



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 319

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 67/36
C 07 C 69/12
C 07 C 69/003
B 01 J 23/74

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 07 C/ 226 099
(31) 79-32137

(22) 15.12.80
(32) 21.12.79

(44) 02.06.82
(33) FR

(71) siehe (73)
(72) GAUTHIER-LAFAYE, JEAN;PERRON, ROBERT;FR;
(73) RHÔNE-POULENC INDUSTRIES, PARIS;FR;
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CARBONSÄUREALKYLESTERN

(57)Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-alkylestern, vor allem von Alkylacetaten durch Umsetzung der entsprechenden niederen Homologen, d.h. der Carbonsäureester, deren Alkylgruppe 1 Kohlenstoffatom weniger enthaelt als der angestrebte Ester, mit einem Gasgemisch, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Molverhaeltnis 1 : 5 bis 5 : 1 enthaelt, in Gegenwart von Ruthenium, Kobalt, einem Alkyljodid und einem ionischen Jodid sowie gegebenenfalls einem Alkali- oder Erdalkalisalz. Beispielsweise laeßt man H₂/CO im Molverhaeltnis 2 : 1, bei 215°C unter 230 bis 260 bar auf Methylacetat einwirken, in Gegenwart von Methyljodid, Methytriphosphoniumjodid, Dikobaltoctacarbonyl, Trirutheniumdodecacarbonyl, und erhaelt mit großer Selektivitaet und in guter Ausbeute Aethylacetat.

226099-1-

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-alkylestern.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-alkylestern, vor allem von Alkylacetaten durch Umsetzung der entsprechenden niederen Homologen, d.h. der Carbonsäureester, deren Alkylgruppe 1 Kohlenstoffatom weniger enthält als der angestrebte Ester, mit einem Gasgemisch, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch das Reaktionsschema (1) wiedergegeben werden; dabei bedeutet R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die Phenylgruppe C_6H_5- , oder eine Gruppe $C_6H_5-C_xH_{2x}-$ oder eine Gruppe $C_xH_{2x+1}-C_6H_5-$, wobei x für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht; R' steht für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für eine Gruppe $C_6H_5-C_xH_{2x}-$, wobei x die obige Bedeutung hat; R und R' können die gleiche Bedeutung haben.

R' steht vorzugsweise für die Methylgruppe.

226099

- 2 -

R steht vorzugsweise für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Äthylacetat ausgehend von Methylacetat.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es wurde bereits gezeigt (Journal of the American Chemical Society, 100 : 19, 1978, S. 6238-6239), daß insbesondere Äthylacetat mittels Hydrocarbonylierung von Methylacetat in Anwesenheit von gleichzeitig Ruthenium, einem jodhaltigen Promotor und einem Protondonator hergestellt werden kann, wobei der Protondonator entweder das ursprünglich in die Reaktion eingesetzte oder in situ aus CH_3J entstandene HJ oder eine Carbonsäure ist.

Die Entwicklung dieser Arbeitsweise, deren grundsätzliche Bedeutung nicht bestritten wird, in technischem Maßstab wird jedoch weitgehend durch die geringe Aktivität des vorgesehenen Katalysatorsystems beeinträchtigt.

In jüngster Zeit wurde vorgeschlagen (FR-Anmeldung 78/20 843) die Umsetzung in Gegenwart eines Kobaltsalzes und von Jod durchzuführen. Jedoch erscheint es wegen der notwendigen hohen Drücke, damit das Katalysatorsystem eine brauchbare Aktivität entfaltet, nicht möglich, dieses Verfahren zur technischen Reife weiter zu entwickeln.

Ziel der Erfindung

Aus obiger Analyse ergibt sich deutlich, daß es

wünschenswert ist über ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-alkylestern aus ihren niederen Homologen zu verfügen, das unter niederem Druck und mit einer technisch zufriedenstellenden Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführt werden kann, ohne daß dadurch die Selektivität für den angestrebten Ester beeinträchtigt wird.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, mit dessen Hilfe die gestellten Aufgaben, die häufig einander widersprechen, gelöst werden können.

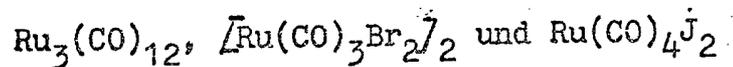
Darlegung des Wesens der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-alkylestern durch Umsetzung der entsprechenden niederen Homologen mit einem Gasgemisch, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von gleichzeitig einer wirksamen Menge Ruthenium und Kobalt im Reaktionsmedium durchführt, wobei das Atomverhältnis Co/Ru unter 1 liegt oder gleich 1 ist, sowie in Anwesenheit mindestens eines Alkyljodids und mindestens eines anorganischen oder organischen ionischen Jodids, dessen Kation ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkalikationen, der Erdalkalikationen oder der quaternären Ammonium- oder quaternären Phosphoniumkationen, wobei die Gesamtmenge der jodhaltigen Promotoren im Reaktionsmedium einem Atomverhältnis J/Ru gleich oder größer 5 entspricht.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Zugabe einer geringen Menge Kobalt zu einem Katalysatorsystem, das Ruthenium enthält, die Aktivität dieses Systems

erheblich verstärkt, selbst in einem Druckbereich, innerhalb dessen Kobalt alleine praktisch keinerlei Aktivität zeigt.

Es zeigt sich somit, daß einer der wesentlichen Bestandteile des Katalysatorsystems nach der Erfindung Ruthenium ist. Die Form, in der Ruthenium eingesetzt wird, ist nicht entscheidend. Es eignen sich besonders gut für das erfindungsgemäße Verfahren Rutheniumcarbonyle wie



und allgemein jede Rutheniumverbindung, die unter den Reaktionsbedingungen in situ Rutheniumcarbonyle bilden^{kann}. Hierzu gehören vor allem metallisches Ruthenium in fein zerteilter Form, Rutheniumtribromid, Rutheniumtrijodid, Rutheniumcarboxylate (carbonsaure Rutheniumsalze), insbesondere Rutheniumacetat sowie Rutheniumacetylacetonat.

Wieviel Ruthenium eingesetzt wird ist nicht kritisch. Der Rutheniumgehalt des Reaktionsmediums, der einen positiven Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, wird in Abhängigkeit von der angestrebten Geschwindigkeit bestimmt.

Allgemein führt eine Menge von 0,5 bis 100 mgAtom Ruthenium je Liter Reaktionsmedium zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Man arbeitet vorzugsweise mit einem Rutheniumgehalt von 1 bis 50 mgAtom/l Ruthenium.

Der zweite wesentliche Bestandteil des Katalysatorsystems ist das Kobalt. Es kann jede beliebige Kobaltquelle eingesetzt werden, die mit dem im Reaktionsmedium vorhandenen Kohlenmonoxid zu Kobaltcarbonylkomplexen führt.

Typische Kobaltquellen sind beispielsweise fein zerteiltes metallisches Kobalt, anorganische Salze wie Kobaltnitrat oder Kobaltcarbonat sowie organische Salze, insbesondere carbonsaure Salze. Auch Kobaltcarbonyle oder Kobalhydrocarbonyle kommen infrage.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Kobaltverbindungen gehören Kobaltformiat, Kobaltacetat, die Kobalthalogenide und insbesondere Kobaltjodid sowie Dikobaltoctacarbonyl.

Ein Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die eingesetzte Menge Kobalt stets einem Atomverhältnis $\text{Co/Ru} \leq 1$ entspricht. Allgemein soll dieses Verhältnis zwischen 0,01 und 1 liegen, vorzugsweise 0,02 bis 0,50 betragen und insbesondere 0,05 bis 0,25.

Erforderlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenfalls, daß im Reaktionsmedium mindestens ein Alkyljodid anwesend ist, das durch die Formel $\text{R}''\text{-J}$ wiedergegeben werden kann, in der R'' die oben für R' gegebene Bedeutung hat und wobei R'' und R' gleich oder verschieden sein können.

Das Alkyljodid kann zu Anfang zugegeben werden; es kann auch in situ unter den Reaktionsbedingungen entstehen, vor allem ausgehend von Jod, Jodwasserstoff, einem Acyljodid ($\text{R}''\text{-CO-J}$), Kobaltjodid und/oder Rutheniumjodid.

Anders gesagt: Es kann ein Teil oder die Gesamtmenge Alkyljodid, das im Reaktionsmedium zur Durchführung des Verfahrens notwendig ist, ausgehend von den oben definierten Vorläuferverbindungen gebildet werden.

Wird darüberhinaus als Jodverbindung eine Kobalt- oder

Rutheniumverbindung eingesetzt, so kann diese als Vorläuferverbindung nicht nur für das Alkyljodid sondern auch als Vorläufer für den bzw. die metallischen Katalysatoren angesehen werden.

Im Rahmen der Erfindung werden niedere Alkyljodide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen/ⁱⁿder Alkylgruppe bevorzugt. Besonders gut geeignet für die Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung sind Methyljodid und Äthyljodid.

Damit das Verfahren zufriedenstellend abläuft, soll die Konzentration an Alkyljodid mindestens 5 mMol/l Reaktionsmedium betragen. Es bringt jedoch keine Vorteile eine Konzentration von 500 mMol/l zu überschreiten; es wird vielmehr dann die Gefahr der Korrosion der Vorrichtung verstärkt, da wie das obige Reaktionsschema (1) zeigt, bei der Umsetzung Wasser entsteht.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren muß weiterhin im Reaktionsmedium mindestens ein ionisches Jodid anorganischer oder organischer Beschaffenheit vorhanden sein, dessen Kation ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkalikationen, Erdalkalikationen sowie quaternären Ammonium- oder Phosphoniumkationen der allgemeinen Formeln I bis III. In der Formel I bedeutet A ein Stickstoff- oder Phosphoratom, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 können gleich oder verschieden sein und stehen jeweils für Wasserstoff oder vorzugsweise organische Reste, deren freie Valenz von einem Kohlenstoffatom ausgeht, wobei zwei beliebige dieser verschiedenen Gruppen gegebenenfalls zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe bilden können.

Im einzelnen bedeuten R_1 , R_2 , R_3 und R_4 lineare oder

verzweigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Aralkylgruppen, beispielsweise Benzyl, oder monocyclische Arylgruppen, die höchstens 16 Kohlenstoffatome aufweisen und die gegebenenfalls durch 1 bis 3 Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können. Zwei der Gruppen R_1 bis R_4 können gegebenenfalls zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe bilden - Alkylen- oder Alkenylengruppe - die 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthält (beispielsweise die Tetramethylen- oder Hexamethylen-Gruppe) sowie gegebenenfalls 1 oder 2 äthylenische Doppelbindungen; die Gruppe kann außerdem 1 bis 3 Alkylsubstituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen.

In der Formel II sind R_5 , R_6 , R_7 und R_8 gleiche oder verschiedene Substituenten, die jeweils für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen; eine der Gruppen R_7 oder R_8 kann darüberhinaus Wasserstoff bedeuten und R_7 und R_8 können gegebenenfalls zusammen eine einzige zweiwertige Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden, beispielsweise die Tetramethylen- oder Hexamethylen-Gruppe; R_6 und R_7 oder R_8 können zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe - Alkylen- oder Alkenylengruppe - bilden, die 4 Kohlenstoffatome enthält sowie gegebenenfalls 1 oder 2 äthylenische Doppelbindungen; das Stickstoffatom ist dann Teil einer heterocyclischen Gruppe und das Kation ist beispielsweise Pyridiniumkation.

In der Formel III haben R_5 und A^+ die gleiche Bedeutung wie oben angegeben; R_9 kann identisch sein mit R_5 und steht für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für die Phenylgruppe; y ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete quaternäre Ammoniumjodide sind folgende Verbindungen:

Tetramethylammoniumjodid,
Triäthylmethylammoniumjodid,
Tributylmethylammoniumjodid,
Trimethyl(n-propyl)ammoniumjodid,
Tetraäthylammoniumjodid,
Tetrabutylammoniumjodid,
Dodecyltrimethylammoniumjodid,
Benzyltrimethylammoniumjodid,
Benzoldimethylpropylammoniumjodid,
Benzoldimethyloctylammoniumjodid,
Dimethyldiphenylammoniumjodid,
Methyltriphenylammoniumjodid,
N,N-Dimethyl-trimethylenammoniumjodid,
N,N-Diäthyl-trimethylenammoniumjodid,
N,N-Dimethyl-tetramethylenammoniumjodid,
N,N-Diäthyl-tetramethylenammoniumjodid,
N-Methylpyridiniumjodid,
N-Äthylpyridiniumjodid,
N-Methylpicoliniumjodid.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Phosphoniumjodide sind:

Tetramethylphosphoniumjodid,
Äthyltrimethylphosphoniumjodid,
Trimethylpentylphosphoniumjodid,
Octyltrimethylphosphoniumjodid,
Dodecyltrimethylphosphoniumjodid,
Trimethylphenylphosphoniumjodid,
Diäthylmethylphosphoniumjodid,
Dicyclohexyldimethylphosphoniumjodid,
Dimethyldiphenylphosphoniumjodid,

Cyclohexyltrimethylphosphoniumjodid,
Triäthylmethylphosphoniumjodid,
Methyl-tri(isopropyl)phosphoniumjodid,
Methyl-tri(n-propyl)phosphoniumjodid,
Methyl-tri(n-butyl)phosphoniumjodid,
Methyl-tris(2-methylpropyl)phosphoniumjodid,
Methyltricyclohexylphosphoniumjodid,
Methyltriphenylphosphoniumjodid,
Methyltribenzylphosphoniumjodid,
Methyl-tris(4-methylphenyl)phosphoniumjodid,
Methyltrixylylphosphoniumjodid,
Diäthylmethylphenylphosphoniumjodid,
Dibenzylmethylphenylphosphoniumjodid,
Äthyltriphenylphosphoniumjodid,
Tetraäthylphosphoniumjodid,
Äthyl-tri(n-propyl)phosphoniumjodid,
Triäthylpentylphosphoniumjodid,
Äthyltriphenylphosphoniumjodid,
n-Butyl-tri(n-propyl)phosphoniumjodid,
Butyltriphenylphosphoniumjodid,
Benzyltriphenylphosphoniumjodid,
(β -Phenyläthyl)dimethylphenylphosphoniumjodid,
Tetraphenylphosphoniumjodid,
Triphenyl(4-methylphenyl)phosphoniumjodid.

Die genaue Beschaffenheit des quaternären Ammonium- oder Phosphoniumkations ist nicht von grundlegender Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren. Die Wahl dieser Verbindungen richtet sich vor allem nach praktischen Erwägungen, wie Löslichkeit im Reaktionsmedium, Verfügbarkeit und bequeme Handhabung.

In dieser Hinsicht eignen sich besonders gut die quaternären Ammonium- oder Phosphoniumjodide entweder der allgemeinen Formel I, in der eine beliebige der

Gruppen R_1 bis R_4 eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, oder der allgemeinen Formeln II oder III, in denen R_5 (oder R_6) ebenfalls eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

Weiterhin werden unter den Ammoniumjodiden diejenigen bevorzugt, deren Kationen der allgemeinen Formel I entsprechen, wenn in dieser alle Gruppen R_1 bis R_4 lineare Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei mindestens 3 dieser Gruppen untereinander identisch sind.

In gleicher Weise werden unter den quaternären Phosphoniumjodiden diejenigen bevorzugt, deren Kationen der allgemeinen Formel I entsprechen, in der eine beliebige der Gruppen R_1 bis R_4 für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und die 3 anderen Gruppen identisch sind und für die Phenylgruppe, die Toluyllgruppe oder die Xylylgruppe stehen.

Die Alkalijodide, insbesondere Lithiumjodid, Kaliumjodid und Natriumjodid stellen eine bevorzugte Klasse der ionischen Jodide im Rahmen der vorliegenden Erfindung dar. Die quaternären Phosphoniumjodide und insbesondere diejenigen, deren Kationen der allgemeinen Formel I entsprechen, in der eine der Gruppen R_1 bis R_4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und die 3 anderen Gruppen untereinander identisch sind und für die Phenylgruppe, Toluyllgruppe oder Xylylgruppe stehen, sind eine weitere Klasse von besonders wirksamen ionischen Jodiden für das erfindungsgemäße Verfahren.

Die Menge des im Reaktionsmedium vorhandenen ionischen

Jodids kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Im allgemeinen wird sie so gewählt, daß das Verhältnis J^-/Ru 1 bis 100 beträgt; vorteilhafter Weise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 2 bis 50.

Entsprechend einem wesentlichen Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht die Gesamtmenge an jodhaltigen Promotoren im Reaktionsmedium einem Atomverhältnis J/Ru von 5 oder darüber. Es ist nicht zweckmäßig den Wert 100 zu überschreiten. Vorteilhafterweise soll die Gesamtmenge an jodhaltigen Promotoren im Reaktionsmedium einem Atomverhältnis J/Ru von 10 bis 50 entsprechen.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Zugabe eines Cokatalysators auf Basis Alkali oder Erdalkali zu dem Reaktionsmedium, das Kobalt und Ruthenium in einem Atomverhältnis Co/Ru von maximal 1 enthält, sowie ein Alkyljodid und ein ionisches Jodid, wie oben definiert, einen deutlichen Einfluß auf die Selektivität für den angestrebten Ester ausübt. Hierzu können anorganische oder organische Verbindungen des Natriums, Kaliums, Lithiums, Cäsiums, Rubidiums, Calciums oder Magnesiums verwendet werden, insbesondere die Oxide Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Alkoholate ($R'''-O^-$) und die carbonsauren Salze ($R'''-CO-O^-$) der vorgenannten Verbindungen, wobei R''' die oben für R gegebene Bedeutung hat und R''' und R gleich oder verschieden sein können. Carbonsaure Salze und insbesondere Acetate sind bequem zu handhaben und können für diesen Zweck empfohlen werden. Besonders gut geeignet sind Lithiumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat und Magnesiumacetat.

Die Verwendung dieses Cokatalysators ist zwar ein

vorteilhafter Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens, jedoch nicht obligatorisch.

Eine Cokatalysator-Menge im Bereich von 1 bis 500 gAtom Alkalimetall oder Erdalkalimetall je gAtom Ruthenium im Reaktionsmedium führt zu zufriedenstellenden Ergebnissen; es können aber auch geringere oder größere Mengen eingesetzt werden. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn das Atomverhältnis von Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Ruthenium im Bereich von 2 bis 250 liegt.

Gute Ergebnisse werden vor allem dann erhalten, wenn zu Beginn Methyljodid, ein Alkalijodid und ein Magnesiumsalz oder aber Methyljodid, ein quaternäres Phosphoniumjodid und ein Lithiumsalz aufgegeben werden.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß wenn man zu Beginn ein Alkyljodid und/oder eine seiner oben definierten Vorläuferverbindungen in solcher Menge einsetzt, daß das Verhältnis $J/Ru \geq 5$ ist, man in der Anfangscharge die Alkalijodide oder Erdalkalijodide durch ein beliebiges der entsprechenden, oben aufgeführten Metallsalze ersetzen kann. Im Rahmen dieser abgewandelten Ausführungsform ist die Menge an aufgegebenen Salzen so beschaffen, daß das Molverhältnis von Alkalimetall oder Erdalkalimetall zu Alkyljodid im Bereich von 0,1 bis 10 liegt. Dieses Verhältnis wird vorteilhafterweise auf einen Wert von 0,25 bis 5 eingestellt. Gute Ergebnisse werden erzielt, wenn zu Beginn gleichzeitig Methyljodid in einer Menge entsprechend einem Verhältnis $CH_3J/Ru \geq 5$ sowie Lithiumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat oder Magnesiumacetat eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in flüssiger Phase ausgeführt. Man kann Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel verwenden, insbesondere eine Carbonsäure der allgemeinen Formel $R'''-COOH$, in der R''' die oben für R gegebene Bedeutung hat, wobei R''' und R gleich oder verschieden sein können und die Carbonsäure nicht unbedingt den carbon-sauren Alkali- oder Erdalkalisalzen entspricht, die vorhin erwähnt wurden. Die Anwesenheit eines derartigen Lösungsmittels stellt jedoch nur eine vorteilhafte Variante des Verfahrens dar.

Bei der gemäß dem Schema (1) ablaufenden Reaktion wird Wasser freigesetzt. Die Anwesenheit von Wasser stört nicht den guten Ablauf des Verfahrens; im Gegenteil, in manchen Fällen begünstigt das anfangs auf-gegebene Wasser die Reaktion. Man kann auch technisch reine Reaktionspartner verwenden, die gegebenenfalls bis zu etwa 10 Gew.-% Wasser enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden das Katalysatorsystem und das Ausgangsmaterial sowie gegebenenfalls Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel in ein druckfestes Reaktionsgefäß aus einem geeigneten Werkstoff unter einer Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-atmosphäre eingebracht. Das Molverhältnis H_2/CO , das durch die stöchiometrischen Bedingungen des eingangs gegebenen Reaktionsschemas gegeben ist, kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegt allgemein im Bereich 1 : 5 bis 5 : 1, vorteilhafterweise im Bereich 1 : 1 bis 3 : 1. Selbstverständlich kann dieses Gasgemisch auch Begleitstoffe enthalten, insbesondere Kohlendioxid, Sauerstoff, Methan und/oder Stickstoff.

Das Reaktionsgefäß wird dann auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Einer Temperatur von allgemein über 150°C wird empfohlen, insbesondere eine Temperatur im Bereich von 175 bis 250°C. Sehr gute Ergebnisse werden im Temperaturbereich von 190 bis 230°C erzielt.

Gearbeitet wird unter Druck. Der Gesamtdruck beträgt allgemein mehr als 50 bar und kann bis zu 600 bar ansteigen. Jedoch werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems gute Ergebnisse auch in einem Druckbereich von 150 bis 350 bar erzielt.

Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Tatsache, daß die in geringer Menge entstandenen flüssigen Nebenprodukte im wesentlichen Stoffe sind, die in das Verfahren rückgeführt werden können.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die erhaltenen Produkte leicht trennen, beispielsweise mittels fraktionierter Destillation des erhaltenen Gemisches. Die Nebenprodukte, vor allem die entstandene Carbon-säure, können in die Umsetzung zurückgeführt werden. Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

AcOEt = Äthylacetat

MeOH = Methanol

Ach = Acetaldehyd
EtOH = Äthanol
AcOH = Essigsäure
V = Anzahl Mole Kohlenmonoxid, die je Sekunde
und je Mol Kobalt, das an der Reaktion
teilnimmt, absorbiert werden.

