialdruck, wie er in Tabelle I angegeben ist, unter Druck gesetzt. Darauf folgend wurde der Reaktor verschlossen und der Inhalt auf 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur während 3 Stunden gehalten. Die Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung ist in Tabelle I angeführt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung wird als mittlere Geschwindigkeit des Kohlenmonoxidverbrauchs über die ersten 30% der Substratumwandlung definiert. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe aus dem Inhalt des Reaktors entnommen und durch Gasflüssigkeitschromatographie (GLC) analysiert. Das 2-Buten war nahezu 100%ig in Ester umgewandelt worden. Das Esterprodukt bestand überwiegend aus linearem Methylpentanoat und verzweigtem 2-Methylmethyl-butanoat. Die Selektivität zum linearen Methylpentanoat ist in Tabelle I angegeben.

**[0038]** Die Ergebnisse zeigen, daß die besten Ergebnisse bei Verwendung von 1,2-Bis[di(tert-butyl)phosphinomethyl]benzol als Ligand erhalten werden. Die Vergleichsbeispiele A, B, C zeigen, daß die Verwendung ei-

nes alternativen Liganden, z.B. 1,3-Bis[di(tert.-butyl)-phosphino]propan oder 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3.7}]decyl)propan, nur zu einer mäßigen Produktlinearität führen.

Tabelle I  
 Carbonylierung von 2-Buten

Bsp.	Ligand	Säure	Lösungsmittel (ml)	hydroxylgruppen- hältige Verbindung (ml)	CO (bar)	Anfangsreaktions- geschwindigkeit	Produkt- linearität (%)
1	TPB	t-BuS	Anisol (40)	Methanol (20)	60	290	97
2	TPB	t-BuS	Anisol (40)	Methanol (20)	30	330	97
A	TPP	t-BuS	Anisol (40)	Methanol (20)	30	625	93
B	DPA3	t-BuS	keines	Methanol (40)	30	170	82
C	DPA3	t-BuS	Sulfolan (40)	Methanol (40)	30	200	82

t-BuS = tert.-Butylsulfonsäure  
 TPB = 1,2-Bis[di(tert.-butyl)phosphinomethyl]benzol  
 TPP = 1,3-Bis[di(tert.-butyl)phosphino]propan  
 DPA3 = 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3.7}] -  
 decyl)propan

**[0039]** Die Experimente wurden in einem 250 ml Autoklaven mit magnetischer Rührung ausgeführt. Der Autoklav wurde mit 0,25 mMol Palladium(II)acetat, 0,6 mMol Bidentatdiphosphinliganden, wie in Tabelle II angeführt, einer spezifischen Menge an Säure, wie in Tabelle II angeführt, 20 ml 1-Octen und einer spezifischen Menge einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung und eines Lösungsmittel, wie in Tabelle II angegeben, beladen. Nach dem Spülen wurde der Autoklav mit Kohlenmonoxid auf einen Partialdruck von 30 bar unter Druck gesetzt. Darauf folgend wurde der Reaktor verschlossen und der Inhalt wurde auf die Temperatur, wie sie in Tabelle II angeführt ist, erhitzt und bei dieser Temperatur während 3 Stunden gehalten. Die Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung ist in Tabelle II angegeben. Die Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung ist als die mittlere Geschwindigkeit des Kohlenmonoxidverbrauchs über die ersten 30% der Substratumwandlung definiert. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe aus dem Inhalt des Reaktors entnommen und durch die GLC analysiert. Das Octen war zu nahezu 100% in Ester umgewandelt worden. Das Esterprodukt bestand überwiegend aus Methylnonanoat, 2-Methylmethyloctanoat und 2-Ethylmethylheptanoat. Die Selektivität zu dem linearen Methylnonanoat ist in Tabelle II angegeben.

**[0040]** Die Ergebnisse zeigen, daß die besten Ergebnisse bei Verwendung von 1,2-Bis[di(tert.-butyl)phosphinomethyl]benzol als Ligand und einem Ether mit einer Dielektrizitätskonstante von 4,3 (bei 294,2 K), das ist Anisol, als Lösungsmittel erhalten werden. Die Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel führt ebenfalls zu einer hohen Produktselektivität, jedoch zu einer geringeren als bei Anisol. Die Vergleichsbeispiele D, E und F zeigen, daß die Verwendung eines alternativen Liganden, z.B. 1,3-Bis[di(tert-butyl)phosphino]propan oder 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10)trioxatricyclo[3.3.1.1 {3.7}]decylpropan, nur zu einer mäßigen Produktlinearität für die erhaltenen Ester führt.



