

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/32

C07C 29/44

C07C 33/03 C07C 33/035

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196580.3

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1090166C

[22] 申请日 1997.7.14

[21] 申请号 97196580.3

[30] 优先权

[32]1996.7.20 [33]DE [31]19629369.3

[32]1996.10.11 [33]DE [31]19642278.7

[86] 国际申请 PCT/EP97/03742 1997.7.14

[87] 国际公布 WO98/03456 德 1998.1.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.1.20

[73] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 P·施瓦布 A·赫恩 R·帕西洛

[56] 参考文献

W09604289 1996.2.15 _

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 吴大建

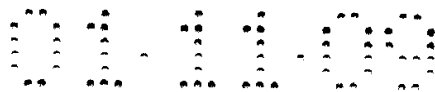
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 由烯烃制备醇和/或醛的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种通过烯烃与醇的交叉置换反应由烯烃制备醇和/或醛的方法,该方法是在通式(I) $X^1X^2L^1L^2Ru = CR^1R^2$ 的催化剂存在下,通过烯烃与分子中包括至少一个 C=C 双键且至少一个羟基位于相对于 C=C 双键的烯丙位上的醇进行交叉置换反应进行的,随后任选地氢化和/或异构化,其中 R¹和 R²代表氢或含有至少一个杂原子的任意 C-有机基团,X¹和 X²彼此独立地代表阴离子配体;以及 L¹和 L²彼此独立地代表中性给电子配体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种在式 (I) 催化剂存在下:



5 其中

R^1 和 R^2 为氢或有机基团或甲硅烷基;

X^1 和 X^2 为阴离子配体; 和

L^1 和 L^2 为中性给电子配体;

10 通过烯烃与分子中包括至少一个 C=C 双键的醇进行交叉置换反应、随后
任选地氢化和/或异构化, 从烯烃制备醇和/或醛的方法, 该方法包括使
用分子中含有至少一个双键的醇, 且其中至少一个羟基位于相对于 C=C
双键的烯丙位上。

15 2. 权利要求 1 的方法, 其中使用含有至少一个末端 C=C 双键的单取代
烯烃。

3. 权利要求 2 的方法, 其中使用含有末端 C=C 双键的直链烯烃。

4. 权利要求 1 的方法, 其中使用含有至少一个 C=C 双键的环状烯烃。

20

5. 权利要求 4 的方法, 其中使用含有一个 C=C 双键的单环烯烃。

6. 权利要求 1 的方法, 其中使用烯丙醇 和/或丁烯二醇作为分子中含
有至少一个双键的醇。

25

7. 权利要求 1 的方法, 其中烯丙醇通过乙烯与丁-2-烯-1, 4-二醇
进行的置换反应制得。

30

8. 权利要求 1 的方法, 其中使用 X^2 和 X^1 为卤素, L^2 和 L^1 为取代膦, R^1
为芳基且 R^2 为氢的式 (I) 置换作用催化剂。

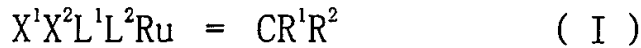
9. 权利要求 1 的方法，其中置换反应在 -20 至 $+120^{\circ}\text{C}$ 下进行。
10. 权利要求 1 的方法，其中所用烯烃与所用醇的摩尔比为 $100:1 - 1:100$ 。
- 5
11. 权利要求 1 的方法，其中置换反应是在 $0.5 - 325$ 巴压力下进行。

说明书

由烯烃制备醇和/或醛的方法

5

本发明涉及一种由烯烃制备醇和/或醛的方法，该方法是在式 (I) 催化剂存在下：



10

其中

R^1 和 R^2 为氢，或有机基团，或甲硅烷基；

X^1 和 X^2 为阴离子配体；和

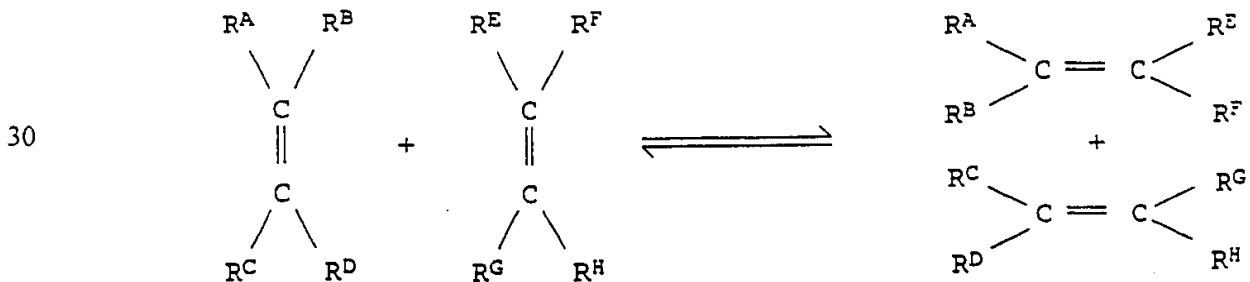
L^1 和 L^2 为中性给电子配体；

15 使烯烃与分子中包括至少一个 C=C 双键的醇进行交叉置换反应，随后任选地氢化和/或异构化进行的。

醇是制备例如邻苯二甲酸酯、丙烯酸酯或磺酸酯的有机合成中的重要溶剂或中间体。醛则用作例如制备相应的醇或酸的中间体。

20 一种公知的且工业上普遍采用的烯烃反应是烯烃催化置换反应。有关烯烃置换反应的综述例如可参见 K. Weissermel 和 H.-J. Arpe 的《工业有机化学》一书中的第 94 - 98 页(第 4 版, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim)。

25 烯烃置换反应形式上是表示两个烯烃分子相互交换亚烷基基团的反应。反应机理通常认为是先金属催化分解原始烯烃中的双键，然后再形成双键得到产物。反应是可逆的。下面给出了此反应的普通正规方程式，该方程式强调了标记为 R^A 、 R^B 、... R^H 的取代基的交换，但没有考虑实际顺式/反式立体化学：



总的来说，自置换反应与交叉置换反应的区别在于，自置换反应是

一种烯烃转化为摩尔质量不同的两种烯烃混合物的反应，其实例是两分子丙烯转化为一分子乙烯和一分子 2 - 丁烯，而交叉置换反应则是指两种不同的烯烃转化成两种新烯烃的反应，其实例是转化丙烯与 1 - 丁烯成乙烯和戊烯。

5 文献中记载的官能化烯烃（即由附加元素与适当碳和氢组成的化合物）的置换反应要远远少于纯烯烃的置换反应。最常见的实例涉及不饱和醚、酯和卤化物的置换反应。例如，J. C. Mol 和 E. F. G. Woerlee 在英国化学会志·化学通信(J. Chem. Soc., Chem. Commun.), 1979, 330-331 页中描述了在负载于氧化铝载体上的锡促进的氧化铈催化剂存在下
10 在下不饱和醇的醚及甲酸酯的置换反应，其中伴随有乙烯的消除。US-A-5, 342, 985 中公开了不饱和醇的醚及酯在特殊有机铈氧化物存在下的自-置换反应。

GB-A-2 131 429 记载了官能化烯烃的自-或交叉-置换反应（通常又称作歧化反应）。根据该现有技术的所有其它部分，优选其中第 1 页第
15 49 - 52 行中所述的非羟基含氧取代基。原则上，不能由这一文献推断出羟基取代烯烃具有适合于置换反应的性能。根据 P. Schwab, R. H. Grubbs 和 J. W. Ziller, 美国化学会会志(J. Am. Chem. Soc.), 118 (1996) 100-110 页所述， ω - 羟基取代的 α - 烯烃（即其中羟基要比其在烯丙位位置更远离双键的烯烃），如 4 - 戊烯 - 1 - 醇，可以借助特种铈催化剂
20 进行置换反应。然而，这种具有 ω 羟基的 α - 烯烃显示不出如具有烯丙位羟基的烯烃那样的已知高活性，尤其是无烯丙基异构化趋势。

在 α - 烯烃与其中的氧取代基比其在烯丙位情况下更远离双键的羟基烯烃进行的置换反应中，至少有两个碳加成到原始 α - 烯烃上。因此，在具有特定碳原子数的普通工业用 α - 烯烃的基础上，不可能通过与这种
25 羟基烯烃的置换反应得到具有如下碳骨架的醇或醛，所述的碳骨架由 α - 烯烃的原始碳骨架通过正好加成一个碳而产生。但是，恰恰是这种通过仅加入一个 C 原子得到醇和醛在工业上非常重要。在工业上，这些醇和醛通过羰基合成法得到，其中 α - 烯烃与一氧化碳和氢的混合物反应形成醛。然而，这种加氢甲酰化方法的缺点在于只有 α - 烯烃才能进行反应，
30 而且加氢之后，仅得到伯醇。此外，正-产物与不希望的异-产物的比例不能令人满意。加氢甲酰化不能得到烯丙醇，而代之的是必须通过至少

两步法由丙烯制备。

因此，本发明的目的是开发一种由 α -烯烃制备醇和/或醛的方法，该方法可以简单而又高选择性地制得这些产物，同时还能在极大程度上避免异构-产物形成。而且，还应当可以在工业上使用这一方法来代替普遍使用的羰基合成法。因此，通过应用此方法，还应当能够由工业上普遍存在的烯烃原料制得广泛需要的醇和/或醛。为此，所得醇和/或醛的碳架必须通过扩充正好一个碳在所用烯烃的碳架基础上产生。此外，考虑到增加的适应性，该方法还应当可以制备仲和叔醇，而且还应当能够由非线性 α -烯烃原料制备工业上需要的正-醇。此外，该方法开辟了一条制备烯丙醇的简单路线。

现已发现，这一目的可通过一种由烯烃制备醇和/或醛的方法实现，该方法是在式 (I) 催化剂存在下：



其中

15 R^1 和 R^2 为氢或有机基团或甲硅烷基；

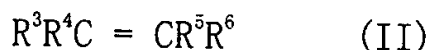
X^1 和 X^2 为阴离子配体；和

L^1 和 L^2 为中性给电子配体；

使烯烃与分子中包括至少一个 $C = C$ 双键的醇进行交叉置换反应，随后任选地氢化和/或异构化进行的，该方法包括使用分子中含有至少一个双键的醇，且其中至少一个羟基位于 $C=C$ 双键的烯丙位上。

本发明的基础基于下述意想不到的发现：式 (I) 钌化合物不仅对羟基是稳定的，而且对烯丙醇也是稳定的，即具有烯丙位羟基的烯烃（这类化合物通常是高活性的，而且非常容易异构化）在这些催化剂存在下可以进行置换反应。

25 本发明新方法适用的起始物为通常具有 3 - 50 个碳原子、尤其是具有 3 - 30 个碳原子、优选具有 3 - 20 个碳原子的式 (II) 烯烃：



其中的 R^3 ， R^4 ， R^5 和 R^6 独立地可以为氢或脂族、脂环族、芳族、芳代脂族或杂芳族基团，例如烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基例如苯基、烷芳基或芳烷基。这些基团可以被其它有机基团取代，而且还可以包含杂原子，例如烷氧基取代基、酯基或氨基或烷基氨基官能团形



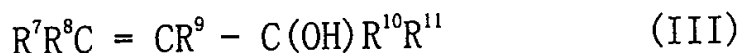
式。诸如氧、硫和氮之类的杂原子还可以为芳基或环状基团的一部分。 R^3 与 R^4 , 和/或 R^5 与 R^6 还可以是环系部分, 例如包括 R^3 、 R^4 及它们所连接的双键碳, 或包括 R^5 、 R^6 及它们所连接的双键碳的 4-16 碳环系。单-或多环烯烃, 即其中 R^3 与 R^5 或 R^6 , 和/或 R^4 与 R^5 或 R^6 , 并且在每
5 种情形下都还与双键碳一起形成的环系以及其中 R^3 与 R^4 , 和/或 R^5 与 R^6 形成的环系都同样可以为包括这些基团和以及 (如果合适的话) 相应的双键碳的环系部分, 还可以通过打开它们的所有含有易发生置换反应的双键的环, 而转化为醇。

优选的是, 本发明新方法中所用的烯烃为含有 3-20 个碳原子和
10 至少一个末端 $C=C$ 双键的单取代烯烃。这些烯烃中, R^4 、 R^5 和 R^6 均为氢。 R^3 为含有至少一个碳原子的有机基团。本发明新方法中优选使用的 α -烯烃的实例为其中 R^3 为含有 1-18 个碳原子的直链饱和烷基的烯烃, 其中所述的直链饱和烷基如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基或癸基。 R^3 还可以为含有 3-18 个碳原子的
15 饱和环烷基, 例如环戊基, 环己基或环庚基。 R^3 也可以为支链饱和烷基, 例如 2-丙基, 2-丁基, 2-甲基-1-丙基, 1, 1-二甲基乙基或任何支化的异构戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。 R^3 还可以为含有一个或多个双键和/或三键的不饱和基团, 这些不饱和基团通过从上述饱和基团中正式除去相邻碳原子上的至少两个碳原子而形成,
20 例如可以为乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 1-丙-2-烯基, 1-丁-2-烯基或 1-丁-3-烯基。 R^3 同样还可以为芳基, 例如未取代的或取代的苯基或 1-或 2-萘基。

本发明新方法中同样优选使用含有 4-16 个碳原子的环烯烃。在这些烯烃中, R^3 与 R^5 或 R^6 , 和/或 R^4 与 R^5 或 R^6 , 在每种情形下都与双键碳
25 原子, 一起形成环系。除易发生置换反应的双键以外, 这一环系还可以包括另外的双键或三键, 或杂原子如氧、硫或氮。环烯烃还可以被惰性基团取代。本发明使用含有至少一个 $C=C$ 双键的环状烯烃, 优选使用含有一个 $C=C$ 双键的单环烯烃。可用于本发明新方法中的环烯烃的实例包括环戊烯, 环庚烯, 环辛烯, 环辛二烯, 环十二碳烯, 环十二碳二烯,
30 环十二碳三烯, 二聚环戊二烯, 降冰片烯或降冰片二烯。

如下面式 (III) 所示, 本发明新方法中所用的分子内含有至少一个双键的醇, 在其双键的烯丙位上含有至少一个羟基。在下文中, 它们

一般称作烯丙醇。



5 其中 R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 和 R^{11} 独立地可以为氢或脂族、脂环族、芳族、芳代脂族或杂芳族基团, 例如烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基例如苯基、烷芳基或芳烷基。这些基团可被另外的有机基团取代, 而且还可以包括杂原子, 例如烷氧基取代基、酯基或氨基官能团或烷基氨基官能团形式。诸如氧、硫和氮之类的杂原子还可以是芳基或环状基团的构成部分。这些基团可以彼此连接而且还可以是具有例如 4 - 12 个碳原子的环系的构成部分。

10 如果在本发明新方法中使用这种烯丙醇, 即其中基团 R^{10} 和/或 R^{11} 不为氢, 但为例如一个或两个烷基或芳基, 链烯基或炔基或其它取代基, 则能够形成仲或叔醇。这些仲或叔醇不能通过羰基合成法制备。本发明新方法的附加优点是能够产生仲和叔醇。

然而, 由于工业上高度需要伯醇, 因而在多数情况下 R^{10} 和 R^{11} 都为氢。

20 R^7 , R^8 和 R^9 彼此独立地可以为氢或含有 1 - 10 个碳原子的直链饱和烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基或癸基。它们还可以为含有 3 - 10 个碳原子的饱和环烷基, 例如环戊基, 环己基或环庚基。它们也可以为支链饱和烷基, 例如 2 - 丙基, 2 - 丁基, 2 - 甲基 - 1 - 丙基, 1, 1 - 二甲基乙基或任何支化的异构戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。另外, 这些基团还可以为含有一个或多个双键和/或三键的不饱和基团, 这些不饱和基团通过从上述饱和基团中正式除去相邻碳原子上的至少两个碳原子而形成, 其实例包括乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 1 - 丙 - 2 - 烯基, 1 - 丁 - 2 - 烯基或 1 - 丁 - 3 - 烯基。它们同样还可以为芳基, 例如未取代的或取代的苯基或 1 - 或 2 - 萘基。所有这些基团都还可以含有惰性取代基和/或杂原子。它们也可以经由杂原子 (例如氧、氮或硫) 而与烯丙醇的 C 原子连接, 例如含有 1 - 10 个碳原子的烷氧基或烷硫基。

30 这类能够从工业上大量获得并优选用于本发明新方法中的醇的实例有 2 - 丙烯 - 1 - 醇 (烯丙醇) 和 2 - 丁烯 - 1, 4 - 二醇 (丁烯二醇)。

这些醇还可以以至少两种不同化合物的混合物形式使用，例如烯丙醇与丁烯二醇的混合物。

在本发明的优选实施方案中，所用的烯烃为乙烯，并与丁烯二醇反应形成烯丙醇。

5 无环烯烃与烯丙醇的置换反应不仅产生新的烯丙醇，而且还产生烯烃偶合产物。 α -烯烃与烯丙醇的置换反应产生需要的置换产物和偶合产物乙烯。在本发明方法中，所产生的偶合产物（例如乙烯）可以加以回收，并可以再用作例如其它方法的原料。 α -烯烃与丁烯二醇的置换反应
10 第一步首先产生需要的置换产物和偶合产物烯丙醇，后者随后再与 α -烯烃反应产生最后的偶合产物乙烯。如果采用其中 R^7 和/或 R^8 不为氢的长链烯丙醇和/或其双键不位于末端的烯烃进行制备，则得到的偶合产物为高级烯烃。如果使用包括至少一种高级烯丙醇的醇混合物和/或包括至少一种其双键不位于末端的烯烃的烯烃混合物，结果得到偶合产物和/或产物的混合物，进而可通过适当的公知物理分离技术（例如蒸馏）进行后处
15 理。

在环系烯烃与烯丙醇的置换反应中，含烯属双键的环被打开。因此，通过使环烯烃与烯丙醇进行置换反应，可以产生开链醇，其碳架的碳原子至少比所用环烯烃的碳架多三个碳原子。如果按照本发明方法使环烯烃与丁烯二醇反应，则产生 α, ω -二醇。因此，本发明的新方法开辟了一
20 条用环烯烃代替 α -烯烃制备直链醇的新路线，这样在醇的制备中提供了更高的适应性。

乙烯与丁烯二醇形成烯丙醇的置换反应当然仅产生烯丙醇，不存在偶合产物。乙烯与烯丙醇的置换反应当然不会导致不能使用的新产物的合成。

25 本发明新方法中所用的催化剂系 WO-A-93/20111 中所公开的钌-亚烷基化合物、A.W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau 和 A.F.Noels 在 英国化学会志·化学通讯 (J. Chem. Soc., Chem. Commun.) 1995, 1127-1128 中所述的钌基催化剂体系、或 Schwab, Grubbs 和 Ziller, loc. cit 所公开的钌化合物，这些催化剂化合物都具有通式 I：

30



在该式中， R^1 和 R^2 独立地可以为氢或有机基团或甲硅烷基。

适宜的有机基团的实例包括含有1 - 20个碳原子的烷基、环烷基或芳基，含有2 - 20个碳原子的链烯基或炔基，含有1 - 20个碳原子的羧酸酯基，含有1-20个碳原子的烷氧基或芳氧基，含有2 - 20个碳原子的链烯氧基或炔氧基，含有2 - 20个碳原子的烷氧羰基，含有1 - 20个碳原子的烷硫基，或含有1 - 20个碳原子的烷基磺酰基或烷基亚磺酰基，所有这些基团本身可以为取代的。

适宜的甲硅烷基是被有机基团取代的甲硅烷基。有机取代基的实例包括含有1 - 20个碳原子的烷基、环烷基或芳基、含有1 - 20个碳原子的烷氧基或芳氧基、或二烷基-或二芳基-或烷基芳基氨基。

优选的催化剂为式(I)钌化合物，其中 R^1 和 R^2 之一为氢。特别优选那些式(I)化合物，即其中 R^1 和 R^2 之一为氢，而另一个为芳基(例如苯基)或链烯基，例如其2位上被有机基团(优选芳基，例如苯基)取代的1 - 乙烯基，或为甲硅烷基，例如三烷基甲硅烷基或三芳基甲硅烷基，例如三甲基甲硅烷基或三苯基甲硅烷基。

有机基团或链烯基或甲硅烷基基团中可以存在的芳基(例如苯基)本身还可以被例如一个或多个下述基团取代：烷基、环烷基、芳基、烷氧基、烷硫基或氨基，这些基团各自有1 - 6个碳原子。适宜的取代基的实例包括甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，环己基，环戊基，苯基，甲氧基，乙氧基，甲硫基，乙硫基，氨基，甲基氨基或二甲氨基。

X^1 和 X^2 为阴离子配体，例如，独立地为卤素如氟，氯，溴或碘，氢，含有1 - 20个碳原子的烷基、环烷基或芳基，含有1 - 20个碳原子的烷氧基或芳氧基，含有3 - 20个碳原子的烷基-或芳基二酮酸根，含有1 - 20个碳原子的羧酸根，含有1 - 20个碳原子的烷基-或芳基磺酸根，含有1-20个碳原子的烷硫基，或含有1 - 20个碳原子的烷基磺酰基或烷基亚磺酰基。这些基团本身还可以被例如卤素、烷基或烷氧基取代。芳基优选为苯基或萘基。

L^1 和 L^2 为中性给电子配体。例如， L^1 和 L^2 可以独立地为磷烷或烷基-、环烷基-或芳基-取代的磷，或亚磷酸酯，次磷酸酯(phosphonites)或磷

酸酯，砷烷，锑烷，氨，或烷基-、环烷基-或芳基-取代的砷烷、锑烷，醚，脂族和芳族胺，酰胺，硫醇，硫醚，亚砷，一氧化碳，亚硝酰或 π -电子给体如芳族化合物，例如被有机基团取代的苯。苯配体的适宜有机基团为惰性有机基团，例如烷基，链烯基或烷氧基。适于用作中性配体的这种芳族 π -电子给体的一个实例为对-甲基异丙基苯。

这些配体 X^1 ， X^2 ， L^1 和 L^2 可以为四种单一配体；但还可以使用多齿阴离子配体或多齿中性配体。另外还可以使用不仅具有阴离子配位功能而且还具有中性配位功能的多齿配位体，例如环戊二烯基，茚基或芴基。

X^1 和 X^2 优选为卤离子。特别优选 X^1 与 X^2 都为氯离子。 L^1 和 L^2 优选为烷基-、环烷基-或芳基-（例如苯基-）取代的磷配体。特别优选 L^1 和 L^2 为环烷基取代的磷配体，例如三（环己基）磷或三（环戊基）磷。

本发明所用的催化剂可以独立于置换反应而单独制备，并加入到反应混合物中，不过也可以在置换反应混合物中由制备它们用的起始物料就地制备。

本发明新方法原则上可以连续或间歇式进行。该新方法通常是通过在反应器中使醇与烯烃和催化剂接触，并同步或随后后处理反应混合物而进行。同步后处理应当理解是指例如在反应进行的同时，从反应混合物中分离出至少一种产物或偶合产物的至少一些。

置换反应为平衡反应，因此依据所用的具体烯烃、醇和催化剂以及所选择的反应条件，如压力、温度和原料浓度，可以在特定位置建立起平衡。为了最大程度地提高本发明方法的实用效率，为此应广泛地适当选择反应条件，以使平衡尽可能地保持朝向所需产物一侧。而且，如果平衡位置已经不是特别有利，则普遍实用的合适做法是通过尽可能快地从反应混合物中排出主产物和/或偶合产物使平衡朝着产物一侧移动，从而能够达到最大转化程度和时空产率。如有必要，可以通过例如移出置换反应中形成的烯烃偶合产物而留下所需的醇产物的方式使平衡进行这种移动。然而，正因如此容易，也可以从反应混合物中排出所需产物本身，而且从技术或经济上讲，分离这种产物应当比分离偶合产物更有利。同样还可以同时从反应混合物中排出主产物和偶合产物，然后再将它们加以分离。此外，通过加入一种过量原料，或组合这两种方法都能够使平衡移动。

在 α -烯烃与烯丙醇和/或丁烯二醇的反应中，所形成的偶合产物为乙烯。由于乙烯的高挥发性，因而很容易通过例如蒸馏方式从反应空间排出。这种处理方式同样适用于采用双键不位于末端的烯烃和/或长链烯丙醇而产生的高级烯烃偶合产物，不过其条件是这些烯烃偶合产物的挥发性要高于其它产物。如果主产物的挥发性显著高于偶合产物，则可以从反应空间中移出主产物，而不是偶合产物。如果偶合产物和主产物的挥发性相当，则可以通过例如蒸馏方式从反应空间中馏出偶合产物与主产物的混合物，然后再通过例如精馏、共沸蒸馏（加入或不加至少一种助剂）、或其它物理分离方法加以分离。

本发明方法可以在例如搅拌反应器、环形反应器、阶式搅拌反应器或管式反应器中进行。为了在实施本发明新方法的装置中分离主产物、偶合产物和/或副产物，这些反应器要装配分离装置例如蒸馏柱，相分离器，膜分离装置，吸收装置或等效装置。

在本发明方法间歇式进行的情况下，是将烯烃原料、醇原料与催化剂，或催化剂溶液的混合物送入到进行反应的反应器内。在这种情况下，催化剂或催化剂溶液最好加到含或不含溶剂的所用烯烃原料和醇原料混合物中。一旦达到令人满意的转化程度，就后处理反应混合物并分离产物。另一方面，如果平衡位置不能令人满意，可以在加入催化剂或催化剂溶液后或者甚至在加入过程中，开始从反应空间中排出主产物和/或偶合产物，从而改变平衡。这可以通过例如从反应器中连续蒸出物料流并再循环未反应的原料到反应空间而完成。剩留在蒸馏塔底部的催化剂可再用于新一批反应中。

在本发明新方法连续进行的情况下，是将催化剂或催化剂溶液，烯烃原料和醇原料连续送入到反应空间中，反应空间中还可以含有溶剂。各组分最好不以纯净形式加入，而至少部分为至少两种组分的混合物形式，例如烯烃和醇的混合物，例如后处理本发明新方法的反应产物得到的未反应起始物料的混合物，或自其它来源得到的适用于本发明新方法中的组合物。从反应空间中连续排出主产物和偶合产物。这一操作可通过例如从反应器中连续蒸出物料流并再循环未反应原料和（如果合适的话）溶剂到反应中的方式完成。剩留在蒸馏塔底部的催化剂同样可再循环到反应中。如果必要的话（例如当发生减活化时），这些催化剂在循

环使用之前可进行再处理，或者其中至少一部分用新鲜催化剂替换。

不采用蒸馏方式，而采用例如膜技术，吸收技术或通过组合这些方法也能分离主产物和/或偶合产物。

除得到所需产物和偶合产物外，本发明新方法往往还产生有副产物。5 这些副产物为例如所用烯烃进行自-置换反应形成的高级烯烃。例如，如果使用 α -烯烃，则它们可以通过自身的置换反应（其中消去乙烯）转化为对称烯烃，其双键位于其碳架中心。尽管这些高级烯烃同样能够与所用烯丙醇进行置换反应，但它们的反应速率往往低于 α -烯烃，结果在 α -烯烃的置换反应中，从最经济有利的时空产率方面来看，这些高级烯10 烃的形成是不希望的。通过非常迅速地从平衡混合物中排出所需产物，能够避免上述高级烯烃形成。副产物可以和所需产物以及偶合产物一起从反应混合物中排出，例如通过蒸馏馏出。另一方面，副产物还可以通过不连续分离技术除去，例如，通过从反应空间中蒸出要排出（具体讲是适合这一目的）的组分流，并将除副产物之外的所有组分再循环回反15 应空间中而除去。当本发明方法连续进行时，除去这些副产物是合理的，这是由于如果不除去的话它们将不断地聚集在反应混合物中。

催化剂可以以固体形式或或者优选以在惰性有机溶剂中的形式使用，这些溶剂例如为含有4-20个碳原子的脂族烃（在反应条件下为液体），如丁烷、戊烷、己烷或庚烷，氯化烃例如二氯甲烷、氯仿或四氯20 化碳，或芳烃例如苯、甲苯或二甲苯。优选使用二氯甲烷或甲苯。反应本身可以采用除催化剂所用溶剂之外的任何溶剂来进行，或者一般是优选在无溶剂情况下进行，以增加时空产率，但催化剂所用的溶剂除外。如果使用溶剂，所用溶剂最好与催化剂溶液中使用的溶剂相同或不同。如果所用的醇为高浓度2-丁烯-1，4-二醇，则最好加入溶剂。可25 使用的加溶剂的实例包括丙酮和/或乙二醇二丁醚。

适当的反应温度一般低于200℃。为了避免副反应，在大多数情况下较有利的是在低于120℃的温度下进行反应，优选本发明新方法在低于80℃下进行。本发明新方法的实际使用温度的下限仅受可得到的经济上令人满意的时空产率限制。一般地，选择高于-20℃的温度是有利的，30 优选高于0℃，且特别优选高于+20℃。

本发明新方法中所采用的反应压力通常并不重要。例如，反应压力

可以高达 325 巴超计大气压，不过优选不高于 10 巴，尤其是不高于 2 巴。一般地，绝对反应压力要高于 20 毫巴，优选高于 0.1 巴，尤其是要高于 0.5 巴。

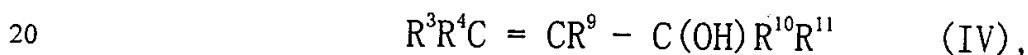
所用烯烃与所用醇的摩尔比原则上可以在非常宽的范围内变化。不过由于可能会引起烯烃或醇的自-置换反应产物的形成增加，因此上述摩尔比适宜在 100:1 - 1:100 范围内。通常更有利的是在 10:1 - 1:10 范围内。优选这一比例为 2:1 - 1:2，特别优选 1.5:1 - 1:1.5。所用烯烃与催化剂的摩尔比通常为 10:1 - 20,000:1，优选 50:1 - 8000:1，特别优选 100:1 - 5000:1。

10 反应时间一般为 1 分钟 - 5 小时。

烯烃与烯丙醇之间的置换反应产物当然仍为烯烃和烯丙醇，或者如果使用环烯烃时，产物最后为在相对于新烯丙基单元的 ω 位具有双键的烯丙醇。

15 本发明新方法产生烯烃。所产生的烯烃可以与烯丙醇分离并以偶合产物形式得到。这种烯烃偶合产物随后可在采用烯烃作为原料的任何其它方法中使用，例如聚合，氧化，热或催化裂化，或置换反应。

本发明新方法过程中得到的烯丙醇具有式 (IV) 结构 (在置换反应步骤中，根本不考虑可能的顺式/反式异构现象)：



其中 R^3 ， R^4 ， R^9 ， R^{10} 和 R^{11} 的定义同上。

25 这些醇原则上可以原样使用。不过，通常是将它们氢化以转化烯丙型双键成单键。这一转化可采用可将 C=C 双键转化为 C-C 单键而又不还原羟基的任何已知氢化技术完成。如果需要的话， R^3 ， R^4 ， R^9 ， R^{10} 和 R^{11} 中可能存在的另外双键，例如使用环烯烃情况下，在这一氢化步骤中也可以同时氢化。例如，式 (IV) 醇可在多相催化剂存在下与氢气反应，其中的催化剂包括 VIII 副族金属。适宜的催化剂包括例如负载于惰性载体如多孔硅石或多孔氧化铝上的铂或钯。

30 如果式 (IV) 烯丙醇中的 R^{10} 和 R^{11} 至少一个为氢，则还可以通过重排烯丙型双键，接着自动发生酮/烯醇互变而由这种烯丙醇制得醛或酮。如果

R¹⁰与R¹¹都为氢，就形成醛；反之如果它们中仅一个为氢，则形成酮。这种重排可采用例如负载于惰性氧化铝载体上的某些钌化合物或金属钌催化。这些利用钌催化剂存在下进行这种重排并且还可以用于本发明新方法中进一步加工烯丙醇类化合物成醛或酮的方法是公知的，例如，参见
 5 US-A-4, 117, 016, WO-A-91/03449 或 WO-A-95/19334。

按照这种方法通过 α -烯烃与烯丙醇反应产生的醇或醛最终产物与采用相同烯烃进行的羰基合成法（随后进行或不进行氢化作用）所产生的产物一致，但不同之处在于本发明新方法不产生不希望的异-醛和异-醇部分，而这些则是羰基合成法中自然得到的产物。另外，与羰基合成法截然不同，本发明方法还可以由环状烯烃制得需要的醛和醇，而且
 10 当使用R¹⁰和R¹¹中包括至少一个不为氢的基团的烯丙醇时，本发明新方法还可以用于制备仲和叔醇或酮。

实施例

15

实施例 1 - 6

将 5ml 烯烃与等摩尔量烯丙醇的混合物放入到 Schlenk 管内，并在室温下加入 RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂（其中 Ph 代表苯基，Cy 代表环己基）的 CH₂Cl₂ 溶液。烯烃、醇及催化剂的摩尔比为 100 : 100 : 1。在所有
 20 情况下，在数分钟内都观测到溶液的特征颜色从紫色变成橙色。所形成的乙烯通过计泡计逸出。反应 2 小时之后，取液样行气相色谱分析。所用烯烃、所获得的转化率、以及所测得的烯烃交叉置换反应得到的醇的选择性和烯烃自-置换反应得到的副产物的选择性都概述在下表 1 中。

表 1

实施例号	烯烃	转化率 [mol-%]	醇的选择性 [mol-%]	副产物的选择性 [mol-%]
1	1-己烯	16 %	74 % 庚烯醇	25 % 癸烯
2	1-辛烯	12 %	72 % 壬烯醇	28 % 十四碳烯
3	1-壬烯	13 %	72 % 癸烯醇	26 % 十六碳烯
4	1-癸烯	12 %	72 % 十一碳烯醇	27 % 十八碳烯

5	1-十一碳烯	12 %	71 % 十二碳烯醇	27 % 二十碳烯
6	1-十二碳烯	11 %	74 % 十三碳烯醇	26 % 二十二碳烯

实施例 7

将 25ml 环戊烯与 19.5 ml 烯丙醇(各 0.29 mol)的等摩尔混合物放入到 Schlenk 管内, 并在室温下加入 239 (0.29 mmol) RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ 的 CH₂Cl₂ 溶液。除有气体强烈逸出外(乙烯经过计泡计逸出), 还在数分钟内观测到溶液发生上述特征颜色变化。反应 30 分钟后, 取液样进行气相色谱分析。环戊烯的转化度为 83 mol-%, 各反应产物的选择性(以 mol-%表示)如下:

	2, 7-辛二烯-1-醇:	59 ;
10	2, 7, 12-十三碳三烯-1-醇:	27 ;
	2, 7, 12, 17-十八碳四烯-1-醇:	7 ;
	2-丁烯-1, 4-二醇:	6 ;
	1, 6-庚二烯:	1 .

15 实施例 8

将 25ml 顺式-环辛烯与 15 ml 烯丙醇(各 0.19 mol)的等摩尔混合物放入到 Schlenk 管内, 并在室温下加入 156mg (0.19 mmol) RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ 的 CH₂Cl₂ 溶液。除有气体缓缓逸出外(乙烯经过计泡计逸出), 还在数分钟内观测到溶液发生上述特征颜色变化。反应 2 小时后, 取出液样并通过气相色谱分析。环辛烯的转化度为 33 mol-%, 各反应产物的选择性(以 mol-%表示)如下:

	2, 10-十一碳二烯-1-醇:	76 ;
	2, 10, 18-十九碳三烯-1-醇:	4 ;
	2-丁烯-1, 4-二醇:	19 ;
25	1, 9-癸二烯:	1 .

实施例 9

将 25ml 1, 5-环辛二烯与 13.9 ml 烯丙醇(各 0.2 mol)的等摩尔混合物放入到 Schlenk 管内, 并在室温下加入 250mg (0.3 mmol) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ 的 CH_2Cl_2 溶液。除有气体强烈逸出外(乙烯经过计泡计逸出), 还在数分钟内观测到溶液发生上述特征颜色变化。反应 2 小时后, 取液样进行气相色谱分析。环辛二烯的转化度为 48 mol-%, 且各种反应产物的选择性(以 mol-%表示)如下:

2, 6, 10-十一碳三烯-1-醇:	65 ;
2, 6, 10, 14, 18-十九碳五烯-1-醇:	5 ;
2-丁烯-1, 4-二醇:	8 ;
1, 5, 9-癸三烯:	22 .

实施例 10

将 25.0ml 环戊烯与 23.9 ml 2-丁烯-1, 4-二醇(各 0.29 mol)在 5ml 乙二醇二丁醚中的等摩尔混合物放入到 Schlenk 管内, 并在室温下加入 239 mg (0.29 mmol) $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ 的 CH_2Cl_2 溶液。在数分钟内观测到溶液发生上述特征颜色变化。反应 30 分钟后, 取出液样并通过气相色谱分析。环戊烯的转化度为 24 mol-%, 且各种反应产物的选择性(以 mol-%表示)如下:

2, 7-壬二烯-1, 6-二醇:	64 ;
2, 7, 12-十四碳三烯-1, 13-二醇:	36 .

实施例 11

将 40.0g 丁烯二醇加到加压容器中, 并在室温下加入 400mg $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (其中 Ph 代表苯基, Cy 代表环己基)在 12ml 等体积 CH_2Cl_2 和 N-甲基吡咯烷酮的混合液中的溶液。然后在室温下注入乙烯至压力达到 30 巴, 将反应混合物加热到 50 °C, 并进一步加乙烯增大压力至 75 巴。在 2 小时反应过程中, 进一步加乙烯(因反应过程中压力会降低)维持反应压力为 75 巴。然后放空压力容器, 并采用气相色谱法分析所卸出的反应混合物。以气相色谱的峰面积%进行的评价表明, 丁烯二醇的转化率为 58 %, 且烯丙醇的选择性为 87 %。