Beispiel 1

In einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl Z-8 CNDT 17-12 (Norm AFNOR), Inhalt 250 ml, wurden aufgegeben:

80 ml Methylacetat (1002 mMol)
20 ml Essigsäure (350 mMol)
510 mg Methyljodid (3,54 mMol)
4,85 g Methyltriphenylphosphoniumjodid (12 mMol)
36,8 mg Dikobaltoctacarbonyl (0,22 mgAtom Co)
279,2 mg Trirutheniumdodecacarbonyl (1,31 mgAtom Ru)
50 mMol Lithiumacetat.

Der Autoklav wurde verschlossen und mit einem Gasgemisch $H_2/CO = 2 : 1$ (Molverhältnis) ein Druck von 140 bar eingestellt. Die Schüttelvorrichtung wurde eingeschaltet und der Autoklav im Verlauf von etwa 25 Minuten mit Hilfe eines Ringofens auf $215^\circ C$ gebracht. Der Druck im Autoklaven betrug dann 220 bar und wurde durch Nachchargieren des ursprünglichen H_2/CO Gemisches bei 230 bis 260 bar gehalten.

Nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten bei der angegebenen Temperatur wurden die Heizung und die Schüttelvorrichtung abgeschaltet; der Autoklav wurde abgekühlt und entgast. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch analysiert, nach Verdünnen in einem 56/44 Gemisch aus Wasser und 1,2-Dimethoxyäthan und Ansäuern mit 36n Schwefelsäure. Es enthielt

226099

- 16 -

24,25 g Äthylacetat sowie 1,85 g Methanol, 0,45 g Acetaldehyd, 1,95 g Äthanol und 35,45 g Essigsäure.

Die Produktivität der Reaktion bezüglich Äthylacetat betrug somit:

365 g je Stunde und je Liter (g/h x l),
270 g je Stunde und je Gramm Ruthenium (g/h x gRu),
2900 g je Stunde und je Gramm Kobalt (g/h x gCo).

Vergleichsversuche (a) bis (e)

Es wurde eine Reihe von nicht erfindungsgemäßen Vergleichsversuchen gemäß der für Beispiel 1 beschriebenen allgemeinen Arbeitsweise ausgeführt.

Im Vergleichsversuch (a) wurde ohne Dikobaltoctacarbonyl gearbeitet;
im Vergleichsversuch (b) wurde ohne Trirutheniumdodecacarbonyl gearbeitet;
im Vergleichsversuch (c) wurde anstelle von Dikobaltoctacarbonyl eine äquivalente Menge Eisenpentacarbonyl (0,21 mgAtom Eisen) eingesetzt;
im Vergleichsversuch (d) wurde anstelle von Trirutheniumdodecacarbonyl eine äquivalente Menge Eisenpentacarbonyl eingesetzt (1,31 mgAtom Eisen);
im Vergleichsversuch (e) wurde ohne Methyltriphenylphosphoniumjodid gearbeitet; infolgedessen betrug das Verhältnis J/Ru lediglich 2,7.

Die einzelnen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt, ebenso die Bedingungen und die Ergebnisse des Beispiels 1.

Beispiele 2 bis 4

Es wurde analog Beispiel 1 im gleichen Autoklaven gearbeitet und für jeden Versuch vorgelegt:

- 0,215 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl
- 1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Triruthenium-dodecacarbonyl
- 12 mMol Natriumjodid (Beispiele 3 und 4) bzw.
12 mMol Methyltriphenylphosphoniumjodid (Beispiel 2).

Die allgemeinen Arbeitsbedingungen waren folgende:

Molverhältnis $H_2/CO = 2 : 1$

Temperatur $215^{\circ}C$

Gesamtdruck bei der angegebenen Temperatur 260 bar

Versuchsdauer bei der angegebenen Temperatur

1 Stunde 15 Minuten.

Die einzelnen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiele 5 bis 11

In dem oben beschriebenen Autoklaven und gemäß der angegebenen allgemeinen Arbeitsweise wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei der jeweils vorgelegt wurden:

1000 mMol Methylacetat

350 mMol Essigsäure

12 mMol Natriumjodid

1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Triruthenium-dodecacarbonyl

Methyljodid und Dikobaltoctacarbonyl, wenn nicht anders angegeben.

Die gemeinsamen Arbeitsbedingungen lauteten wie folgt:

Molverhältnis H_2/CO 2 : 1

Temperatur $215^{\circ}C$

Gesamtdruck bei der angegebenen Temperatur 260 bar
(wenn nicht anders angegeben).

Die einzelnen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt, in der $Mg(OAc)_2$ für Magnesiumacetat-tetrahydrat steht.

Die in der Tabelle 3 angegebene Menge Wasser schließt nicht das gegebenenfalls mit dem Alkalisalz eingeführte Hydratwasser ein.

Beispiele 12 bis 16

Es wurde wie in den vorangegangenen Beispielen gearbeitet und für jeden Versuch aufgegeben:

0,22 mgAtom Kobalt in Form von Dikobaltoctacarbonyl

Ruthenium als Trirutheniumdodecacarbonyl

3,55 mMol Methyljodid

12 mMol Methyltriphenylphosphoniumjodid

1000 mMol Methylacetat

350 mMol Essigsäure (wenn nicht anders angegeben).

Die gemeinsamen Arbeitsbedingungen lauteten wie folgt:

Molverhältnis H_2/CO 2 : 1

Temperatur $215^{\circ}C$

Gesamtdruck bei der angegebenen Temperatur 260 bar
Versuchsdauer bei der angegebenen Temperatur: im
Prinzip 1 Stunde 15 Minuten.

Die einzelnen Bedingungen sowie die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

In den Tabellen 3 und 4 bezeichnet S das Molverhältnis

(AcOEt) gebildet

x 100

(AcOEt + EtOH + AcOH + AcH) gebildet

Beispiele 17 bis 20

Im gleichen Autoklaven und gemäß der gleichen Arbeitsweise wie vorher wurde eine Reihe von Versuchen, ausgehend von folgender Charge, ausgeführt:

75 ml Methylacetat
20 ml Essigsäure
5 ml Wasser
18 mMol Methyljodid
0,22 mMol Kobaltacetat-tetrahydrat
1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Triruthenium-
dodecacarbonyl

Natriumacetat in unterschiedlicher Menge, angegeben
in der nachfolgenden Tabelle 5.

Die gemeinsamen Arbeitsbedingungen lauteten:

Molverhältnis $H_2/CO = 2 : 1$
Temperatur $215^\circ C$

226099

- 20 -

Gesamtdruck bei der angegebenen Temperatur 260 bar
Versuchsdauer bei der angegebenen Temperatur
40 Minuten.

Die einzelnen Bedingungen sowie die Ergebnisse sind in
der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Der Vergleichsversuch (f) wurde ohne Natriumacetat
ausgeführt.

Beispiele 21 bis 23

Es wurde eine Reihe von Versuchen, ausgehend von
folgender Charge ausgeführt:

75 ml Methylacetat
20 ml Essigsäure
5 ml Wasser
18 mMol Methyljodid
0,22 mMol Kobaltacetat-tetrahydrat
1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Triruthenium-
dodecacarbonyl

Lithiumacetat, dessen Menge in der nachfolgenden
Tabelle 6 angegeben ist.

Die gemeinsamen Arbeitsbedingungen lauteten wie folgt:

Molverhältnis $H_2/CO = 2 : 1$

Temperatur $215^{\circ}C$

Gesamtdruck bei der angegebenen Temperatur 260 bar

Versuchsdauer bei der angegebenen Temperatur

40 Minuten.

Die einzelnen Bedingungen und die erzielten Ergebnisse
sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengefaßt. Der Ver-
gleichsversuch (g) wurde in Abwesenheit von Lithiumacetat
durchgeführt.

Beispiel 24

Es wurde ein Versuch ausgeführt mit einer Charge bestehend aus 77 ml Methylacetat, 20 ml Essigsäure, 3 ml Wasser, 35 mMol Methyljodid, 0,22 mMol Kobaltacetat-hydrat, 1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl und 17 mMol Lithiumacetat. Nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten bei 215°C unter einem durch Nachchargieren eines Gemisches aus H₂ und CO im Molverhältnis 2 : 1 bei 250 bar gehaltenen Gesamtdruck wurden folgende Ergebnisse erzielt:

AcOEt = 7,37 g (Pr = 220 g/h x l)
MeOH = 2,92 g
AcH = 0,90 g
EtOH = 1,79 g
AcOH = 34,5 g.

Beispiel 25

Beispiel 24 wurde wiederholt mit 80 ml Methylacetat und 30 mMol Methyljodid. Erzielt wurden folgende Ergebnisse:

AcOEt = 8,71 g (Pr = 260 g/h x l)
MeOH = 1,88 g
AcH = 0,58 g
EtOH = 1,80 g
AcOH = 33,2 g.

Beispiel 26

Beispiel 25 wurde wiederholt mit 30 mMol Natriumacetat anstelle von Lithiumacetat.

Erzielt wurden folgende Ergebnisse:

AcOEt = 11,7 g (Pr = 350 g/h x 1)
 MeOH = 2,57 g
 AcH = 1,02 g
 EtOH = 1,62 g
 AcOH = 35,6 g.

Beispiel 27

Beispiel 25 wurde wiederholt mit 17 mMol Magnesiumacetat-tetrahydrat anstelle von Lithiumacetat. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

AcOEt = 8,50 g (Pr = 260 g/h x 1)
 MeOH = 1,72 g
 AcH = 1,18 g
 EtOH = 1,05 g
 AcOH = 35,1 g.

Beispiel 28

In der eingangs beschriebenen Art und in dem gleichen Autoklaven wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Molverhältnis 2 : 1 einwirken gelassen auf eine Charge bestehend aus:

80 ml Methylacetat
 20 ml Essigsäure
 3 ml Wasser
 0,22 mMol Kobaltjodid
 1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Trirutheniumdodecacarbonyl
 30 mMol Natriumjodid.

Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten bei 215°C, bei einem Gesamtdruck von 250 bar wurden erhalten:

226099

- 23 -

AcOEt = 6,88 g (Pr = 210 g/h x 1)
MeOH = 2,41 g
AcH = 0,49 g
EtOH = 2,08 g
AcOH = 35,3 g.

Beispiel 29

In dem gleichen Autoklaven und gemäß der allgemein beschriebenen Arbeitsweise wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid*einwirken gelassen auf eine Charge, bestehend aus :

76 ml Methylacetat
20 ml Essigsäure
3 ml Wasser
0,22 mMol Kobaltacetat-tetrahydrat
1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Triruthenium-
dodecacarbonyl
15 mMol Lithiumjodid
15 mMol Methyltriphenylphosphoniumjodid.

Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten bei 215°C, wobei der Gesamtdruck dann 250 bar betrug, wurden nachgewiesen:

AcOEt = 7,79 g (Pr = 230 g/h x 1)
MeOH = 1,79 g
AcH = 2,77 g
EtOH = 1,09 g
AcOH = 39,6 g
CH₃J = 650 mg.

* im Molverhältnis 2 : 1

Beispiel 30

In dem gleichen Autoklaven und gemäß der eingangs beschriebenen Arbeitsweise wurde ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid*einwirken gelassen auf eine Charge, bestehend aus:

- 80 ml Methylacetat
- 20 ml Essigsäure
- 3 ml Wasser
- 0,22 mMol Kobaltacetat-tetrahydrat
- 1,31 mgAtom Ruthenium in Form von Triruthenium-dodecacarbonyl
- 30 mMol Natriumjodid
- 17 mMol Magnesiumacetat-tetrahydrat.

Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten bei 215°C betrug der Gesamtdruck 250 bar; nachgewiesen wurden:

- AcOEt = 8,39 g (Pr = 250 g/h x 1)
- MeOH = 1,99 g
- AcH = 0,99 g
- EtOH = 2,08 g
- AcOH = 37,4 g
- CH₃J = 370 mg.

* im Molverhältnis 2 : 1

Tabelle 1

:Beispiel:	Katalysator	Reaktions- dauer	AcOET (g)	Me OH (g)	AcH (g)	Et OH (g)	Ac OH (g)	V
1	Ru : Co	40 min	24,25	1,85	0,45	1,95	35,45	0,77
a	Ru	1 h 15min	6,30	1,5	-	-	30,70	ND
b	- : Co	1 h 15min	0,9	1,2	2,75	-	29,70	0,11
c	Ru : Fe	1 h 15min	8,60	0,4	-	-	24,10	ND
d	Fe : Co	1 h 15min	0	-	2,45	-	30,35	0,12
e	Ru : Co	1 h 15 min	6,30	0,65	-	0,25	22,80	0,08

Diese Tabelle zeigt deutlich den besonderen Effekt der durch Kombination einer geringen Menge Kobalt mit Ruthenium erzielt wird. Weiterhin zeigt Vergleichsversuch (e) die Bedeutung der im Reaktionsmedium vorhandenen Menge an Jod-haltigen Promotoren.

ND= nicht bestimmbar

Tabelle 2

C H A R G E		AcOEt	V
Bei-	AcOme	CH ₃ J	
spiel	Ac OH	H ₂ O	
	(m.Mol)	(m.Mol)	(g)
2	1253	0	3,54
3	1000	350	"
4	"	350	170
			9,3
			0,37
			18,0
			15,9
			0,27

Tabelle 3

Bei- spiel	H ₂ O :m.Mol	CH ₃ J :m.Mol	Co :mgAt	Cokatalysa- tor Beschaffen- heit	Reaktions- dauer	Ac OEt g	V	S
5*	170	3,66	0,22	Li OAc : 50	2h 20 min	7,75	0,08	63
6	67	**	1,08	Mg(OAc) ₂ : 25	40 min	5,90	0,03	84
7	"	7,04	0,12	"	"	7,95	0,43	72
8	"	7,02	0,22	"	"	10,90	0,35	67
9	"	3,54	"	"	"	14,80	0,41	82
10	170	3,52	"	Li OAc : 5	1h 15 min	20,65	0,30	81
11	"	3,62	0,21	Li OAc : 50	"	17,95	0,32	68

* ausgeführt bei 170°C, bei einem Molverhältnis H₂:CO = 1 unter 230 bar

** ausgeführt mit 474 mMol J₂, 1,08 mgAtom Co in Form von CoJ₂ und unter 160 bar

Tabelle 4

Beispiel	Ru	Cokatalysator	Ac OEt	V	S	
mgAt	mMol	g	g/h x l			
	Beschaffenheit					
12(*)	1,31	Li OAc	21,8	175	0,51	51
13(**)	1,31	"	15,35	155	0,52	44
14(**)	1,31	"	21,35	210	0,5	56
15	1,33	KOAc	18,75	150	0,27	83
16	0,22	Li OAc	5,25	40	0,21	29

* ausgeführt mit 1253 mMol Methylacetat und ohne Zugabe von Essigsäure zur Ausgangscharge

**Versuchsdauer 1 h

T a b e l l e 5

Bel-	Ac ONa	Ac OEt	Me OH	Ac H	Et OH	Ac OH
spiel	m.Mol	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
17	10	4,93	2,56	1,14	1,17	33,9
18	20	9,84	2,39	0,34	1,72	32,5
19	35	8,27	2,03	0,06	1,26	32,7
20	50	5,90	1,58		0,64	30,6
f	0	2,86	2,64		0,60	30,4

Tabelle 6

Bei-	Ac OLi	Ac OEt	Me OH	Ac H	Et OH	Ac OH	Pr
spiel	m. Mol	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	
21	10	5,45	2,51	0,67	1,73	32,7	160
22	25	10,7	2,18	0,57	2,20	37,3	300
23	40	9,26	2,12	0,40	2,08	38,6	280
6	0	2,86	2,64	-	0,60	30,4	57

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-alkylestern durch Umsetzung ihrer niederen Homologen mit einem Gemisch, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß im Reaktionsmedium gleichzeitig vorhanden sind: Ruthenium und Kobalt in einem Atomverhältnis $\text{Co/Ru} \leq 1$, mindestens ein Alkyljodid und mindestens ein anorganisches oder organisches ionisches Jodid, dessen Kation ausgewählt wird aus der Gruppe der Alkalikationen, Erdalkalikationen sowie der quaternären Ammonium- oder Phosphoniumionen, wobei die Gesamtmenge der im Reaktionsmedium vorhandenen jodhaltigen Promotoren einem Atomverhältnis $\text{J/Ru} \geq 5$ entspricht.

2. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß der Carbonsäure-alkylester der allgemeinen Formel $\text{R-CO-OR}'$ entspricht, in der R eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, die Phenylgruppe C_6H_5- oder eine Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_x\text{H}_{2x}-$ oder $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}-\text{C}_6\text{H}_5-$ bedeutet, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, R' für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Koh-

lenstoffatomen oder eine Gruppe $C_6H_5-C_xH_{2x}$ steht, x die obige Bedeutung hat und R und R' gleich oder verschieden sein können.

