

Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen in einem Strömungsreaktor, 12^{a)}

Thermische Dimerisierung von Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon und Acrylnitril

Jürgen O. Metzger*, Peter Köll

Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie,
Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg, BRD

(Eingangsdatum: 10. Mai 1982)

SUMMARY:

Thermal dimerization of methyl acrylate to dimethyl 2-methyleneglutarate was performed in a high pressure-high temperature flow apparatus at temperatures up to 420 °C and pressures up to 200 bar. The head to head dimer dimethyl 2-methyl-3-methylenesuccinate was observed, too. Methyl vinyl ketone and acrylonitrile are able to dimerize analogously.

Einleitung

Die Kopf-Schwanz-Dimerisierung von Acrylsäureestern zu den interessanten trifunktionellen α -Methylenglutarsäureestern ist lange bekannt. Als erste beschrieben Pechmann und Röhm²⁾ die Dimerisierung in Gegenwart von Natriummethylat, wobei sie in geringer Ausbeute α -Methylenglutarsäureester isolieren konnten. Feit³⁾ untersuchte ausführlich diese anionische Dimerisierung. Die Ausbeuten an Dimeren beliefen sich auf ca. 10% im Falle des Acrylsäuremethylesters. In den letzten Jahren wurde die katalysierte Dimerisierung — auch von Acrylnitril und Methylvinylketon — intensiv bearbeitet vor allem wohl wegen der möglichen industriellen Bedeutung. Hidai und Misono⁴⁾ geben hierzu einen Überblick, wobei auch die Patentliteratur ausführlich zitiert wird. Eingesetzt werden insbesondere Phosphinkatalysatoren in protischen Lösungsmitteln wie Triphenylphosphin in *tert*-Butanol^{5–7)}. Auch binäre Katalysatorsysteme aus Metallhalogeniden und tertiären Amin⁸⁾ und aus Übergangsmetallacetylacetonaten und Isocyaniden wurden eingesetzt⁹⁾. Die Ausbeuten können dabei 80% an α -Methylenglutarsäureestern erreichen neben Trimeren und höheren Oligomeren. Weiterhin wird auch eine Schwanz-Schwanz-Dimerisierung beobachtet.

Über die thermische Dimerisierung von Acrylsäureestern ist wenig bekannt. Danusso¹⁰⁾ isolierte bei Versuchen zur thermischen Polymerisation von Acrylsäuremethylester bei Temperaturen zwischen 300 und 450 °C α -Methylenglutarsäuredimethylester ohne Angabe von Ausbeuten.

Bei unseren Arbeiten zur thermischen Addition von Acrylsäuremethylester an Alkane¹¹⁾ konnten wir im Reaktionsgemisch Produkte nachweisen, die auf die inter-

^{a)} 11. Mitteilung: cf. 1).

mediäre Bildung von α -Methylglutarestern hinwies. Dies veranlaßte uns, systematisch die thermische Dimerisierung zu untersuchen.

Neben der Kopf-Schwanz-Dimerisierung interessierte uns, ob weitere Dimerisierungsmöglichkeiten des Acrylestern wie Diels-Alder-Reaktion zu Dihydropyranderivaten, $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zu Cyclobutanderivaten, Kopf-Kopf-Dimerisierung zu Derivaten der Bernsteinsäure und Schwanz-Schwanz-Dimerisierung zu Adipinsäurederivaten thermisch initiiert möglich sind.

Im Falle des Acrylnitrils ist die thermische Dimerisierung zu 1,2-Dicyanocyclobutan gut untersucht^{12,13}, während über die thermische Dimerisierung zu α -Methylglutarodinitril unseres Wissens nicht berichtet wurde. Ähnlich ist es im Falle des Methylvinylketons, dessen Diels-Alder-Dimeres lange bekannt ist¹⁴.

Experimenteller Teil

1. Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparat. Diese Apparat wurde früher beschrieben¹⁵. Für die Dimerisierungsversuche wurde als eigentlicher Reaktor eine Edelstahlkapillare (äußerer Durchmesser 1,6 mm, innerer Durchmesser 0,7 mm) eingesetzt. In speziellen Fällen wurde auch eine Fused-Silica-Kapillare (Hewlett-Packard, innerer Durchmesser 0,2 mm) als Reaktor benutzt.

2. Acrylsäuremethylester (Merck), Acrylnitril (Merck), Methylvinylketon (Ega) und Benzol (reinst, Merck) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3. Durchführung der Versuche. Das Monomere wurde in Benzol gelöst. Decan wurde als innerer Standard zugesetzt. Zunächst wurde reines Benzol durch den Reaktor gepumpt und die Reaktionsparameter (Druck, Temperatur, Verweilzeit) eingestellt. Darauf wurde die Eduktlösung durch den Reaktor gepumpt. Nach dem Durchsatz von 4–5 Reaktorvolumina wurde eine Probe zur Analyse genommen. Entsprechend wurde bei jeder Änderung der Reaktionsparameter verfahren.

Die Proben wurden qualitativ mittels GC-MS (MAT 111) und quantitativ mittels Kapillargaschromatographie (On-column-Injektion; Carlo-Erba Fractovap 4160 mit Integrator Spectra Physics 4100) mit innerem Standard analysiert. Es wurde kein Versuch gemacht, die höheren Oligomeren ($n > 2$) zu bestimmen. Ebenso wenig wurde das Monomere in den Reaktionsgemischen bestimmt.

Präparative Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 2450. NMR-Messungen: Bruker WP 80.

Synthese von α -Methylglutarsäuredimethylester (1a): 86,1 g Acrylsäuremethylester (1 mol), gelöst in 1000 ml Benzol, wurden bei 400 °C, 200 bar und einer Verweilzeit von 5 min innerhalb von 6 Stunden durch den Reaktor (Reaktorlänge 40 m) gepumpt. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer eingengt (73,5 g Rückstand). Der Rückstand wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Die folgenden Produkte wurden erhalten: a) α -Methylglutarsäuredimethylester 25 g (29% bezogen auf eingesetzten Acrylester); Sdp. 102–104 °C/17 mbar. (Lit.³): 97–100 °C/13 mbar). Das NMR-Spektrum ist identisch mit authentischer Substanz und Literaturdaten³. b) 1-Hexen-2,4,6-tricarbonsäuretrimethylester (Trimeres 1b) 13,7 g (17%); Sdp. 134–138 °C/0,2 mbar. Das NMR-Spektrum ist identisch mit Literaturdaten¹⁶. Daneben wurden 13 g einer Mischfraktion aus Dimerem und Trimeren erhalten. Rückstand 13 g.

Isolierung von 2-Methyl-3-methylenbernsteinsäuredimethylester (3): 17,2 g Acrylsäuremethylester (0,2 mol), gelöst in 100 ml Benzol, wurden bei 360 °C, 200 bar und 5 min Verweilzeit durch den Reaktor gepumpt. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und schließlich destilliert. 2,4 g an dimeren Acrylestern (Sdp. 105–107 °C/20 mbar) wurden aufgefangen. Nach GC-Analyse enthielt diese Fraktion 5% 3 neben 1. Die Trennung wurde präparativ-gaschromatographisch (2 m Säulenlänge, 10% SE-30 auf Chromosorb P AW-DMCS, 60–80 mesh) durchgeführt. ¹H NMR (CDCl₃): δ = 6,33 (s; HC=C), 5,71 (s; HC=C), 3,77 (s;

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}$), 3,68 (s; $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$), 1,99 (q; $\text{CH}-\text{C}$), 1,38 (d; $\text{C}-\text{CH}_3$; $J = 7,9$ Hz). Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 3 : 3 : 1 : 3. MS (70 eV): m/e 172 (M^+ ; 2,5), 157 (59), 141 (26), 140 (21), 129 (13), 113 (75), 100 (16), 81 (40), 59 (100). In Klammern sind die relativen Intensitäten angegeben.

Synthese von 3-Methylen-2,6-heptandion (4a): 140 g Methylvinylketon (2 mol) in 1000 ml Benzol wurden bei 380 °C, 200 bar und einer Verweilzeit von 5 min durch den Reaktor gepumpt und wie oben aufgearbeitet. Rohprodukt 115 g. Fraktionierung ergab: a) 15,8 g (12%) 4a; Sdp. 107–108/20 mbar (Lit.⁶); Sdp. 91–92 °C/7 mbar). Das NMR-Spektrum ist identisch mit Literatur⁶. b) 27 g (19%); Sdp. 141–155 °C/0,2 mbar. Diese Fraktion enthält laut GC-MS und NMR hauptsächlich Trimere, die nicht eindeutig identifiziert wurden. c) 51 g Rückstand.

Synthese von α -Methylglutarodinitril (5a): 10,6 g Acrylnitril (0,2 mol) in 100 ml Benzol wurden wie oben umgesetzt. Reaktionsbedingungen: 400 °C, 200 bar, 3,8 min Verweilzeit. Rohprodukt: 9,6 g. Fraktionierung ergab: a) 2,9 g (29%) 5a, Sdp. 130–132 °C/18 mbar (Lit.⁶); Sdp. 109–110 °C/4 mbar). NMR-Spektrum ist identisch mit Literatur⁸. b) 4,7 g Rückstand bestehend aus höheren Oligomeren.

Ergebnisse und Diskussion

Acrylsäuremethylester, Methylvinylketon und Acrylnitril lassen sich thermisch im Sinne einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung oligomerisieren. Durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter läßt sich die Reaktion so führen, daß die Dimeren als Hauptprodukt gebildet werden und in präparativem Maßstab leicht gewonnen werden können. Abb. 1a zeigt den Einfluß der Temperatur auf die thermische Oligomerisierung von

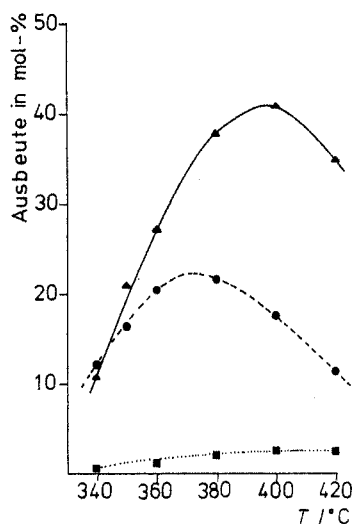


Abb. 1a

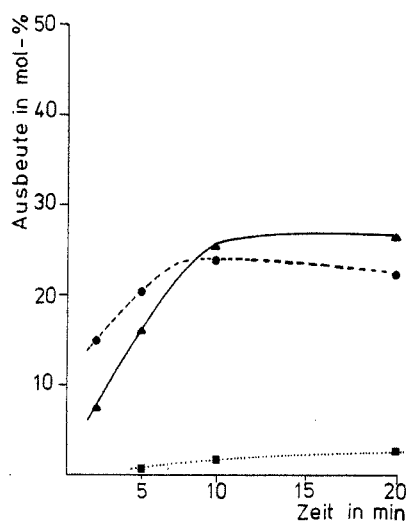
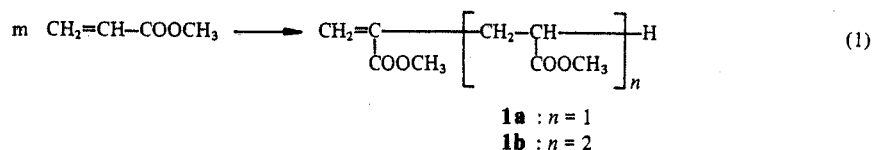


Abb. 1b

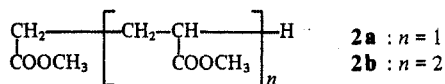
Abb. 1. Dimerisierung von Acrylsäuremethylester. a) Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute an Dimerem (1a) (▲), Trimerem (1b) (●) und 2-Methyl-3-methylenbernsteinsäuredimethylester (3) (■). Reaktionsbedingungen: 1 mol Acrylsäuremethylester in 1 l Benzol; Verweilzeit 5 min; Druck 200 bar. b) Einfluß der Verweilzeit auf die Ausbeute. Reaktionsbedingungen: 2 mol/l Acrylsäuremethylester in Benzol; Temperatur 350 °C; Druck 200 bar

Acrylsäuremethylester im Temperaturbereich von 340–420 °C. Bei tiefen Temperaturen < 350 °C überwiegt das Trimere **1b** im Produktgemisch gegenüber dem Dimeren **1a**.



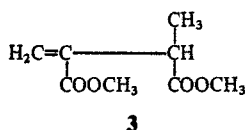
Steigende Temperatur begünstigt stark die Bildung des Dimeren gegenüber höheren Oligomeren bis zu einem Maximum bei ca. 400 °C. Oberhalb dieser Temperatur geht die Ausbeute an **1** stark zurück. Bei 450 °C sind nur noch geringe Mengen gaschromatographisch nachzuweisen.

Den zeitlichen Verlauf der thermischen Oligomerisierung bei 350 °C zeigt Abb. 1 b. Bei kurzen Reaktionszeiten < 10 min überwiegt das Trimere. Bei längeren Reaktionszeiten werden höhere Oligomere offensichtlich wieder abgebaut und Dimeres entsteht als Hauptprodukt. Die Depolymerisation verläuft jedoch nicht einheitlich im Sinne einer Rückreaktion von Gl. (1). Mit steigender Temperatur bzw. längeren Reaktionszeiten werden steigende Mengen an Glutarsäuredimethylester (**2a**) und 4-Methoxycarbonylpimelinsäuredimethylester (**2b**)



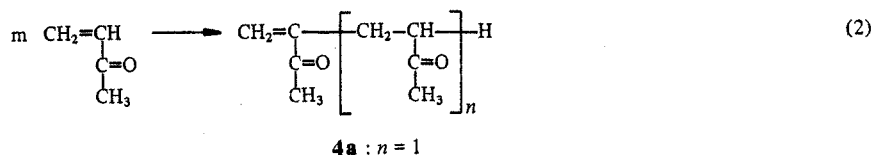
beobachtet (5% bzw. 8% bei 420 °C bezogen auf eingesetzten Acrylester). Auch Danusso¹⁰ konnte bei hohen Temperaturen Glutarsäuredimethylester nachweisen. Neben der Rückreaktion nach Gl. (1) muß also eine weitere C—C-Bindungsspaltung ablaufen. Diese Reaktion wird von uns gegenwärtig untersucht.

Uns interessierte insbesondere, ob gegebenenfalls weitere Dimere gebildet werden. Wir konnten mittels GC-MS ein weiteres Dimeres in geringer Menge nachweisen. Nach Isolierung durch präparative Gaschromatographie konnten wir eindeutig zeigen, daß es sich um das Kopf-Kopf-Dimere **3** handelt. Der Anteil an **3** nimmt mit steigender Temperatur relativ zu **1** zu (Abb. 1 a).



Weitere Dimere des Acrylsäuremethylesters insbesondere Cyclobutanderivate konnten nicht beobachtet werden.

Methylvinylketon kann ganz entsprechend zu 3-Methylen-2,6-heptandion (**4a**) dimerisiert werden Gl. (2). Daneben entstehen auch Trimere und höhere Oligomere.



Allerdings verläuft die Reaktion nicht so übersichtlich wie im Fall des Acrylesters. Es entstehen eine Reihe bisher nicht identifizierter Nebenprodukte. Interessant ist aber, daß die thermische Oligomerisierung nach Gl. (2) mit der thermischen Dimerisierung im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion konkurrieren muß¹⁴⁾. Das Diels-Alder-Produkt 2-Acetyl-6-methyl-2,3-dihydropyran wird auch bei tiefen Temperaturen gebildet. Mit steigender Temperatur bzw. längeren Reaktionszeiten wird es jedoch durch Retro-Diels-Alder Reaktion abgebaut (Abb. 2).

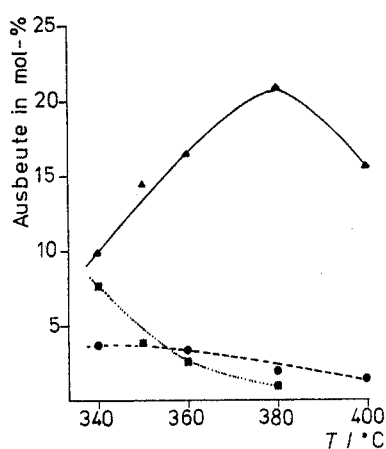


Abb. 2a

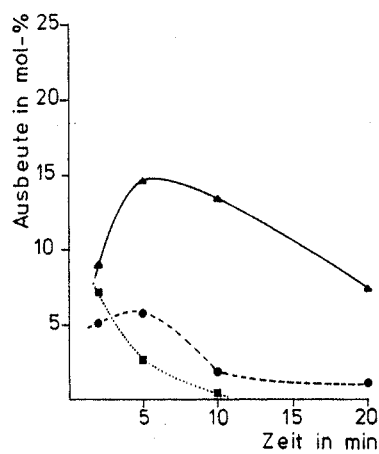


Abb. 2b

Abb. 2. Dimerisierung von Methylvinylketon: a) Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute an 3-Methylen-2,6-heptandion (**4a**) (▲), Trimerem (**4b**) (●) und Diels-Alder-Addukt (■). Reaktionsbedingungen: 1 mol Methylvinylketon in 1 l Benzol; Verweilzeit 5 min; Druck 200 bar. b) Einfluß der Verweilzeit auf die Ausbeute. Reaktionsbedingungen: 2 mol Methylvinylketon in 1 l Benzol; Temperatur 350°C; Druck 200 bar

Auch Acrylnitril kann thermisch oligomerisieren, wobei die Reaktion im Strömungsreaktor so geführt werden kann, daß als Hauptprodukt α -Methylglutarodinitril (**5**) gebildet wird. Daneben entstehen auch in diesem Fall das Trimere (**5b**) und Oligomere (Abb. 3).

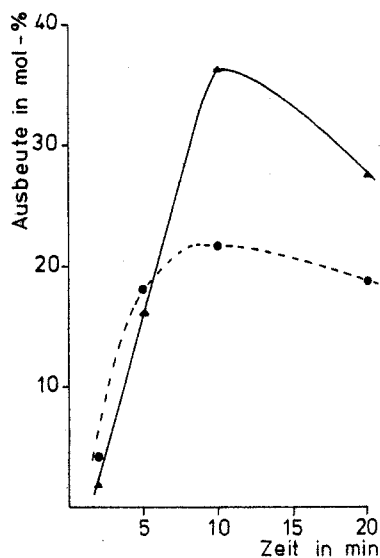
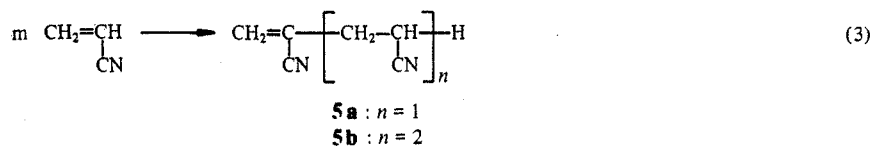
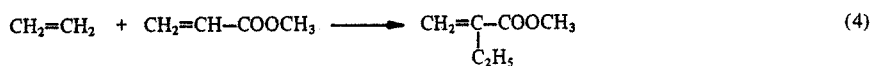


Abb. 3. Dimerisierung von Acrylnitril. Einfluß der Verweilzeit auf die Ausbeute an α -Methylglutarodinitril (**5a**) (\blacktriangle) und an Trimerem (**5b**) (\bullet). Reaktionsbedingungen: 2 mol Acrylnitril in 1 l Benzol; Temperatur 400 °C; Druck 200 bar

Es ist lange bekannt, daß Acrylnitril thermisch bei ca. 250 °C und mehreren Stunden Reaktionszeit in 5–10% Ausbeute zu 1,2-Dicyanocyclobutan dimerisiert^{12,13}. Oberhalb von 300 °C soll im Autoklaven Zersetzung unter Verkohlungen auftreten¹². Im Strömungsreaktor kann bei kurzer Verweilzeit und sehr viel höheren Temperaturen gearbeitet werden. Damit kann eine thermische Zersetzung weitgehend verhindert und gleichzeitig soviel thermische Energie zugeführt werden, daß bei Reaktionen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie, diejenige mit der höheren Aktivierungsenergie möglich wird. Im Falle des Acrylnitril wird das 1,2-Dicyanocyclobutan bei 400 °C neben **5** nur in geringsten Mengen beobachtet.

Alkylsubstituierte Acrylverbindungen wie Methacrylsäureester oder Crotonsäureester können in der hier beschriebenen Weise nicht dimerisieren. In diesen Fällen dominiert als thermisch Dimerisierungsreaktion die En-Reaktion¹⁷. Gemischte Dimerisierungen z. B. von Acrylnitril und Acrylsäuremethylester sind nach Vorversuchen möglich. Allerdings gibt es kein eindeutiges Hauptprodukt. Eine Ausnahme scheint das System Acrylsäuremethylester/Ethylen darzustellen. In diesem System wird nach unseren Vorversuchen α -Ethylacrylsäuremethylester als Hauptprodukt gebildet, Gl. (4).



Zum Mechanismus der beschriebenen Reaktionen können wir noch keine Aussagen machen. Übergangsmetallkatalyse kann jedoch ausgeschlossen werden, da wir in einer Fused-Silica Kapillare dasselbe Produktspektrum erhalten wie in der normalerweise verwendeten Edstahlkapillare.

Von Bedeutung für die Reaktionsführung im HP-HT-Reaktor ist die Tatsache, daß das Lösungsmittel Benzol sich im überkritischen Zustand befindet. Durch den angewandten hohen Druck besitzt es gute Lösungseigenschaften auch für höhere Oligomere, so daß in der Reaktionszone von einer homogenen überkritischen Lösung ausgegangen werden kann. Nach Verlassen des Reaktors und Abkühlung im Wärmetauscher ist die Lösung nicht mehr notwendig homogen. Oligomere können ausfallen. Benzol wurde als Lösungsmittel verwendet, da es nach unseren Erfahrungen das einzige ist, das unter den Reaktionsbedingungen weitestgehend inert gegenüber Acrylverbindungen ist. Alkane und Alkylaromaten addieren glatt an Acrylverbindungen¹¹⁾.

Herrn *F. Bangert* und Herrn *D. Neemeyer* danken wir für die sorgfältige Durchführung der Experimente.

- ¹⁾ P. Köll, E. Steinweg, B. Meyer, J. O. Metzger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1063
- ²⁾ H. v. Pechmann, O. Röhm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 427 (1901)
- ³⁾ B. A. Feit, *Eur. Polym. J.* **3**, 523 (1967)
- ⁴⁾ M. Hidai, A. Misono, *Aspects Homogeneous Catal.* **2**, 159 (1974)
- ⁵⁾ M. M. Baizer, J. D. Anderson, *J. Org. Chem.* **30**, 1357 (1965)
- ⁶⁾ J. D. McClure, *J. Org. Chem.* **35**, 3045 (1970)
- ⁷⁾ D. Kiessling, K. P. Knackmuss, H. Schicht, W. Winn, *J. Prakt. Chem.* **315**, 577 (1973)
- ⁸⁾ Y. Watanabe, M. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46**, 883 (1973)
- ⁹⁾ T. Saegusa, Y. Ito, Sh. Tomita, H. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **35**, 670 (1970)
- ¹⁰⁾ F. Danusso, D. Sianesi, R. Sciaky, *Chim. Ind. (Milano)* **38**, 293 (1956)
- ¹¹⁾ J. O. Metzger, J. Hartmanns, P. Köll, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1891 (1981)
- ¹²⁾ E. C. Coyner, W. S. Hillmann, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 324 (1949)
- ¹³⁾ W. von E. Doering, C. A. Guyton, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3229 (1978)
- ¹⁴⁾ K. Alder, H. Offermann, E. Rüdén, *Chem. Ber.* **74**, 905 (1941)
- ¹⁵⁾ P. Köll, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **90**, 802 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 754 (1978)
- ¹⁶⁾ B. A. Feit, S. Sasson, *Eur. Polym. J.* **7**, 1435 (1971)
- ¹⁷⁾ C. J. Albigsetti, D. C. England, M. J. Hogsed, R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 472 (1956)