

申請日期	87. 9. 9
案 號	87114963
類 別	B01J 3/26, C07C 253/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	包括至少一種基於亞膦酸配體之鎳(0)錯合物及腈之製備
	英 文	A CATALYST COMPRISING AT LEAST ONE NICKEL(0) COMPLEX BASED ON A PHOSPHONITE LIGAND, AND THE PREPARATION OF NITRILES
二、發明 人	姓 名	1. 傑克柏 費契爾 2. 渥夫根 史傑爾
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國克奇多夫市布魯曼街19號 2. 德國李柏格荷夫市可斯街34B號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國萊恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

德國

1997年9月12日

19740180.5

☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種包括鎳(0)錯合物之觸媒，該錯合物包括至少一種單-、二-或多配位基亞膦酸配體，其中亞膦酸基之磷及其中一個氧原子是5-至8-元雜環的一部份，並關於在該型式觸媒的存在下以催化加氫氰化作用製備單烯烴C₅-單腈之方法。

全世界對當成工業上製備聚醯胺的重要起始物之 α,ω -伸烷基二胺有廣大的需求。 α,ω -伸烷基二胺，如六甲叉二胺幾乎限於以對應的二腈之氫化作用獲得。因此，幾乎所有製備六甲叉二胺之工業路徑基本上是變化自己二腈之製備作用，全世界每年約生產一百萬噸。

K. Weissmerl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 第四版, VCH Weinheim, 第226頁說明四種原則上不同的己二腈製備路徑：

1. 己二酸與氫在液相或氣相中的還原胺化作用，具有二醯胺之中間物形成作用；
2. 1,3-丁二烯經由中間物1,4-二氯丁烯之間接加氫氰化作用；
3. 丙烯腈在電化學法中的加氫二聚作用；及
4. 1,3-丁二烯與氰化氫之直接加氫氰化作用。

在上述的方法中，在第一步的單加成作用會生成戊烯腈異構混合物，在第二步將其主要異構化成3-及4-戊烯腈。接著在第三步以氰化氫對4-戊烯腈之抗-Markownikoff加成作用形成己二腈。該反應發生在大氣壓下以30-150°C為溫度範圍的溶劑液相中，如四氫呋喃。該方法使用的觸媒

五、發明說明(2)

是具有膦或亞磷酸配體及金屬鹽促進劑之鎳錯合物。上述的回顧未說明整合至雜環中以安定鎳之亞膦酸配體。

在第一冊，VCH Weinheim，第465頁之"應用具有有機金屬化合物之均勻性觸媒"提供以氰化氫的非均勻及均勻的催化作用加成至烯烴上的一般說明。在這些實例中使用的觸媒特別是以鎳及鈹之膦、亞磷酸及亞膦酸錯合物為主。主要係利用鎳(0)亞膦酸觸媒在以路易士酸當成促進劑的存在下或不存在下以丁二烯之加氫氰化作用製備乙二腈。通常可將反應分成三個步驟：1.以1,3-丁二烯之加氫氰化作用合成單腈；2.異構化作用；3.二腈之合成作用。在單加成物的形成作用中，將獲得異構物混合物及包含3-戊烯腈及2-甲基-3-丁烯腈。

1,3-丁二烯加氫氰化作用常見的觸媒特別是已提及的鎳(0)-膦觸媒。

C. A. Tolman 等人在 *Organometallics* 3 (1984 年) 33 et seq. 中說明在鎳(0)亞膦酸錯合物的存在下烯烴的催化加氫氰化作用，路易士酸在氰化氫加成作用的影響特別值得注意。

Advances in Catalysis，第33冊，1985年，Academic Press Inc.，第1頁 et seq. 提供以均勻的鎳催化作用使烯烴加氫氰化之回顧式說明。利用的觸媒是具有膦及亞磷酸配體之鎳(0)錯合物。

J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991 年) 1292 說明以對掌性芳基二亞磷酸當成加氫氰化觸媒之配體。以兩個氧原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

子將這些配體中的亞磷酸基連結至2,2'-二萘基單元的3-及3'-位置上，因此形成7-元雜環。也有可能以2,2'-二萘基單元連結其中兩個這些雜環，以提供二配位基螯合配體。

J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991年) 803 et seq. 說明與其類似的鎳(0)及鉑(0)之螯合二亞磷酸錯合物，但是，利用二萘基單元取代2,2'-二萘基單元。

WO 95/28228 說明使可能另外具有未共軛腈基或未共軛或共軛酯基之脂肪族單烯烴加氫氰化之方法。在本實例中使用的鎳(0)觸媒同樣包含二配位基亞磷酸配體，其中亞磷酸基是以芳基熔融雜環的一部份。

WO 95/29153 說明利用基於零價鎳及單配位基亞磷酸配體之觸媒使單烯烴加氫氰化之方法。在這些配體中的亞磷酸基依次與其中其兩個氧原子在一起，並且是以芳基熔融雜環的一部份。亞磷酸基的第三個氧原子承載也可能具有進一步取代物之以特-丁基取代之苯基。

WO 96/11182 說明使脂肪族單乙烯化不飽和化合物加氫氰化之方法，其中乙烯雙鍵未與另一個不飽和基共軛或其中乙烯雙鍵與酯基共軛。在本實例中，在以路易斯酸為促進劑的存在下利用基於多配位基亞磷酸配體之鎳(0)觸媒。在這些多配位基配體中的亞磷酸基依次是以芳基熔融雜環的取代物，並可能以芳基熔融基架橋。

WO 96/22968 說明使二烯烴化合物加氫氰化之方法及以無環的脂肪族二烯烴與氰化氫源反應，使生成的未共軛2-烷基-3-單烯腈異構化的方法。該反應發生在液相中。所利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

用的加氫氰化觸媒與 WO 96/11182 中說明的觸媒類似。

美國專利申請案第 5,512,695 號具有對應於 WO 95/28228 之揭示內容。

除了先前說明基於單-、二-及多配位基亞磷酸配體之加氫氰化觸媒之外，也已知基於次膦酸配體之觸媒。J. Am. Chem. Soc. 116 (1994 年) 9869 et seq. 及美國專利申請案第 5,484,902 號說明供芳族乙烯基化合物對應選擇性加氫氰化之觸媒，其係基於對掌性不消旋的二配位其螯合次膦酸配體。在該實施例中使用的配體是以苯基 2,3-雙-0-(3,5-雙(三氟甲基)苯基)膦基-4,6-0-吡喃基- β -D-吡喃葡萄糖苷較佳。

美國專利申請案第 5,523,453 號說明在以路易士酸為促進劑及鎳(0)觸媒的存在下使可能另外具有氰基之單烯烴加氫氰化之方法。這些觸媒具有基於螯合次膦磷酸之配體，其中兩個以芳基取代之次膦酸基經由其氧原子及以芳基熔融之伸烷基橋連結在一起。

沒有任何一個上述文獻說明基於亞膦酸配體之觸媒的加氫氰化作用，在此亞膦酸基是 5-至 8-元雜環的部份。

美國專利申請案第 3,766,237 號說明在鎳觸媒的存在下使可能具有其它官能基(其腓)之乙烯化不飽和化合物加氫氰化之方法。這些鎳觸媒具有四個化學式 M (X, Y, Z) 配體，在此 X, Y, Z 彼此可以單獨是 R 基或 OR 基，並且 R 係選自具有至多 18 個碳原子之烷基及芳基。但是，在本文只明確提到膦及亞膦酸，並在加氫氰化作用的實例中使用。另一方面，未揭示使用亞膦酸的可能性，其中亞膦

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

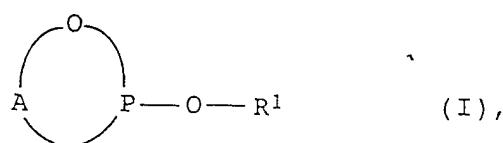
五、發明說明(5)

酸基是雜環的部份，當成鎳(0)加氫氰化作用之配體。

本發明的目的係提供基於零價鎳之新穎觸媒，其在含有1,3-丁二烯之烴混合物之加氫氰化作用中及供製備己二腈的第一與第二步的氰化氫加成作用中展現好的選擇性和好的觸媒活性。

吾等已發現以基於含有至少一個單-、二-或多配位基亞膦酸配體之鎳(0)錯合物之觸媒可達成本目的，在此亞膦酸基是5-至8-元雜環的部份。

因此，本發明係關於一種含有鎳(0)錯合物之觸媒，該錯合物具有至少一個化學式I的單-、二-或多配位基亞膦酸配體



在此

A 是與亞膦酸基部份鍵結在一起的5-至8-元雜環，其可以另外以一次、兩次或三次熔融成環烷基、芳基及/或雜芳基，在此熔融基可以在每一個實例中具有一個、兩個或三個選自烷基、烷氧基、鹵素、硝基、氰基或羧基之取代基，

R¹ 是烷基、芳基或雜芳基，每一個可以具有一個、二個或三個以下的取代基：烷基、環烷基、芳基、烷氧基、環烷氧基、鹼基、芳氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、氰基

五、發明說明(6)

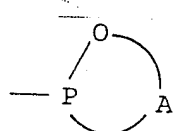
、羧基或 NE^1E^2 ，其中 E^1 及 E^2 可以一樣或不一樣，並且是烷基、環烷基或芳基，或 R^1 是化學式 II 之基



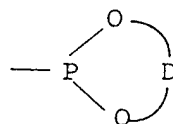
在此

X 是 C_3-C_6 伸烷基橋，其可以具有一個、二個或三個雙鍵及/或與芳基及/或雜芳基經一次、二次或三次熔融，在此芳基或雜芳基可以具有一個、二個或三個以下的取代基：烷基、環烷基、芳基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、氰基、羧基或 NE^1E^2 ，其中 E^1 及 E^2 具有上述的定義，

Y 是化學式 III.1 或 III.2 之基



(III.1)



(III.2)

在此

D 可以具有先前為 A 說明的定義，

或鹽類與其混合物。

烷基術語包括以本發明為目的之直鏈或支化烷基。這些是以直鏈及支化 C_1-C_8 -烷基較佳，以 C_1-C_6 -烷基更佳，並以 C_1-C_4 -烷基特別佳。烷基實例特別是甲基、乙基、丙基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

、異丙基、正丁基、2-丁基、第二丁基、特丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、辛基。

環烷基是以 C_5 - C_7 -環烷基較佳，如環戊基、環己基或環庚基。

如果環烷基被取代，則其以具有 1、2、3、4 或 5 個選自烷基、烷氧基或鹵素之取代物較佳，特別是 1、2 或 3 個取代物。

芳基是以苯基、甲苯基、二甲苯基、茚基、萘基、蒽基、菲基、丁省基較佳，特別是苯基或萘基。

經取代之芳基以具有 1、2、3、4 或 5 個選自烷基、烷氧基或鹵素之取代物較佳，特別是 1、2 或 3 個取代物。

雜芳基是以吡啶基、~~奎~~喹啉基、吡嗪基、噻吩基、噁啉基或吡嗪基較佳。

經取之雜芳基以具有 1、2 或 3 個選自烷基、烷氧基或鹵素之取代物較佳。

以上對烷基環烷基及芳基的說明相對適用於烷氧基、環烷氧基及芳烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

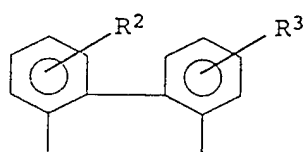
NE¹E²基是以N,N-二甲基、N,N-二乙基、N,N-二丙基、N,N-二異丙基、N,N-二正丁基、N,N-二特丁基、N,N-二環己基或N,N-二苯基。

鹵素是氟、氯、溴及碘，以氟、氯及溴較佳。

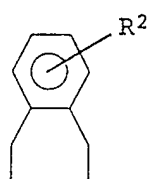
在本發明較佳的具體實施例中，觸媒包括至少一個化學式 I 之亞膦酸配體，在此 A 與亞膦酸基部份鍵結在一起，5-或 6-雜環可以一次或兩次與芳基及/或雜芳基熔融，在此熔融基可以具有一個、二個或三個上述的取代基。

因此，A 是例如 2,2'-聯苯撐基、2,2'-聯萘撐基或 2,3-二甲苯撐基，其可以具有 1、2 或 3 個選自烷基、烷氧基或鹵素之取代基。在本實例中，烷基是以 C₁-C₄-烷基較佳，特別是特丁基。烷氧基是以 C₁-C₄-烷氧基較佳，特別是甲氧基。鹵素特別是氟、氯或溴。

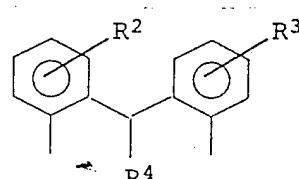
A 特別是化學式 IV.1、IV.2 或 IV.3 基：



(IV.1)



(IV.2)



(IV.3)

在此

R² 及 R³ 彼此單獨是氫、烷基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基或氰基，並且

R⁴ 是氫、烷基(以甲基較佳)或芳基(以苯基較佳)，並可以

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

熔基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基或氰基取代。

以上對較佳的 A 基說明相對適用於 D 基。

在另一個較佳的具體實施例中，新穎觸媒包括至少一個化學式 I 之亞膦酸配體，在此

R^1 是苯基或萘基，其可以具有一個、二個或三個以下的取代物：烷基、環烷基、鹵素、硝基、氰基、羧基或 NE^1E^2 ，其中 E^1 及 E^2 具有上述的定義，或

R^1 是化學式 II 之基

在此

X 是 C_4-C_5 -伸烷基橋，其可以具有一個、二個或三個雙鍵及/或與芳基及/或雜芳基經一次、二次或三次熔融，在此芳基或雜芳基可以具有一個、二個或三個以下的取代基：烷基、環烷基、芳基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、氰基、羧基或 NE^1E^2 ，其中 E^1 及 E^2 具有上述的定義，

Y 是化學式 III.1 或 III.2 之基，在此 D 是化學式 IV.1、IV.2 或 IV.3 之基。

如果 R^1 是苯基或萘基，則其以具有 1、2 或 3 個選自 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基或鹵素之取代基較佳。該取代基特別係選自特丁基、甲氧基、三氟甲基、氟、氯及溴。

如果 R^1 是化學式 II 之基，其中 X 是 C_4-C_5 -伸烷基橋，將其經一次或兩熔融成苯基及/或萘基，在此苯基或萘基可以具有 1、2 或 3 個以下的取代物：特丁基、甲氧基、氟、氯或溴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

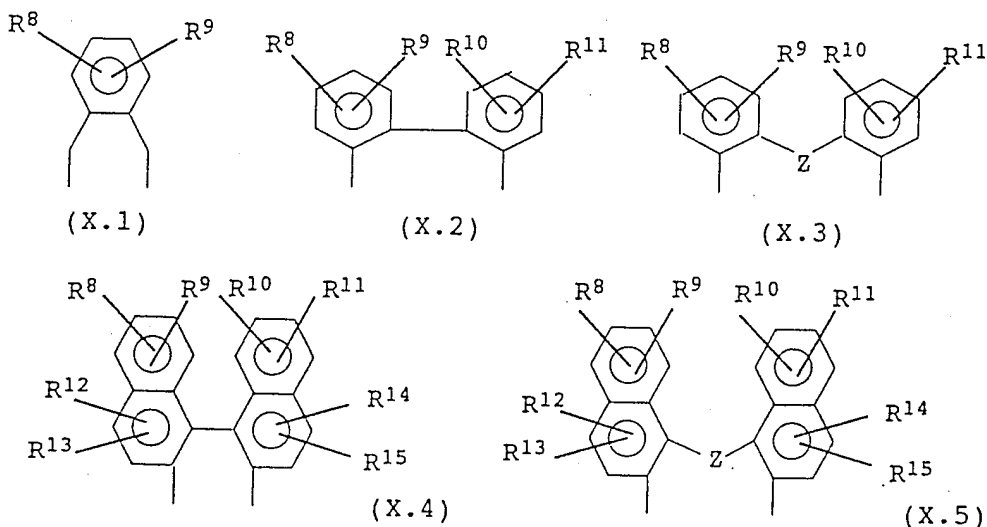
裝

訂

線

五、發明說明 (10)

化學式 I 之 R^1 基是以化學式 II 之基較佳，在此 X 是化學式 X.1 至 X.5 之基。



在此

Z 是 O、S、 NR^{16} 或 CHR^{17} ，其中

R^{16} 是烷基、環烷基或芳基，並且

R^{17} 是氫、烷基、環烷基或芳基，在此芳基取代物可以

具有一個、兩個或三個以下的取代物：烷基、烷氧

基、鹵素、三氟甲基、硝基、烷氧基羰基或氰基，

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 彼此單獨是氫

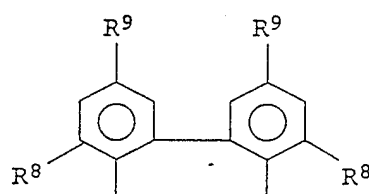
、烷基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、烷氧基羰基

或氰基。

X 是化學式 X.1 之基較佳，其中 R^8 及 R^9 是氫。

X 是化學式 X.2a 之基較佳，

五、發明說明 (11)



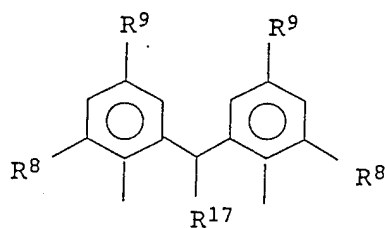
(X.2a)

其中

R^8 是氫或 C_1 - C_4 -烷基，特別是甲基、異丙基或特丁基。

R^9 是氫或 C_1 - C_4 -烷基，特別是甲基、異丙基或特丁基、 C_1 - C_4 -烷氧基，特別是甲氧基、氟、氯或三氟甲基。

X 是化學式 X.3a 之基較佳，



(X.3a)

其中

R^8 及 R^9 具有以上為化學式 X.2a 提及的定義，

R^{17} 是氫或 C_1 - C_4 -烷基，特別是甲基或乙基、苯基、對-(C_1 - C_4 -烷氧基)苯基，特別是對-甲氧基苯基、對-氟代苯基、對-氯代苯基或對-(三氟甲基)苯基。

X 是化學式 X.4 之基較佳，其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 是氫。

X 是化學式 X.4 之基較佳，其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 及 R^{15} 是氫，並且 R^{12} 及 R^{14} 彼此單獨是烷氧基羰基，特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

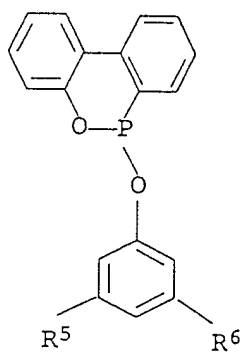
五、發明說明 (12)

別是甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基或異丙氧基羰基。 R^{12} 及 R^{14} 尤其是在關於亞膦酸基的鄰-位置上。

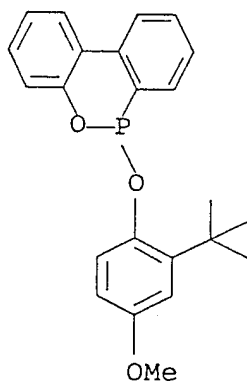
X是化學式 X.5 之基較佳，其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 是氫，並且Z是 CR^{17} ，其中 R^{17} 具有上述的定義。

X是化學式 X.5 之基較佳，其中 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 及 R^{15} 是氫，Z是 CR^{17} ，並且 R^{12} 及 R^{14} 彼此單獨是烷氧基羰基，特別是甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基或異丙氧基羰基。 R^{12} 及 R^{14} 尤其是在關於亞膦酸基的鄰-位置上。

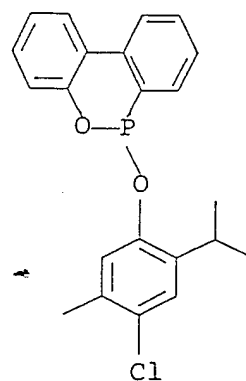
在適合的具體實施例中，化學式 I 之亞膦酸配體係選自化學式 Ia 至 Ih 之配體



(Ia)

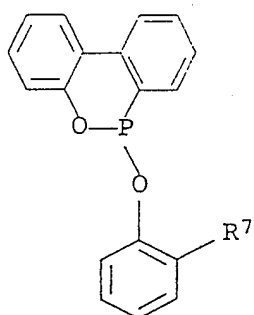


(Ib)

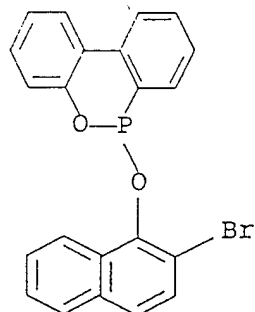


(Ic)

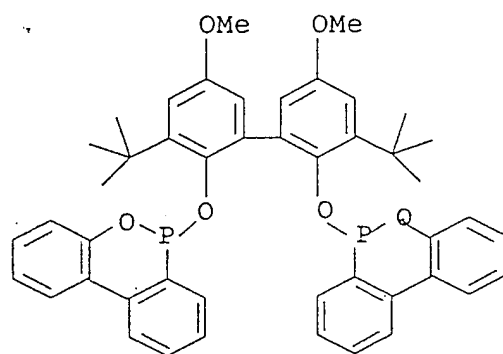
五、發明說明 (13)



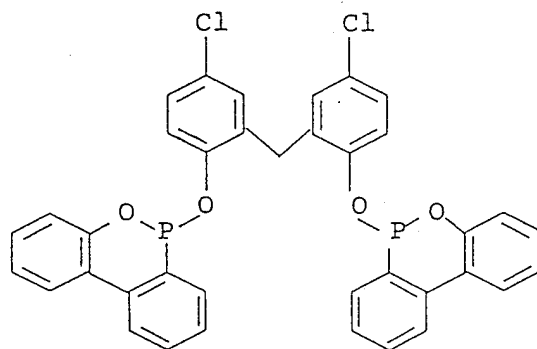
(Id)



(Ie)

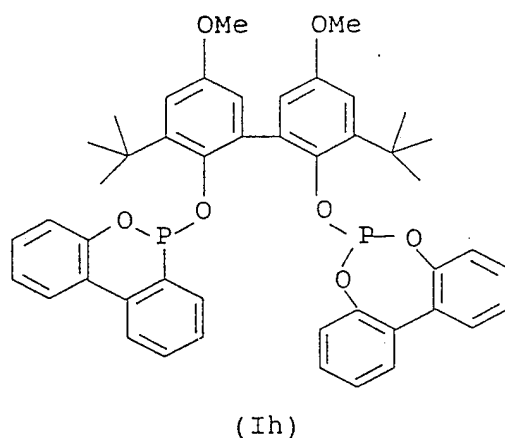


(If)



(Ig)

五、發明說明 (14)



在此

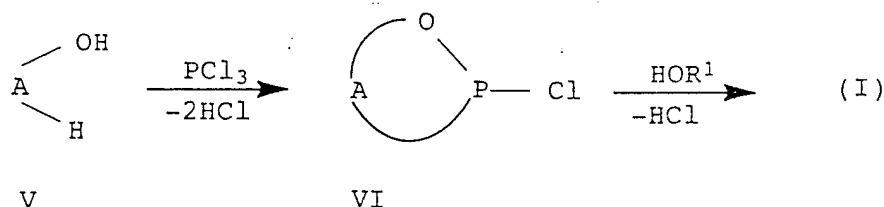
R^5 及 R^6 彼此單獨是氫或三氟甲烷，

R^7 是氟或三氟甲烷。

新穎觸媒可以具有一或數個化學式 I 之亞膦酸配體。除了先前說明的化學式 I 之配體之外，其也可以具有一個另外選自鹵化物、胺、羧酸鹽、乙烯醋酸酯、芳基-或烷基磺酸鹽、氫化物、CO、烯烴、二烯類、環烯烴、腈、含 N 雜環、芳族及雜芳族化合物、醚、 PF_3 及單-、二-或多配位基膦、次膦酸、亞膦酸及亞磷酸配體之配體。這些其它的配體可以同樣是單-、二-或多配位基，並配位成零價鎳。其他適合的含磷配體是例如先前技藝說明的膦、次膦酸及亞磷酸配體。

以例如化學式 I 含羥基之化合物與三鹵化物磷(以 PCl_3 較佳)反應以獲得化學式 VI 之化合物，並接著使後者與化學式 HOR^1 之含羥基化合物反應，如以下展示的流程，則可以製備根據本發明使用的化學式 I 之亞膦酸配體

五、發明說明 (15)



在此 A 及 R¹ 具有上述的定義。在磷與硫，1987 年，第 31 冊，第 71 頁 et seq. 供合成 6H-二苯駢[c,e][1,2]氧磷環系統中說明該方法之程序。

適合的化學式 V 醇之實例是 2-二苯醇、2-二萘醇等。

適合的化學式 HOR¹ 醇之實例是 2-特丁基-4-甲基酚、2-特丁基酚、4-特丁基酚、2,6-二特丁基-4-甲基酚、2,4-二特丁基酚、2,6-二特丁基酚、2,4-二甲基酚、2,5-二甲基酚、2,6-二甲基酚、3,4-二甲基酚、3,5-二甲基酚、2-乙基酚、3-乙基酚、4-乙基酚、5-異丙基-2-甲基酚、間-甲酚、鄰-甲酚、對-甲酚、1-萘酚、2-萘酚、酚、1-溴代-2-萘酚、3-溴代酚、5-氯代喹啉-8-醇、4-氯代-3,5-二甲基酚、2-氯代-5-甲基酚、4-氯代-3-甲基酚、2-氯代-6-硝基酚、2-氯代酚、3-氯代酚、4-氯代酚、4-氯代間苯二酚、2,3-二氯代酚、2,4-二氯代酚、2,5-二氯代酚、2,6-二氯代酚、3,4-二氯代酚、2-氟代酚、3-氟代酚、4-氟代酚、3-甲基-4-硝基酚、2-硝基苯甲醚、4-硝基鄰苯二酚、2-硝基酚、3-硝基酚、2-甲氧基甲基酚、2-二甲氧基-4-甲基酚、2-甲氧基酚、3-甲氧基酚、4-甲氧基酚。較佳的化學式 HOR¹ 醇是 2,6-二特丁基-4-甲基酚、2,4-二特丁基酚、

(請先閱讀背面之注意事項再填)

裝

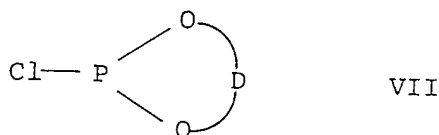
訂

線

五、發明說明 (16)

2,6-二特丁基酚、酚、2-氟代酚、3-氟代酚、4-氟代酚、4-硝基鄰苯二酚、2-甲氧基-4-甲基酚、2-三氟甲基酚、3,5-雙(三氟甲基)酚、4-硝基酚等。

利用化學式 HOR^1 之化合物(在此 R^1 具有另一個羥基)可以製備二配位基螯合劑。其實例是二苯基-2,2'-二醇及二萆基-2,2'-二醇。在美國專利申請案第 5,312,996 號的第 19 段提及進一步適合的二醇，將其併入本文以供參考。如果反應利用至少 2 莫耳當量之化合物 VI 時，則獲得純的化學式 I 之二配位基亞磷酸配體。但是，也可以製備具有亞磷酸基與亞磷酸基之化學式 I 之二配位基配體，以化學式 VI 之化合物與具有兩個羥基之化學式 HOR^1 之化合物反應以獲得單濃縮物，並接著使後者與化學式 VII 之化合物(在此 D 可以具有以上為 A 提及的定義)反應，以獲得化學式 I 之混合配體。



如果必要，可將化學式 VI 之化合物分離，並以例如蒸餾進行純化作用。以化學式 V 之化合物獲得化學式 VI 之化合物的反應通常發生在從 40 至約 200°C 為範圍的上昇溫度下，也有可能是在進行反應的同時逐漸增加溫度。此外，可在反應開始時或在特定的反應時間之後將路易士酸(如氯化鋅或氯化鋁)當成觸媒加入。以化學式 VI 之化合物獲得根

五、發明說明 (17)

據本發明使用的化學式 I 之亞膦酸配體的進一步反應通常發生在鹼的存在下，例如，脂肪族胺，如二乙胺、二丙胺、二丁胺、三甲胺、三丙胺及以三乙胺或吡啶較佳。

不利用有機鎂或-鋰可以方便製備根據本發明的化學式 I 之亞膦酸配體。簡單的反應順序代表有可能廣泛地改變配體。因此，以易取得前驅物可有效且合乎經濟方式進行製備作用。

至少一個化學式 I 之亞膦酸配體與鎳或鎳化合物在還原劑的存在下或與鎳錯合物在惰性溶劑中反應可以製備新穎觸媒。適合於本文的鎳化合物是例如其中過渡金屬採取 0 以上的氧化狀態及在適當的還原劑存在下與化學式 I 之亞膦酸配體反應時，其當場會還原之化合物。這些包括例如鹵化物，以氯化物較佳，及上述過渡金屬之醋酸鹽。以使用 NiCl_2 較佳。適合的還原劑實例是金屬，以鹼金屬較佳，如 Na 及 K、鋁、鋅及三烷基鋁化合物。

如果利用過渡金屬之錯合物製備亞膦酸-鎳(0)錯合物，則過渡金屬以零價狀態存在於後者較佳。供製備作用使用的錯合物是那些具有對應於在新穎錯合物中上述的附加配體之配體較佳。在該實例中，以上述的化學式 I 之亞膦酸配體的部份或全部配體交換進行製備作用。

在新穎法的適用具體實施例中，鎳錯合物是雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)。

適合於製備鎳(0)錯合物之惰性溶劑是例如芳族化合物，如苯、甲苯、乙基苯、氯代苯、醚，以二乙醚及四氫呋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

喃較佳，或鹵基鏈烷，例如，二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷及三氯乙烷。溫度以從 -70°C 至 150°C 為範圍，以從 0°C 至 100°C 較佳，以在約室溫下特別佳。

如果利用元素鎳製備亞膦酸-鎳(0)錯合物，則以具有粉末狀較佳。使鎳與亞膦酸配體在當成溶劑的加氫氰化反應產物中反應較佳，例如，在單烯烴 C_5 -單腈混合物中或在 3-戊烯腈中較佳。如果適合，也可能利用配體當成溶劑。溫度以從約 0 至 150°C 為範圍，以從 60 至 100°C 較佳。

本發明進一步係關於以含有 1,3-丁二烯之烴混合物之催化加氫氰化作用製備具有未共軛 $\text{C}=\text{C}$ 及 $\text{C}\equiv\text{N}$ 鍵之單烯烴 C_5 -單腈的方法，其包括在至少一個上述新穎觸媒的存在下進行加氫氰化作用。

在製備單烯烴 C_5 -單腈的新穎法中以使用烴混合物較佳，其具有至少 10 體積%之 1,3-丁二烯含量較佳，以至少 25 體積%較佳，特別是 40 體積%。

有可能使用純的丁二烯或含 1,3-丁二烯之烴混合物製備單烯烴 C_5 -單腈混合物，其包括例如 3-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈，並且其適合於當成進一步處理成二噁腈之中間物。

可獲得具有工業標準之含 1,3-丁二烯。因此，例如，以石油醚蒸氣裂解之石油加工會生成烴混合物，將其稱為 C_4 餾份，並具有大的總烯烴量，約 40% 是 1,3-丁二烯及其餘是單烯烴與聚不飽和烴加上鏈烷。這些蒸氣也總是包含少量的炔烴、1,2-二烯及乙烯基乙炔，通常至多 5%。

五、發明說明 (19)

例如，以萃取式蒸餾作用可自工業上取得的煙混合物分離出純的 1,3-丁二烯。

C₄ 餾份基本上以適當的炔羧(如丙炔或丁炔)、以 1,2-二烯(如丙二烯)及烯炔(如乙烯基乙炔)釋出。在一些環境下，生成的產物以另外具有與 C≡N 鍵共軛的 C=C 雙鍵。在具有有機金屬化合物之應用均勻性觸媒第 1 冊，VCH Weinheim，第 479 頁中揭示在 2-甲基-3-丁二醯腈與 3-戊烯腈之異構化作用中產生的共軛 2-戊烯腈當成氰化氫的第二個加成作用之抑制劑，以獲得己二醯腈。已發現在未先處理之 C₄ 餾份之加氫氰化作用中獲得的上述共軛腈也成為在己二酸製備作用中的第一個步驟(氰化氫之單加成作用)之觸媒毒藥。

因此，如果必要，將自煙混合物以部份或完全除去在催化加氫氰化作用中提供觸媒毒藥的那些組份，特別是炔羧、1,2-二烯及其混合物。為了除去這些組份，在加入氰化氫之前，先使 C₄ 餾份進行部份的催化加氫氰化作用。該部份的加氫氰化作用發生在能夠在其它二烯及單烯炔的存在下選擇使炔羧及 1,2-二烯氫化之氫化觸媒存在下。

適當的非均相觸媒系統通常包括一個在惰性載體上的過渡金屬。適當的惰性載體是以本目的慣用的氧化物，尤其是矽與鋁氧化物、鋁矽酸鹽、沸石、碳化物、氮化物等及其混合物。利用的載體是以 Al₂O₃、SiO₂ 及其混合物較佳。特別使在在美國專利申請案第 4,587,369 號、美國專利申請案第 4,704,492 號及美國專利申請案第 4,493,906 號中說

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

明的那些非均相觸媒，將其併入本文以供參考。由道(Dow)化學公司以 KLP 觸媒銷售以 Cu 為主之觸媒更適合。

可以連續、半連續或分批進行氰化氫對 1,3-丁二烯或含 1,3-丁二烯之烴混合物(例如，先處理的部份氫化之 C₄ 餾份)之加成作用。

在新穎法適當的變化中，以連續方式進行氰化氫之加成作用。熟練的工作者已知適用於連續反應之反應器，例如，在 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie，第 1 冊，第 3 版，1951 年，第 743 頁 et seq. 中說明的反應器。新穎法的連續變化法以使用階式攪拌的容器或管狀反應器較佳。

在新穎法較佳的變化中，以半連續方式進行氰化氫對 1,3-丁二烯或含 1,3-丁二烯之烴混合物之加成作用。

半連續方法包括：

- a) 將烴混合物、在此適量的氰化氫及新穎的加氫氰化觸媒(其可能已當場產生)及在此適當的溶劑裝至反應器中，
- b) 混合物以半連續步驟在上昇的壓力下以上昇的溫度反應，氰化氫在其消耗時進料，
- c) 以依照流程的後續反應完成轉化。

熟練的工作者已知適合的抗壓反應器，例如，在 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie，第 1 冊，第 3 版，1951 年，第 769 頁 et seq. 中說明的反應器。通常新穎法係使用加壓釜，如果必要，並可以裝置攪拌裝置及內襯。應該就以上的步驟說明如下較佳：

五、發明說明 (21)

步驟 a) :

在開始反應之前，先將部份氫化之 C_4 餾份、氰化氫、加氫氰化觸媒及在此適當的溶劑裝至抗壓反應器中。適用於本實例的溶劑是那些先前供製備新穎觸媒提及之溶劑，以芳族烴較佳，如甲苯及二甲苯、或四氫呋喃。

步驟 b) :

通常使混合在上昇的壓力下以上昇的溫度反應。該反應通常是在約 0 至 200 °C 下進行，以約 50 至 150 °C 較佳，以 70 至 120 °C 更佳。壓力通常係以約 0.1 至 200 巴為範圍，以 1 至 200 巴較佳，以約 1 至 100 巴更佳。特別是 1 至 50 巴，以 1 至 15 巴特別佳。在該反應期間，氰化氫在其消耗時進料，使加壓釜中的壓力基本上維持不變。反應進行約 30 分鐘至 5 小時。

步驟 c) :

有可能以從 0 分鐘至約 5 小時的後續反應完成反應，以約 1 小時至 3.5 小時較佳。在此期間未進一步將氰化氫進料至加壓釜中。在此期間將溫度基本上維持固定在先前設定的反應溫度下。以熟知的方式進行流程，並包括除去未反應的 1,3-丁二烯及未反應的氰化氫，例如，以清洗或萃取，並以蒸餾殘留的反應混合物流程取出需要的產品及回收仍具活性的觸媒。

在新穎法的另一個適合的變化中，以分批方式進氰化氫對含 1,3-丁二烯之烴混合物之加成作用。在該實例中的反應條件基本上是半連續法說明的那些條件，自開始時完全

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

會有氰化氫的存在，故在步驟 b) 中未進行任何額外的進料。

通常可將自含丁二烯之混合物以加入 2 莫耳當量之氰化氫的己二醯腈製備作用分成三個步驟：

1. 製備具有腈官能度之 C₅-單烯烴混合物。
2. 將存在於這些混合物中的 2-甲基-3-丁烯腈以異構化成為 3-戊烯腈及將以該方式形成並自步驟 1 已存在於混合物中的 3-戊烯腈以異構化成為各種正戊烯腈。在此有助於形成最大量的 3-戊烯腈與 4-戊烯腈及最小量的共軛 2-戊烯腈與 2-甲基-2-丁烯腈，其可能具有觸媒毒藥的作用。
3. 將氰化氫加入在步驟 2 中形成及在先前當場異構化成為 4-戊烯腈之 3-戊烯腈，以製備己二醯腈。在該實例中發生的副產物是例如來自氰化氫對 4-戊烯腈的 Markownikoff 加成作用之 2-甲基-4-戊二腈及來自氰化氫對 3-戊烯腈的 Markownikoff 加成作用之乙基丁二腈。

基於亞膦酸配體之新穎觸媒也適合及有利於在步驟 2 中的定位及雙鍵異構化作用及/或在步驟 3 中的第二個氰化氫加成作用。

在新穎法適合的具體實施例中，在氰化氫對含 1,3-丁二烯之烴混合物的單加成作用中獲得的 3-戊烯腈量對 2-甲基-3-丁烯腈比例是至少 1.9 : 1，以至少 2.1 : 1 較佳。

使用根據本發明觸媒的優點不僅會展示關於對含 1,3-丁二烯之烴混合物的加氫氰化作用獲得的單加成作用具有高選擇性，並且也可以與加氫氰化作用中過量的氰化氫混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

，可忽略不具活性的鎳(II)化合物的分離，如氰化鎳(II)。與基於非錯合物膦及亞磷酸配體之已知的加氫氰化觸媒比較，化學式 I 之觸媒因此不僅適合通常可有效避免在反應混合物中過量的氰化氫之連續加氫氰化法，並且也適用於通常有大量氰化氫存在的半連續法與分批法。因此，根據本發明使用的觸媒及以觸媒為主的加氫氰化法通常展示出比已知的方法更高的觸媒循環速度及更長的觸媒使用壽命。其不僅具有經濟效益，並具以生態學為觀點的好處，因為自活性觸媒與氰化氫形成的氰化鎳具有高毒性，並且必須以高成本再加工或處理。

除了含 1,3-丁二烯之烴混合物的加氫氰化作用之外，化學式 I 之觸媒通常適用於所有熟知的加氫氰化法。關於此點，特別可以提到未活化烯烴，例如，苯乙烯及 3-戊烯腈之加氫氰化作用。

以上說明含有化學式 I 之對掌性亞膦酸配體之觸媒適用於對映選擇的加氫氰化作用。

由以下未限制的實施例詳細解釋本發明。

實施例

A) 配體 Ia 至 Ig 之製備作用

實施例 1：

配體 Ia 之製備作用

將 206 公克(1.5 莫耳)之三氯化磷及 204 公克(1.2 莫耳)之 2-二苯醇在氫氣下以攪拌逐漸加熱至 50 °C，並以 8 小時的時間再加熱至 140 °C。有劇烈的氯化氫放出，並且溶液變

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

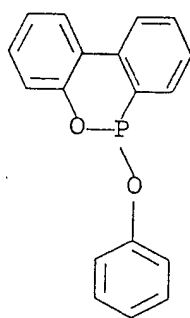
五、發明說明 (24)

成黃色。在冷卻至 120 °C 之後；加入具有催化量的氯化鋅 (1.2 公克， 17 毫莫耳)，並以 24 小時將混合物加熱至 140 °C。在後續的蒸餾作用中，在 132 °C (0.2 毫巴) 下蒸餾出產物 6-氯代-(6H)-二苯-[c,e][1,2]癭磷。產率： 194.8 公克 (69%) 之白色結晶； ^{31}P -NMR 光譜： δ (ppm) 134.5。

將 0.1 莫耳之該產物與 0.1 莫耳之酚在氬氣下引入 50 毫升的甲苯中。在室溫下逐滴加入 0.1 莫耳之三乙胺 (經 KOH 乾燥)。接著將混合物在 40 °C 下攪拌 1 小時。將生成的三乙基氯化銨過濾，並在高真空下除去揮發性組份。留下透明的油狀產物 (粗產率 100%)。以正己烷清洗或以再結晶可以進一步純化配體。

^{31}P -NMR 光譜： δ (ppm) 127.4；粗產物純度： 97%

^1H -NMR 光譜：對應於預期的配體 Ia 之光譜



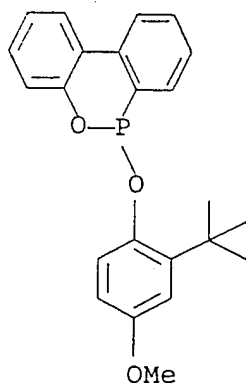
(Ia)

實施例 2：

配體 Ib 之製備作用

以類似於實施例 1 說明的方法製備配體 Ib。

五、發明說明 (25)



(Ib)

^{31}P -NMR 光譜 : δ (ppm) 125.3

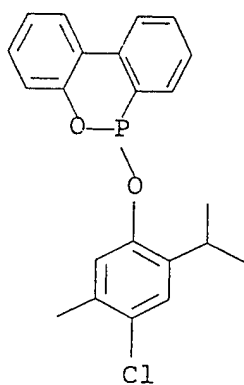
^1H -NMR 與提出的產物一致

粗產物純度 : > 90%

實施例 3 :

配體 Ic 之製備作用

以類似於實施例 1 說明的方法製備配體 Ic。



(Ic)

^{31}P -NMR 光譜 : δ (ppm) 128.02

^1H -NMR 光譜 : 與提出的產物一致

^{13}C -NMR 光譜 : 與提出的產物一致

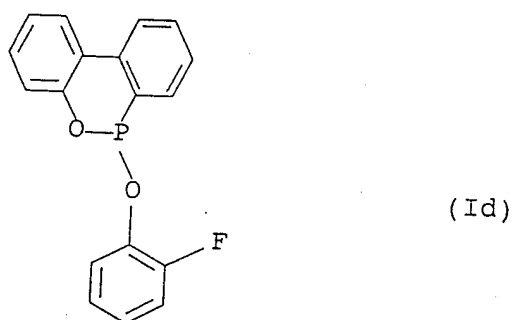
粗產物純度 : > 95%

五、發明說明 (26)

實施例 4：

配體 Id 之製備作用

以類似於實施例 1 說明的方法製備配體 Id。



^{31}P -NMR 光譜： δ (ppm) 131.44

^1H -NMR 光譜：與提出的產物一致

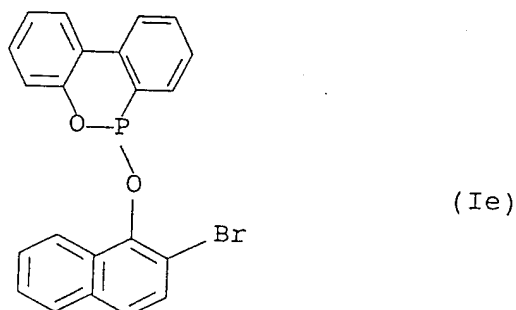
^{13}C -NMR 光譜：與提出的產物一致

粗產物純度： $> 87\%$

實施例 5：

配體 Ie 之製備作用

以類似於實施例 1 說明的方法製備配體 Ie。



五、發明說明 (27)

^{31}P -NMR 光譜： δ (ppm) 131.41

^1H -NMR 光譜：與提出的產物一致

^{13}C -NMR 光譜：與提出的產物一致

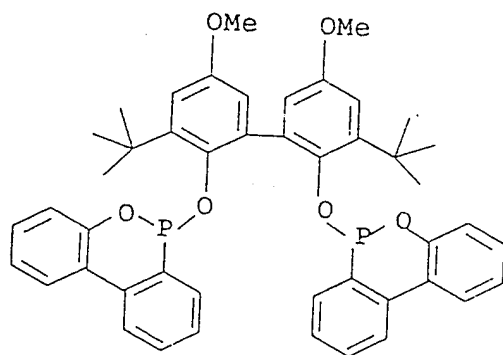
粗產物純度： $> 88\%$

實施例 6：

配體 If 之製備作用

以類似於實施例 1 說明的方法製備 6-氯代-(6H)-二苯-[c,e][1,2]羧膦。

將 40 公克 (0.177 莫耳) 之 6-氯代-(6H)-二苯-[c,e][1,2]羧膦與 31.7 公克 (0.088 莫耳) 之 5,5'-二甲氧基-3,3'-二特丁基-2,2'-二酚在氫氧下一起引入 400 毫升的甲苯中。在室溫下逐滴加入 20.24 公克 (0.2 莫耳) 之三乙胺 (經 KOH 乾燥)。接著將混合物在 90°C 下攪拌 120 分鐘。將生成的三乙基氯化銨過濾，並以四氫呋喃清洗在濾紙上的殘留物，以取得產物。在高真空下自混合的有機相除去揮發性組份。獲得產率 100% 的粗產物配體 If。先以正己烷清洗及再以二乙醚清洗白/黃色固體。



(If)

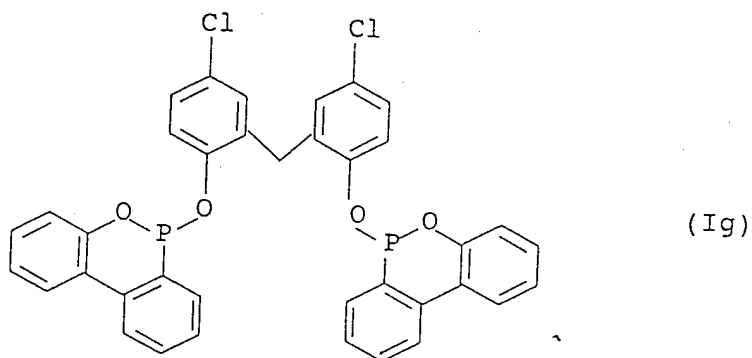
五、發明說明 (28)

^{31}P -NMR 光譜 : δ (ppm) 128.14

實施例 7 :

配體 Ig 之製備作用

以類似於實施例 1 說明的方法製備配體 Ig。生成的粗產物具有棕色及輕微的黏性。關於純化作用，在正己烷中以劇烈攪拌 12 小時。在除去上層的己烷溶液之後，將獲得白色粉末的配體 Ig。



^{31}P -NMR 光譜 : δ (ppm) 128.41

^1H -NMR 光譜 : 與提出的產物一致

粗產物純度 : > 89%

B) 加氫氰化作用及異構化作用

實施例 8(根據本發明) :

利用配體 Ia 使 C_4 餾份以半連續式加氫氰化

五、發明說明 (29)

表 1 : C₄ 餾份之組合物

化 合 物	體 積 %
1,3-丁二烯	40.50
順-2-丁烯	2.65
反-2-丁烯	4.30
異丁烯	30.20
1-丁烯	14.30
異丁烷	1.10
正丁烷	2.90
丙炔	0.50
二氧化碳	0.10
乙烯基乙炔	0.35

將 0.41 公克 (1.5 毫莫耳) 之雙 (1,5-環辛二烯基) 鎳 (0)、1.75 公克 (6 毫莫耳) 之配體 Ia 及 6 公克之甲苯一起在氫氣下於室溫的玻璃加壓釜中混合，混合物立刻變成黃棕色。在約 1 小時之後，加入 20 公克具有表 1 展示的組合物之 C₄ 餾份與 40 公克之甲苯的混合物。將玻璃加壓釜密閉，並將混合物加熱至 80 °C，初壓力設定在 3.5 巴。以 120 分鐘的時間連續測量在 40 公克甲苯中的 4.0 公克 (0.15 莫耳) 新鮮蒸餾的氯化氫之混合物。然後壓力會下降至 2.9 巴。接著在約 80 °C 下進一步反應 240 分鐘，以完成反應。利用甲苯清洗反應的排放物。以測量壓力及溫度為反應進度的依循。

五、發明說明 (30)

以後續的 Volhard 氰化物測量顯示氰化氫的轉化是 86.7%。

GC 分析(管柱：30 米的穩定蠟，溫度設定表：在 50 °C 下恒溫 5 分鐘，接著以 50 °C /分鐘的速度加熱至 240 °C，氣體色譜：Hewlett Packard HP 5890)

內標準(苳腈)：84.0%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 2.45 : 1。

實施例 9(根據本發明)：

利用配體 Ia 使 1,3-丁二烯以分批式加氫氰化

將 0.10 公克(0.37 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、0.43 公克(1.48 毫莫耳)之配體 Ia 及 6.0 公克之甲苯引入在氫氣下攪拌的微容器中，並在室溫下攪拌 120 分鐘。在加入 2.0 公克(37 毫莫耳)之 1,3-丁二烯及 1.0 公克(37 毫莫耳)新鮮蒸餾的氰化氫之後，以緊密安裝的隔膜使容器密閉，並在自然壓力下以 80 °C 加熱 5 小時。在冷卻之後，分析反應的液態排放物。

表 2：以 GC 面積%表示的產物比例

化合物	GC 體積 %
反-3-戊烯腈	42.32
4-戊烯腈	0.33
順-3-戊烯腈	0.63
2-甲基-3-丁烯腈	18.20

五、發明說明 (31)

產率(GC，內標準苧腈)：93%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 2.36 : 1

實施例 10(根據本發明)：

以配體 Ia 使苯乙烯以分批式加氫氰化

將 6.0 公克之甲苯、0.10 公克(0.37 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、及 0.43 公克(1.48 毫莫耳)之配體 Ia 引入在氫氣下攪拌的微容器中，並在室溫下攪拌 120 分鐘。在加入 1.92 公克(18.5 毫莫耳)之苯乙烯及 0.5 公克(18.5 毫莫耳)新鮮蒸餾的氰化氫之後，以緊密安裝的隔膜使容器密閉，並在 120 °C 下(自然壓力下)維持 5 小時。在冷卻之後，分析反應的液態排放物。氣體色譜顯示 2-苯基丙腈(12.53 面積%)及 3-苯基丙腈(0.16 面積%)與未反應的苯乙烯(57.9 面積%)。

實施例 11(根據本發明)：

以配體 Ia 使 3-戊烯腈以半連續式加氫氰化

將 0.87 公克(3 毫莫耳)之配體 Ia、20 毫升之甲苯及 0.27 公克(1 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)在氫氣下混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 16.2 公克(200 毫莫耳)之 3-戊烯腈及 0.14 公克(1 毫莫耳)之 ZnCl_2 之後，將混合物加熱至 65 °C。將 5.4 公克(200 毫莫耳)經蒸餾之 HCN 以 1 小時的時間通過在氫蒸氣中校定的旋轉式蒸發器。在後續 70 °C 下反應 1 小時之後，分析反應的液態排放物。其包括 2.87 GC 面積%之己二腈、0.72 GC 面積%之甲基戊二腈及

五、發明說明 (32)

78.5 GC 面積 % 之未反應的 3-戊烯腈。

實施例 12(根據本發明)：

以配體 Ia 使 2-甲基-3-丁烯腈成為 3-戊烯腈之異構化作用

將 1.2 公克(4 毫莫耳)之配體 Ia、10 毫升之甲苯及 0.275 公克(1 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)在氫氣下混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 8.1 公克(100 毫莫耳)之 2-甲基-3-丁烯腈及 0.55 公克(4 毫莫耳)之 ZnCl_2 之後，將混合物加熱至 100°C 。利用氣體色譜法以規則的間隔調查反應過程。將反應結果陳列在表 3 中。所有在此陳列的產物及副產物已先以氣體色譜法，GC-MS、GC-MS-IR 及 NMR 認定。除了 3-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈之外，所有的數字是 GC 面積 % 表示。最後兩者係以校訂測量的輔助由 GC 面積 % 轉換成重量 %。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

表 3 : 經 300 分鐘反應之後的產物比例

	化合物	比例
GC 面積 %	反-2-甲基-2-丁烯腈	2.76
	2-甲基-3-丁烯腈	2.75
	反-2-甲基戊烯腈	0.08
	順-2-甲基-2-丁烯腈	1.56
	4-戊烯腈	0.98
	反-3-戊烯腈	29.68
	順-3-戊烯腈	1.74
	腈(標準品)	52.34
重量 %	2-甲基-3-丁烯腈	3.33
	3-戊烯腈	39.19

轉化 : 93.16%

實例例 13 :

自元素鎳製備鎳(0)錯合物

以配體 Ia 及元素鎳粉末製備亞膦酸-鎳(0)錯合物。將 14.6 公克(50 毫莫耳)之配體 Ia、0.7 公克(12.5 毫莫耳)之鎳粉末及 4.7 公克之 3-戊烯腈在氫氣下混合，並加熱至 80 °C。在加入 2 滴 PCl₃ 之後，將混合物在 80 °C 下攪拌 22 小時。在冷卻之後，將紅棕色的黏稠狀反應排放物經由玻璃漏斗以抽氣過濾。以均相溶液之元素分析決定出平均值是 3.3 重量%(理論值 : 4.78 重量%)，其係對應於以鎳粉末為基礎的

五、發明說明 (34)

69%產率。

實施例 14(根據本發明)：

部份氫化的 C₄ 餾份之半連續式加氫氫化作用

表 4：C₄ 餾份之組合物

化合物	體積 %
1,3-丁二烯	38.90
順-2-丁烯	4.30
反-2-丁烯	7.05
異丁烯	22.40
1-丁烯	19.80
異丁烷	0.89
正丁烷	4.50
丙炔	29 ppm
乙烯基乙炔	159 ppm
1-丁炔	187 ppm

將 0.41 公克(1.5 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、2.36 公克(6 毫莫耳)之配體 Ib 及 6 公克之甲苯一起在氫氣下於室溫的玻璃加壓釜中混合。在約 1 小時之後，加入 20.8 公克具有表 4 展示的組合物之 C₄ 餾份與 40 公克之甲苯的混合物。將玻璃加壓釜密閉，並將混合物加熱至 80℃，初壓力設定在 3.2 巴。以 120 分鐘的時間連續測量在 40 公克甲

五、發明說明 (35)

苯中的 4.0 公克 (0.15 莫耳) 新鮮蒸餾的氰化氫之混合物。然後壓力會下降至 2.3 巴。接著在約 80 °C 下進一步反應 100 分鐘，以完成反應。利用甲苯清洗反應的排放物。以測量壓力及溫度為反應進度的依循。

以後續的 Volhard 氰化物測量顯示氰化氫的轉化是 65.3%。

GC 分析 (管柱：30 米的穩定蠟，溫度設定表：在 50 °C 下恒溫 5 分鐘，接著以 5 °C / 分鐘的速度加熱至 240 °C，氣體色譜：Hewlett Packard HP 5890)

內標準 (苳腈)：64.7%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 2.04 : 1。

實施例 15 (根據本發明)：

利用配體 Ib 使 1,3-丁二烯以分批式加氫氰化

將 0.10 公克 (0.37 毫莫耳) 之雙 (1,5-環辛二烯基) 鎳 (0)、0.56 公克 (1.48 毫莫耳) 之配體 Ib 及 6.0 公克之甲苯引入在氫氣下攪拌的微容器中，並在室溫下攪拌 120 分鐘。在加入 2 公克 (37 毫莫耳) 之 1,3-丁二烯及 1.0 公克 (37 毫莫耳) 新鮮蒸餾的氰化氫之後，以緊密安裝的隔膜使容器密閉，並在自然壓力下以 80 °C 加熱 5 小時。在冷卻之後，分析反應的液態排放物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

表 5 : 以 GC 面積 % 表示的產物比例

化 合 物	GC 體 積 %
反-3-戊烯腈	40.82
順-3-戊烯腈	0.46
4-戊烯腈	0.22
順-2-甲基丁烯腈	0.08
2-甲基-3-丁烯腈	19.64

產率(GC, 內標準苣腈): 89.2%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 2.1 : 1

實施例 16(根據本發明):

以配體 Ib 使 3-戊烯腈以半連續式加氫氰化

將 1.13 公克(3 毫莫耳)之配體 Ib、20 毫升之甲苯及 0.27 公克(1 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)在氫氣下混合, 並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 16.2 公克(200 毫莫耳)之 3-戊烯腈及 0.14 公克(1 毫莫耳)之 $ZnCl_2$ 之後, 將混合物加熱至 $65^\circ C$ 。將 5.4 公克(200 毫莫耳)經蒸餾之氰化氫以 90 分鐘的時間通過在氫蒸氣中校定的旋轉式蒸發器。在後續 $75^\circ C$ 下反應 90 分鐘之後, 分析反應的液態排放物。其包括 2.98 GC 面積%之己二醯腈、0.67 GC 面積%之甲基戊二腈及 76.3 GC 面積%之未反應的 3-戊烯腈。

實施例 17(根據本發明):

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

利用配體 Ib 使 2-甲基-3-丁烯腈成為 3-戊烯腈之異構化作用

將 1.5 公克(4 毫莫耳)之配體 Ib、10 毫升之甲苯及 0.275 公克(1 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)在氫氣下混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 8.1 公克(100 毫莫耳)之 2-甲基-2-丁烯腈及 0.55 公克之 $ZnCl_2$ 之後，將混合物加熱至 $100^{\circ}C$ 。根據實施例 12 進行反應評估。將結果展示在以下的表 6 中。

表 6：經 300 分鐘反應之後的產物比例

	化合物	比例
GC 面積 %	反-2-甲基-2-丁烯腈	7.69
	2-甲基-3-丁烯腈	3.87
	反-2-甲基戊烯腈	1.96
	順-2-甲基-2-丁烯腈	15.06
	4-戊烯腈	0.07
	反-3-戊烯腈	16.82
	順-3-戊烯腈	0.40
	腈(標準品)	51.93
重量 %	2-甲基-3-丁烯腈	4.09
	3-戊烯腈	18.20

轉化：90.58%

五、發明說明 (38)

實施例 18(根據本發明)：

利用配體 Ic 使 1,3-丁二烯以分批式加氫氰化

將 0.10 公克(0.37 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、0.57 公克(1.48 毫莫耳)之配體 Ic 及 6.0 公克之甲苯引入在氫氣下攪拌的微容器中，並在室溫下攪拌 120 分鐘。在加入 2.0 公克(37 毫莫耳)之 1,3-丁二烯及 1.0 公克(37 毫莫耳)新鮮蒸餾的氰化氫之後，以緊密安裝的隔膜使容器密閉，並在自然壓力下以 80 °C 加熱 5 小時。在冷卻之後，以氣體色譜法分析反應的液態排放物。將結果展示在以下的表 7 中。

表 7：化合物及 GC 面積%

化合物	GC 體積%
反-3-戊烯腈	18.29
順-3-戊烯腈	0.12
順-2-甲基丁烯腈	0.03
2-甲基-3-丁烯腈	8.72

產率(GC，內標準苣腈)：35.1%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 2.11 : 1

實施例 19(根據本發明)：

利用配體 Ic 使 1,3-丁二烯以半連續式加氫氰化

將 0.41 公克(1.5 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (39)

2.03 公克 (6 毫莫耳) 之配體 Ic 及 6 公克之甲苯一起在氫氣下於室溫的玻璃加壓釜中混合。在約 1 小時之後，加入在 40 公克甲苯中的 8.1 公克之 1,3-丁二烯混合物。將玻璃加壓釜密閉，並將混合物加熱至 110°C ，初壓力設定在 2.0 巴。以 120 分鐘的時間連續測量在 40 公克甲苯中的 4.0 公克 (0.15 莫耳) 新鮮蒸餾的氰化氫之混合物。然後壓力會下降至 1.5 巴。接著在約 110°C 下進一步反應 310 分鐘，以完成反應。利用甲苯清洗反應的排放物。以測量壓力及溫度為反應進度的依循。以後續的 Volhard 氰化物測量顯示氰化氫的轉化是 74.3%。

GC 分析 (管柱：30 米的穩定蠟，溫度設定表：在 50°C 下恒溫 5 分鐘，接著以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度加熱至 240°C ，氣體色譜：Hewlett Packard HP 5890)

內標準 (苳腈)：72.5%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 1.89 : 1。

實施例 20 (根據本發明)：

利用配體 Ic 使 3-戊烯腈以半連續式加氫氰化

將 1.15 公克 (3 毫莫耳) 之配體 Ic、20 毫升之甲苯及 0.27 公克 (1 毫莫耳) 之雙 (1,5-環辛二烯基) 鎳 (0) 在氫氣下混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 24.3 公克 (300 毫莫耳) 之 3-戊烯腈及 0.14 公克 (1 毫莫耳) 之 ZnCl_2 之後，將混合物加熱至 60°C 。將 5.4 公克 (200 毫莫耳) 經蒸餾之氰化氫以 2 小時的時間通過在氫蒸氣中校定的旋轉式蒸發器。在後續 70

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (40)

℃下反應 1 小時之後，分析反應的液態排放物。其包括 1.66 GC 面積%之己二醯腈、0.34 GC 面積%之甲基戊二腈及 82.3 GC 面積%之未反應的 3-戊烯腈。

實施例 21(根據本發明)：

利用配體 Id 使 1,3-丁二烯以分批式加氫氯化

將 0.10 公克(0.37 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、0.46 公克(1.48 毫莫耳)之配體 Id 及 6.0 公克之甲苯引入在氫氣下攪拌的微容器中，並在室溫下攪拌 120 分鐘。在加入 2.0 公克(37 毫莫耳)之 1,3-丁二烯及 1.0 公克(37 毫莫耳)新鮮蒸餾的氯化氫之後，以緊密安裝的隔膜使容器密閉，並在自然壓力下以 80℃加熱 5 小時。在冷卻之後，分析反應的液態排放物。

產率(GC，內標準苳腈)：8.9%

基於氯化氫之 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 2.1 : 1。

實施例 22(根據本發明)：

利用配體 Id 使 3-戊烯腈以半連續式加氫氯化

將 0.93 公克(3 毫莫耳)之配體 Id、20 毫升之甲苯及 0.27 公克(1 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)在氫氣下混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 16.2 公克(200 毫莫耳)之 3-戊烯腈及 0.14 公克(1 毫莫耳)之 ZnCl_2 之後，將混合物加熱至 60℃。將 5.4 公克(200 毫莫耳)經蒸餾之氯化氫以 2 小時的時間通過在氫蒸氣中校定的旋轉式蒸發器。在後續 70℃下反應 1 小時之後，分析反應的液態排放物。其包括 1.01

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)

GC 面積 % 之己二醯腈、 0.25 GC 面積 % 之甲基戊二腈及 84.99 GC 面積 % 之未反應的 3-戊烯腈。

實施例 23(根據本發明)：

利用配體 Ie 使 1,3-丁二烯以分批式加氫氰化

將 0.10 公克(0.37 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)、 0.62 公克(1.8 毫莫耳)之配體 Ie 及 6.0 公克之甲苯引入在氫氣下攪拌的微容器中，並在室溫下攪拌 120 分鐘。在加入 2.0 公克(37 毫莫耳)之 1,3-丁二烯及 1.0 公克(37 毫莫耳)新鮮蒸餾的氰化氫之後，以緊密安裝的隔膜使容器密閉，並在自然壓力下以 80℃ 加熱 5 小時。在冷卻之後，分析反應的液態排放物。

產率(GC，內標準苣腈)： 9.7%

基於氰化氫之 3-戊烯腈、 4-戊烯腈及 2-甲基-3-丁烯腈。

3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例 = 1.94 : 1。

實施例 24(根據本發明)：

利用配體 Ie 使 3-戊烯腈以半連續式加氫氰化

將 1.26 公克(3 毫莫耳)之配體 Ie、 20 毫升之甲苯及 0.27 公克(1 毫莫耳)之雙(1,5-環辛二烯基)鎳(0)在氫氣下混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘。在加入 16.2 公克(200 毫莫耳)之 3-戊烯腈及 0.14 公克(1 毫莫耳)之 ZnCl_2 之後，將混合物加熱至 60℃。將 5.4 公克(200 毫莫耳)經蒸餾之氰化氫以 2 小時的時間通過在氫蒸氣中校定的旋轉式蒸發器。在後續 70℃ 下反應 1 小時之後，分析反應的液態排放物。其包括 1.06 GC 面積 % 之己二醯腈、 0.24 GC 面積 % 之甲基戊二腈及 83.7 GC 面積 % 之未反應的 3-戊烯腈。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

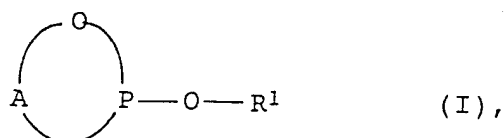
裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 包括至少一種基於亞膦酸配體之鎳(0)錯合物及腈)
之製備

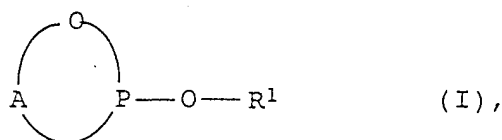
依照說明製備一種包括鎳(0)錯合物之觸媒，該錯合物包括至少一種由至少一種化學式(I)



之單-、二-或多配位基亞膦酸配體或其鹽與混合物，及利用在該型式觸媒的存在下以含有烴混合物之丁二烯或1,3-丁二烯的催化加氫氰化作用製備單烯烴 C₅ 單腈與未共軛 C=C 及 C≡N 鍵之混合物。

英文發明摘要 (發明之名稱： A CATALYST COMPRISING AT LEAST ONE)
NICKEL(0) COMPLEX BASED ON A
PHOSPHONITE LIGAND, AND THE
PREPARATION OF NITRILES

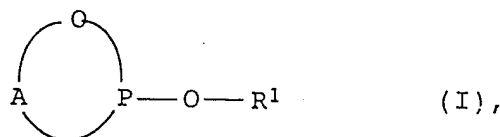
A catalyst comprising at least one nickel(0) complex which comprises at least one mono-, bi- or multidentate phosphonite ligand of the formula I



or salts and mixtures thereof, is prepared as described, and the catalysts are used to prepare mixtures of monoolefinic C₅ mononitriles with nonconjugated C=C and C≡N bonds by catalytic hydrocyanation of butadiene or of a 1,3-butadiene-containing hydrocarbon mixture in the presence of a catalyst of this type.

六、申請專利範圍

1. 一種含有鎳(0)錯合物之觸媒，該錯合物具有至少一個化學式 I 之單-、二-或多配位基亞磷酸配體



在此

A 是與亞磷酸基的部份鍵結在一起的 5-至 8-元雜環，其可以另外以一次、兩次或三次熔融成環烷基、芳基及/或雜芳基，在此熔融基可以在每一個實例中具有一個、兩個或三個還自烷基、烷氧基、鹵素、硝基、氰基或羧基之取代基，

R¹ 是烷基、芳基或雜芳基，每一個可以具有一個、二個或三個以下的取代基：烷基、環烷基、芳基、烷氧基、環烷氧基、鹽基、芳氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、氰基、羧基或 NE¹E²，其中 E¹ 及 E² 可以一樣或不一樣，並且是烷基、環烷基或芳基，或

R¹ 是化學式 II 之基



在此

X 是 C₃-C₆ 伸烷基橋，其可以具有一個、二個或三個雙鍵及/或與芳基及/或雜芳基經一次、二次或三次熔融，在此芳基或雜芳基可以具有一個

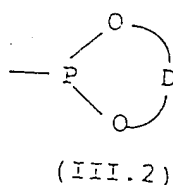
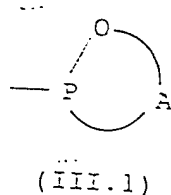
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

、二個或三個以下的取代基：烷基、環烷基、芳基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、氰基、羧基或 NE^1E^2 ，其中 E^1 及 E^2 具有上述的定義，

Y 是化學式 III.1 或 III.2 之基

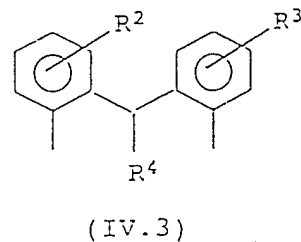
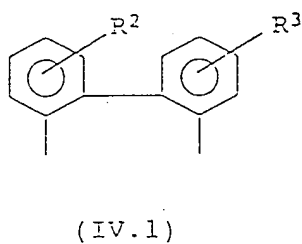


在此

D 可以具有先前為 A 說明的定義，

或鹽類與其混合物。

- 根據申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中 A 是與亞膦酸基的部份鍵結在一起的 5-至 6-元雜環，其可與環烷基、芳基及/或雜芳基以一次、兩次或三次熔融，在此熔融基可以具有一個、兩個或三個上述的取代基。
- 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之觸媒，在此 A 是化學式 IV.1 或 IV.2 或 IV.3 之基



六、申請專利範圍

在此

R^2 及 R^3 彼此單獨是氫、烷基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基或氰基，

R^4 是氫、烷基(以甲基較佳)或芳基(以苯基較佳)，其可以烷基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基或氰基取代。

4. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之觸媒，在此

R^1 是苯基或萘基，其可以具有一個、二個或三個以下的取代基：烷基、烷氧基、鹵素、硝基、氰基、羧基或 NE^1E^2 ，在此 E^1 及 E^2 具有上述的定義，或

R^1 是化學式 II 之基，在此

X 是 C_4 - C_5 -伸烷基橋，其可以具有一個、二個或三個雙鍵及/或經一次、二次熔融成芳基及/或雜芳基經，在此芳基或雜芳基可以具有一個、二個或三個以下的取代基：烷基、環烷基、芳基、烷氧基、環烷氧基、芳氧基、鹵素、硝基、氰基、羧基或 NE^1E^2 ，在此 E^1 及 E^2 具有上述的定義，及

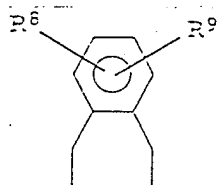
Y 是化學式 III.1 或 III.2 之基，在此 D 是化學式 IV.1、IV.2 或 IV.3 之基。

5. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之觸媒，在化學式 I 中， R^1 是化學式 II 之基，在此 X 是化學式 X.1 至 X.5 之殘基

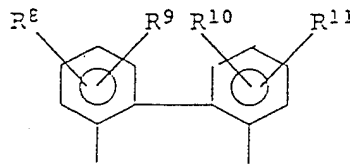
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

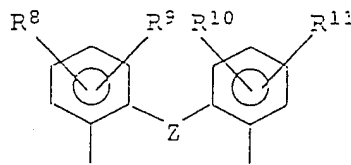
六、申請專利範圍



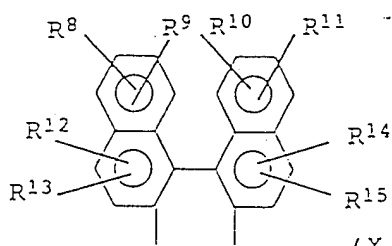
(X.1)



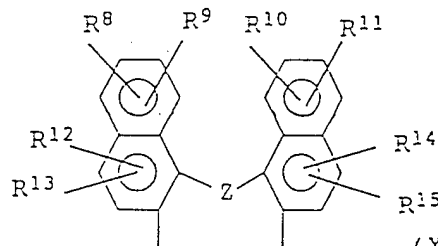
(X.2)



(X.3)



(X.4)



(X.5)

其中

Z 是 O、S、NR¹⁶ 或 CHR¹⁷，其中

R¹⁶ 是烷基、環烷基或芳基，及

R¹⁷ 是氫、烷基、環烷基或芳基，在此芳基取代基可以具有一個、兩個或三個以下的取代基：烷基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、烷氧基羰基或氰基，

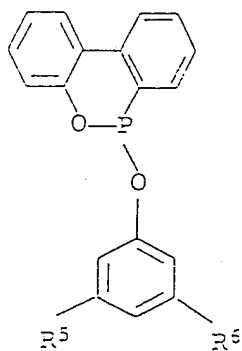
R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴ 及 R¹⁵ 彼此單獨是氫、烷基、烷氧基、鹵素、三氟甲基、硝基、烷氧基羰基或氰基。

6. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之觸媒，在化學式 I 之亞膦酸配體係選自化學式 Ia 至 Ih 之配體

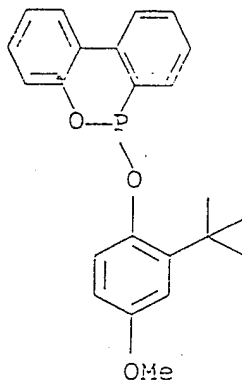
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

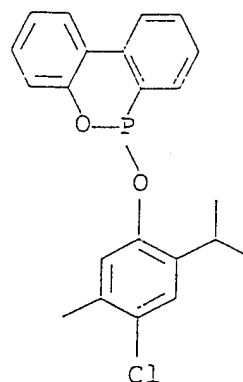
六、申請專利範圍



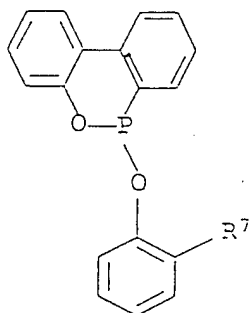
(Ia)



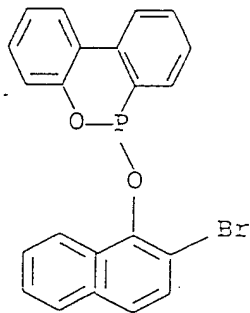
(Ib)



(Ic)



(Id)

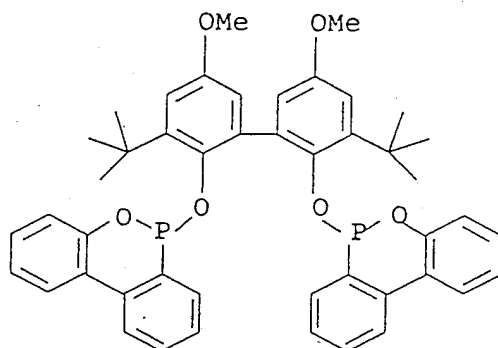


(Ie)

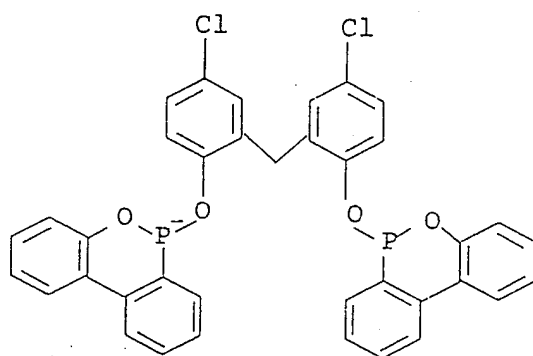
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

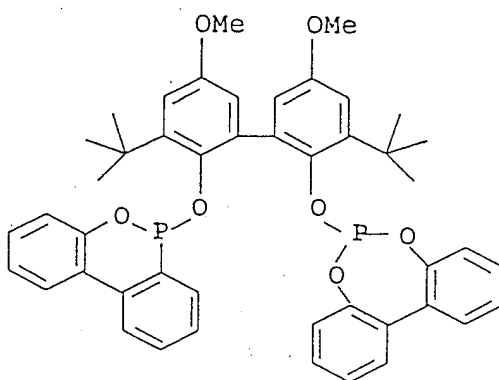
六、申請專利範圍



(If)



(Ig)



(Ih)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

在此

R^5 及 R^6 彼此單獨是氫或三氟甲基，

R^7 是氟或三氟甲基。

7. 一種供製備根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項觸媒之方法，其包含將至少一個化學式 I 之亞膦酸配體與鎳或鎳化合物在還原劑的存在下反應或與鎳(0)錯合物在惰性溶劑中反應。
8. 一種以丁二烯或含 1,3-丁二烯之烴混合物的催化加氫氰化作用製備具有未共軛 $C=C$ -及 $C\equiv N$ 鍵之單烯烴 C_5 單腈混合物之方法，其包括在根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項觸媒的存在下發生加氫氰化作用。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中係使用具有至少 10 體積%之 1,3-丁二烯含量之烴混合物，以至少 25 體積%較佳，特別是至少 40 體積%。
10. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中係使用來自石油加工的 C_4 餾份當成含 1,3-丁二烯之烴混合物。
11. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中生成的產品混合物包括異構的戊烯腈及甲基丁烯腈，如 3-戊烯腈、4-戊烯腈及 2-甲基-2-丁烯腈。
12. 根據申請專利範圍第 11 項之方法，其中 3-戊烯腈對 2-甲基-3-丁烯腈之比例是至少 1.9 : 1，以至少 2.1 : 1 較佳。
13. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，在此除了加氫氰化作用之外，也將觸媒利用於烴混合物及/或單烯烴 C_5 單腈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

之定位及雙鍵異構化作用。

14. 一種供製備己二醯腈之方法，其包括在此適合於在進一步的流程及/或在根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項觸媒的存在下之異構化作用之後，以根據申請專利範圍第 8 項至第 13 項製備的 C_5 單腈混合物之催化加氫氰化作用。
15. 在烯烴的加氫氰化作用及/或定位與雙鍵異構化作用中使用含有化學式 I 之配體之觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