3. Verfahren nach Punkt 2, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß R' für die Methylgruppe steht.
4. Verfahren nach Punkt 2 oder 3, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß R für eine Alkylgruppe
mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen steht.
5. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß je Liter Reaktionsmedium 0,5 bis
100 mgAtom Ruthenium, vorzugsweise 1 bis 50 mgAtom
Ruthenium vorhanden sind.
6. Verfahren nach Punkt 1 oder 5, g e k e n n -
z e i c h n e t dadurch, daß das Atomverhältnis Co/Ru
0,01 bis 1, vorzugsweise 0,02 bis 0,50 beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Alkyl-
jodid der Formel $R''J$ entspricht, in der R'' die für
R' in Punkt 2 gegebenen Bedeutung entspricht, wobei R''
und R' gleich oder verschieden sein können.
8. Verfahren nach Punkt 7, g e k e n n z e i c h -
n e t dadurch, daß R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen und vorzugsweise die Methylgruppe
ist.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Kation
des ionischen Jodids ein Alkalikation ist.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Kation des ionischen Jodids ein quaternäres Ammonium- oder Phosphoniumkation der allgemeinen Formel I bis III ist, in denen A für ein Stickstoff- oder Phosphoratom steht,

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff oder vorzugsweise für eine organische Gruppe stehen, deren freie Valenz von einem Kohlenstoffatom ausgeht, wobei zwei dieser verschiedenen Substituenten gegebenenfalls zusammen eine einzige zweiwertige Gruppe bilden,

R_5 , R_6 , R_7 und R_8 gleich oder verschieden sind und für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, wobei einer der Substituenten R_7 oder R_8 darüberhinaus für Wasserstoff stehen kann und R_7 und R_8 gegebenenfalls zusammen eine einzige zweiwertige Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die Tetramethylen- oder Hexamethylenengruppe bilden und R_6 und R_7 oder R_8 zusammen eine einzige zweiwertige Alkylen- oder Alkenylengruppe mit 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls ein oder zwei äthylenischen Doppelbindungen bilden, wobei das Stickstoffatom dann Teil eines Heterozyklus ist,

R_9 mit R_5 identisch sein kann und für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für die Phenylgruppe steht und y eine ganze Zahl von 1 bis 10 und vorzugsweise von 1 bis 6 ist.

11. Verfahren nach Punkt 10, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Kation des ionischen Jodids der allgemeinen Formel I entspricht, in der R_1 bis R_4 geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Aralkylgruppen, beispielsweise die Benzylgruppe oder

monocyclische Arylgruppen mit höchstens 16 Kohlenstoffatomen bedeuten, die gegebenenfalls mit 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sind, welche 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, daß zwei der Substituenten R_1 bis R_4 gegebenenfalls zusammen eine einzige zweiwertige Alkylen- oder Alkenylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise die Tetramethylen- oder Hexamethylen-Gruppe bilden, die gegebenenfalls noch 1 oder 2 äthylenische Doppelbindungen enthalten, wobei diese Gruppe außerdem 1 bis 3 Alkylsubstituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen kann.

12. Verfahren nach Punkt 10, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß ein beliebiger der Substituenten R_1 bis R_4 eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

13. Verfahren nach Punkt 10, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß das Kation des ionischen Jodids ein quaternäres Phosphoniumion der allgemeinen Formel I ist, in der ein beliebiger der Substituenten R_1 bis R_4 für eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und die drei anderen Substituenten untereinander gleich sind und die Phenylgruppe, Toluyllgruppe oder Xylyllgruppe bedeuten.

14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß die aufgegebene Menge an ionischem Jodid einem Verhältnis J^-/Ru von 1 bis 100 und vorzugsweise 2 bis 50 entspricht.

15. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß die Gesamtmenge an jodhaltigen Promotoren im Reaktionsmedium einem Atomverhältnis J/Ru von 10 bis 50 entspricht.

16. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß man zusätzlich einen Alkali- oder Eralkali-Cokatalysator zugibt.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet durch, daß man als Cokatalysator Lithiumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat oder Magnesiumacetat einsetzt.
18. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet durch, daß man zu Beginn Methyljodid, ein Alkali-jodid und ein Magnesiumsalz aufgibt.
19. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet durch, daß man zu Beginn Methyljodid, ein quaternäres Phosphoniumjodid und ein Lithiumsalz aufgibt.
20. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet durch, daß man zu Beginn Methyljodid aufgibt, wobei das Molverhältnis $\text{CH}_3\text{J}/\text{Ru} \cong 5$ ist, sowie Lithiumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat oder Magnesiumacetat.
21. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß man in flüssiger Phase arbeitet.
22. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet durch, daß die Temperatur 175 bis 250°C, vorzugsweise 190 bis 230°C beträgt.

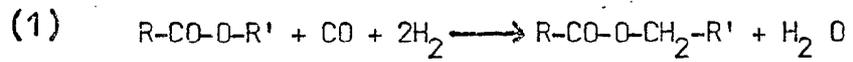
23. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß der Gesamtdruck 50 bis 600 bar, vorzugsweise 150 bis 350 bar beträgt.

24. Verfahren nach einem der vorangegangenen Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis H_2/CO 1 : 5 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 3 : 1 beträgt.

Hierzu 1 Seiten Formeln

226099 -37-

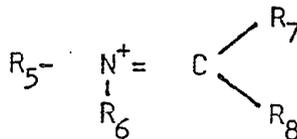
Formelblatt



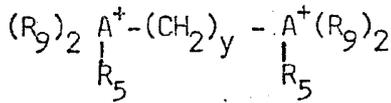
I



II



III



7249