Tabelle II  
 Carbonylierung von 1-Octen

Bsp.	Ligand	Säure (mMol)	Lösungsmittel (ml)	hydroxylgruppen- hältige Verbindung (ml)	T (°C)	Anfangsreaktions- geschwindigkeit	Produkt- linearität (%)
3	TPB	2,4,6 MBS (0,5)	Anisol (40)	Methanol (20)	100	70	97
4	TPB	t-BuS (1)	Anisol (40)	Methanol (20)	110	100	97
5	TPB	t-BuS (0,5)	Sulfolan (40)	Methanol (20)	100	70	93
D	TPP	t-BuS (0,5)	Anisol (40)	Methanol (20)	100	120	90
E	TPP	t-BuS (1)	Sulfolan (40)	Methanol (20)	100	60	84
F	DPA3	t-BuS (0,5)	Sulfolan (40)	Methanol (20)	100	90	82

2,4,6 MBS = 2,4,6-Trimethyl-benzolsulfonsäure

**[0041]** Die Experimente wurden in einem 250 ml Autoklaven mit Magnetrührung ausgeführt. Der Autoklav wurde mit 0,25 mMol Palladium(II)acetat, 0,6 mMol Bidentatdiphosphinliganden, wie in Tabelle III angegeben, 1 mMol tert.-Butylsulfonsäure, 10 ml Methyl-3-pentenoat und einer spezifischen Menge einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung und eines Lösungsmittels, wie in Tabelle III angegeben, beladen. Nach dem Spülen wurde der Autoklav mit Kohlenmonoxid auf einen Partialdruck, wie in Tabelle III angegeben ist, unter Druck gesetzt. Darauf folgend wurde der Reaktor verschlossen und der Inhalt wurde auf 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur während 3 Stunden gehalten. Die Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung ist in Tabelle III angeführt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Carbonylierung ist als die mittlere Geschwindigkeit des Kohlenmonoxidverbrauchs über die ersten 30% der Substratumwandlung definiert. Nach dem Abkühlen wurde eine Probe aus dem Inhalt des Reaktors entnommen und mittels GLC analysiert. Das Methyl-3-pentenoat war zu nahezu 100% in Diester umgewandelt worden. Das Diesterprodukt enthielt überwiegend Dimethyladipat und 2-Methyl-dimethylglutarate und eine geringe Menge an 2-Ethyl-di-methylsuccinat. Die Selektivität zum linearen Dimethyladipat ist in Tabelle III angegeben.

**[0042]** Die Beispiele zeigen, daß das beste Ergebnis bei Verwendung von 1,2-Bis[di(tert-butyl)phosphinomethyl]benzol als Ligand und Anisol als Lösungsmittel erhalten wird. Die Vergleichsbeispiele G–K zeigen, daß die Verwendung eines alternativen Liganden, z.B. von 1,3-Bis[di(tert-butyl)phospino]propan oder 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatri-cyclo[3.3.1.1{3.7}]decyl)propan, zu einer nur mäßigen Produktlinearität führt. Bemerkenswerterweise führt die Verwendung eines aprotischen Lösungsmittels, zusätzlich zu einem der alternativen Liganden, zu einer verringerten Produktlinearität, wogegen die Verwendung eines aprotischen Liganden in Kombination mit dem anderen alternativen Liganden zu einer erhöhten Produktlinearität führt.

Tabelle III  
Carbonylierung von Methyl-3-pentenoat

Bsp.	Ligand	Lösungsmittel (ml)	hydroxylgruppen- hältige Verbindung (ml)	CO (bar)	Anfangsreaktions- geschwindigkeit	Produkt- linearität (%)
G	TPP	keines	Methanol (40)	60	20	89
H	TPP	Anisol (40)	Methanol (10)	60	100	94
I	DPA3	Keines	Methanol (40)	20	115	84
J	DPA3	Anisol (40)	Methanol (10)	60	50	70
K	DPA3	Anisol (30)	Methanol (20)	30	250	80
6	TPB	Anisol (40)	Methanol (10)	60	150	96

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Carbonylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die 3 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen, durch Reaktion mit Kohlenmonoxid und einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das  
(a) eine Quelle für Palladiumkationen;

(b) ein Bidentatdiphosphin der Formel I



worin P ein Phosphoratom darstellt;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte organische Gruppen mit einem Gehalt an einem tertiären Kohlenstoffatom darstellen, über welches die Gruppe an das Phosphoratom gebunden ist;  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen bedeuten, die an benachbarte Positionen der Gruppe R gebunden sind; und R eine gegebenenfalls substituierte aromatische Gruppe darstellt;

(c) eine von einer Säure mit einem pKa-Wert von kleiner als 3, wie bei 18°C in einer wäßrigen Lösung bestimmt, abgeleitete Anionenquelle einschließt; welches Verfahren in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels ausgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R eine Phenylgruppe darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin  $R^3$  und  $R^4$  Methylengruppen darstellen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  und  $R^6$  tert.-Butylgruppen darstellen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Anionenquelle von einer Sulfonsäure abgeleitet ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das aprotische Lösungsmittel eine Dielektrizitätskonstante aufweist, die unter einem Wert von 50 bei 298,15 K und 1 bar liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das aprotische Lösungsmittel Anisol ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das aprotische Lösungsmittel ein Estercarbonylierungsprodukt aus einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, Kohlenmonoxid und einem Alkanol ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die hydroxylgruppenhaltige Verbindung ein Alkanol ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die ethylenisch ungesättigte Verbindung eine innere Unsättigung aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen