(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113874340 B
(45)授权公告日 2024.09.20

(21)申请号 202080038878.8
(22)申请日 2020.05.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113874340 A
(43)申请公布日 2021.12.31
(30)优先权数据
19176760.7 2019.05.27 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/064497 2020.05.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/239721 EN 2020.12.03
(73)专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦
(72)发明人 乔纳森·艾伦·米德洛克
莉丝·玛丽卡·莫利纳里
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
专利代理师 谭玲玲
(51)Int.Cl.
C07C 29/17(2006.01)
C07C 33/02(2006.01)
C07C 33/03(2006.01)
(56)对比文件
CN 102131578 A,2011.07.20
CN 102503772 A,2012.06.20
JP S5227704 A,1977.03.02
JP S56120627 A,1981.09.22
JP S5978126 A,1984.05.04
张同生 等.给电子试剂在共轭二烯或炔烃催化选择加氢中的作用.化学学报.1993,第51卷490-495.
审查员 王艳君
权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

在磷化合物和有机硫化合物存在下将炔烃选择性氢化成烯烃

(57)摘要

本发明涉及一种在有机磷化合物(AP)和有机硫化合物(AS)的添加剂混合物存在下,使用氢化催化剂(其为负载在载体上的钯)通过氢气将炔烃选择性氢化为烯烃的方法。

CN 113874340 B

1.一种在添加剂存在下,使用作为负载在载体上的钯的氢化催化剂将炔烃选择性氢化为烯烃的方法,所述添加剂为如下的混合物:

至少一种有机磷添加剂,其为有机磷化合物;

和

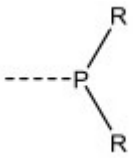
至少一种有机硫添加剂,其为有机硫化合物;

其中所述炔烃包含至少一个碳-碳三键,并且所述至少一个碳-碳三键被选择性氢化成相应的碳-碳双键以形成所述烯烃,并且所述炔烃还包含至少一个羟基。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述炔烃还包含至少一个化学官能团,所述至少一个化学官能团为至少一个碳-碳双键;其中至少另外的化学官能团通过氢化保持不变。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,作为有机磷化合物的有机磷添加剂带有膦基团或氧化膦基团。

4.根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂具有一个式(III)的膦基团,

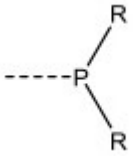


(III)

其中R是烷基基团或环烷基基团或芳基基团,并且其中虚线表示使式(III)的取代基与所述有机磷添加剂的其余部分结合的键。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,R是苯基或甲苯基基团。

6.根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂具有多于一个式(III)的膦基团



(III)

其中R是烷基基团或环烷基基团或芳基基团,并且其中虚线表示使式(III)的取代基与所述有机磷添加剂的其余部分结合的键。

7.根据权利要求6所述的方法,其特征在于,R是苯基或甲苯基基团。

8.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂选自三环已基膦、三苯基膦、三邻甲苯基膦、1,2-双(二苯基膦)乙烷、1,3-双(二苯基膦)丙烷、1,4-双(二苯基膦)丁烷、1,3-双(二苯基膦)-2-(二苯基膦)甲基-2-甲基丙烷、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘、双(2-二苯基膦乙基)苯基膦和1,1'-双(二苯基膦)-二茂铁。

9.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂选自三苯基膦、1,2-双(二苯基膦)乙烷和1,3-双(二苯基膦)丙烷。

10.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,作为有机硫化合物的所述有机硫添加剂选自选自硫醇、硫醚和二硫化物。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机硫添加剂是带有至少一个羟基的硫醚。

12.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机硫添加剂是2,2'-(乙烷-1,2-二基双(硫烷二基))双(乙烷-1-醇)



。

13.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂与所述有机硫添加剂的摩尔比在10:1-1:10的范围内。

14.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂与所述有机硫添加剂的摩尔比在5:1-1:5的范围内。

15.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述有机磷添加剂与所述有机硫添加剂的摩尔比在2:1-1:2的范围内。

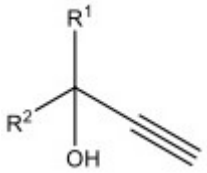
16.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述添加剂混合物与所述催化剂的重量比在0.01:1-100:1的范围中。

17.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述添加剂混合物与所述催化剂的重量比在0.1:1-10:1的范围中。

18.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述添加剂混合物与所述催化剂的重量比在0.2:1-3:1的范围中。

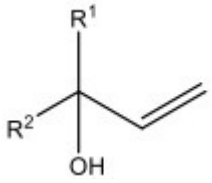
19. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述炔烃是炔醇。

20.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述炔烃是式(I)的炔醇



(I)

并且所述烯烃是式(II)的烯醇



(II)

其中

R^1代表H或甲基或乙基基团;并且

R^2代表具有1至46个C原子的饱和或不饱和直链或支链或环状烃基基团,任选地包含至少一个化学官能团;

或者

R^1和R^2一起代表形成5元至7元环的亚烷基基团;

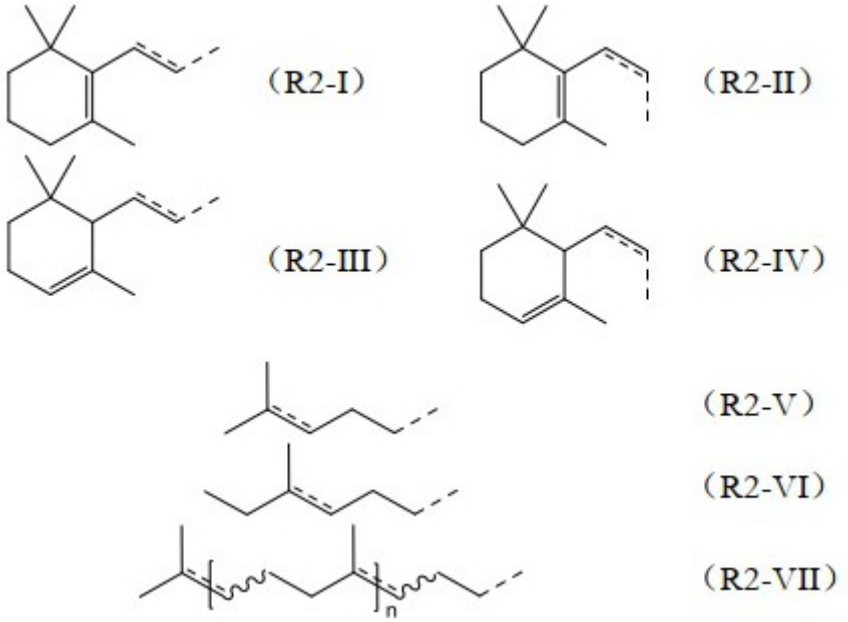
前提条件是R^1在式(I)和(II)中具有相同的含义,并且R^2在式(I)和(II)中具有相同的含义。

21.根据权利要求20所述的方法,其特征在于,R^1甲基或乙基基团;并且

R^2代表具有1至46个C原子的饱和或不饱和直链或支链或环状烃基基团,任选地包含至少一个羟基基团。

22.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于R^2选自由以下项组成的组:式(R2-I)、

(R2-II)、(R2-III)、(R2-IV)、(R2-V)、(R2-VI)和(R2-VII)，



其中虚线表示使式(R2-I)、(R2-II)、(R2-III)、(R2-IV)、(R2-V)、(R2-VI)或(R2-VII)的取代基与所述式(I)或式(II)的化合物的其余部分结合的键；

并且其中具有虚线 ------ 的任何键彼此独立地表示碳-碳单键或碳-碳双键；

并且其中任何波浪线彼此独立地表示碳-碳键，所述碳-碳键当与碳-碳双键连接时处于Z构型或E构型；

并且其中n代表1、2、3、4、5或6。

23.根据权利要求22所述的方法，其特征在于，n代表1或2或3。

24.根据权利要求22所述的方法，其特征在于，n代表3或2。

25.根据权利要求22所述的方法，其特征在于，n代表2。

26.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述氢化是在没有任何有机溶剂的情况下进行的。

27.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述载体是碳。

28.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述载体是无机载体。

29.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述载体是氧化物或碳酸盐。

30. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述载体是氧化硅、氧化铝或氧化铈或氧化钛或碳酸钙。

31.一种组合物，其包含

-炔烃，所述炔烃包含至少一个羟基；

-氢化催化剂，为负载在载体上的钯；和

-至少一种有机磷添加剂，所述有机磷添加剂为一种有机磷化合物；和

-至少一种有机硫添加剂，所述有机硫添加剂为一种有机硫化合物。

在磷化合物和有机硫化合物存在下将炔烃选择性氢化成烯烃

技术领域

[0001] 本发明涉及将炔烃氢化成烯烃。

背景技术

[0002] 可以在贵金属催化剂的存在下通过氢气将炔烃氢化成烯烃。钯催化剂可用于将炔烃氢化成烯烃。

[0003] 炔烃的重要类型是炔醇,而烯烃的重要类型是烯醇。炔醇或烯醇分别是以工业规模生产并且具有高度重要性的物质,特别是对于维生素和芳香化学品领域。此类重要的炔醇和烯醇的非穷举性列表是2-甲基丁-3-炔-2-醇、2-甲基丁-3-烯-2-醇、3,7-二甲基辛-6-烯-1-炔-3-醇、3,7-二甲基辛-1,6-二烯-3-醇、3,7,11,15-四甲基十六碳-1-炔-3-醇和3,7,11,15-四甲基十六碳-1-烯-3-醇。

[0004] 在炔烃和炔醇氢化中存在几个问题。一个问题是除了碳-碳三键之外,最终存在的其他化学基团也可能被氢化。在一定程度上,这个问题可以通过使用保护基团来解决。然而,这需要附加的保护和去保护步骤,此考虑到附加的时间、成本和废物形成是不利的。

[0005] 另一个问题是高转化率下的选择性不够高。与任何化学反应中一样,目标是将尽可能多的起始材料转化成所需产物。在目前的情况下,存在获得尽可能高的转化率的进一步动力,因为炔烃和炔醇(即起始材料)以及烯醇(即选择性氢化的产物)非常难以分离。因此,以部分转化率进行反应,之后分离未反应的起始材料并重复反应是非常困难的。

[0006] 炔烃、炔醇的选择性氢化中的一个特别有问题的方面是过度氢化。过度氢化描述了以下效应:炔烃、炔醇的氢化不会分别在烯烃、烯醇阶段停止,而是继续以产生大量烷醇,即氢化反应不会选择性地仅将碳-碳三键氢化成碳-碳双键,而是碳-碳双键也被大量氢化成碳-碳单键。过度氢化的化合物可能很难与所需产物分离。

[0007] Lindlar在US 2,681,938中公开了一种使用由铅或铋改性的钯催化剂将炔烃选择性氢化成烯烃的方法。

[0008] 在US 3,715,404中公开了一种使用通过一些特定的有机硫化合物部分失活的钯催化剂进行的选择性氢化。

[0009] WO 2016/038454 A1公开了一种在三苯基膦硫(triphenylphosphine sulfide)存在下使用负载在载体上的钯作为氢化催化剂将乙炔选择性氢化为乙烯的方法。

[0010] 此外,炔烃,尤其是炔醇的氢化导致形成不希望的副产物,例如形成分别由炔烃或烯烃、以及炔醇或烯醇衍生的二聚体或低聚物。

发明内容

[0011] 因此,本发明要解决的问题是提供一种将炔烃(尤其是炔醇)选择性氢化成烯烃(尤其是烯醇)的方法,该方法产生高转化率、高选择性和低过度氢化。

[0012] 令人惊讶的是,根据权利要求1的方法已经为这个问题提供了解决方案。已经发现,特别是使用具有2个或更多个膦基的添加剂非常有利于提供这种所需特性的组合。

[0013] 本发明的其他方面是其他独立权利要求的主题。特别优选的实施方式是从属权利要求的主题。

具体实施方式

[0014] 在第一方面中,本发明涉及一种在添加剂存在下,使用氢化催化剂(其为负载在载体上的钯)将炔烃选择性氢化为烯烃的方法,所述添加剂为如下的混合物:

[0015] 至少一种添加剂(AP),其为有机磷化合物;

[0016] 和

[0017] 至少一种添加剂(AS),其为有机硫化合物;

[0018] 其中所述炔烃包含至少一个碳-碳三键,并且所述至少一个碳-碳三键被选择性氢化成相应的碳-碳双键以形成所述烯烃。

[0019] 为了清楚起见,本文件中使用的一些术语定义如下:

[0020] 在本文件中,"C_{x-y}烷基"基团是包含x至y个碳原子的烷基,即例如,C_{1-3}烷基是包含1至3个碳原子的烷基。烷基可以是直链或支链的。例如-CH(CH_3)-CH_2-CH_3被视为C_4烷基。

[0021] 在该文件的任何式中的任何波浪线代表碳-碳键,所述碳-碳键当与碳-碳双键连接时处于Z构型或E构型。

[0022] 在若干式中存在用于符号或基团的相同标记的情况下,在本文件中,在一个特定式的上下文中作出的对所述基团或符号的定义也适用于包含所述相同标记的其他式。

[0023] 在本文件中,"炔烃"是在其化学式中具有至少一个碳-碳三键的化合物。炔烃可以包含至少一个另外的/额外的化学官能团,特别是羟基和/或碳-碳双键。

[0024] 在本文件中,"炔醇"是在其化学式中具有至少一个碳-碳三键和至少一个羟基的化合物。换句话说,炔醇是羟基官能化的炔烃。

[0025] 类似地,"烯烃"是在其化学式中具有至少一个碳-碳双键的化合物。烯烃可以包含至少一个另外的/额外的化学官能团,特别是羟基。

[0026] 类似地,"烯醇"是在其化学式中具有至少一个碳-碳双键和至少一个羟基的化合物。换句话说,烯醇是羟基官能化的烯烃。

[0027] 在本文件中,"烃基"基团是一价基团,其在形式上是通过从烃中去除氢原子而形成的。

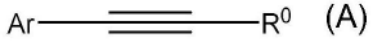
[0028] 炔烃

[0029] 在该方法中,炔烃被选择性氢化成相应的烯烃。

[0030] 对于本发明来说重要的是氢化是选择性的,即将碳-碳三键还原成相应的碳-碳双键。换句话说,炔烃中可能存在的任何其他化学基团不会被所述氢化反应改性。具体地,氢化在以下意义上来说也是选择性的:烯烃的碳-碳双键没有被进一步氢化成碳-碳单键或至少没有被显著地进一步氢化成碳-碳单键("过度氢化")。

[0031] 此外,已经观察到,通过上述方法,除了过度氢化的产物的形成减少之外,其他副产物的形成,例如衍生自起始材料或产物的二聚体或低聚物的形成也显著减少。

[0032] 在一个实施方式中,炔烃优选为具有至少一个碳-碳三键和任选的至少一个碳-碳双键的烃。优选地,在该实施方式中,所述炔烃具有芳族取代基。炔烃优选具有式(A)

[0033] 

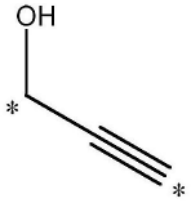
[0034] 其中Ar代表芳族基团,其还可带有一些烷基或烯基;并且其中R^0是H或烷基(优选C_{1-4}-烷基),或烯基(优选C_{1-4}-烯基),或Ar^1,其中Ar^1代表芳族基团,其可以进一步带有一些烷基(优选C_{1-4}-烷基)或烯基(优选C_{1-4}-烯基)。优选地Ar^1=Ar。进一步优选Ar是苯基。

[0035] 优选地,式(A)的炔烃是苯乙炔(=乙炔基苯)或二苯乙炔(=1,2-二苯基乙炔=tolane)。

[0036] 炔烃优选还包含至少一个附加的化学官能团,特别是至少一个羟基和/或至少一个碳-碳双键;其中至少另外的化学官能团通过氢化保持不变。

[0037] 在一个非常优选的实施方式中,炔烃是炔醇。优选地,炔醇是具有附接到碳的羟基的炔醇,该碳处于该炔醇的碳-碳三键的α位,即该炔醇优选地是α-炔醇。

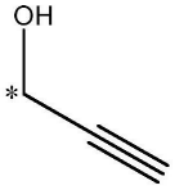
[0038] 炔醇优选具有以下结构要素

[0039] 

[0040] 在其结构式中,其中*表示其他一个或多个取代基的一个或多个位置。

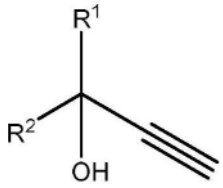
[0041] 在甚至更优选的实施方式中,炔醇是其中碳-碳三键是末端碳-碳三键的炔醇。

[0042] 在一个非常优选的实施方式中,炔醇具有以下结构要素

[0043] 

[0044] 在其结构式中,其中*表示其他一个或多个取代基的位置。

[0045] 在一个非常优选的实施方式中,炔烃是炔醇,并且所述炔醇是式(I)的炔醇

[0046] 

(I)

[0047] 其中

[0048] R^1代表H或甲基或乙基基团,优选地甲基或乙基基团;并且

[0049] R^2代表具有1至46个C原子的饱和或不饱和直链或支链或环状烃基基团,该基团任选地包含至少一个化学官能团,特别是至少一个羟基基团;

[0050] 或者

[0051] R^1和R^2一起代表形成5元至7元环的亚烷基基团;

[0052] 前提条件是R^1在式(I)和(II)中具有相同的含义,并且R^2在式(I)和(II)中具有相同的含义。

[0053] 在式(I)中,优选的取代基R^1是甲基基团。

[0054] 进一步优选的是在式(I)中,取代基R^2是甲基基团。

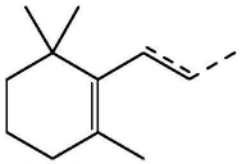
[0055] 非常优选的式(I)炔醇是2-甲基丁-3-炔-2-醇(即R^1=R^2=甲基)。

[0056] 在另一个实施方式中,R^1和R^2一起代表形成5元至7元环的亚烷基基团。该亚烷基基团可以是直链或支链的,并且任选地包含至少一个化学官能团,并且/或者是烯属不饱和的。

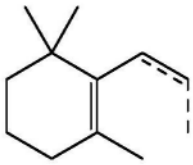
[0057] 优选地,亚烷基是亚戊基基团。该实施方式的优选炔醇之一是1-乙炔基环己-1-醇。

[0058] 在另一个优选实施方式中,取代基是R^2,其选自由以下项组成的组:式(R2-I)、(R2-II)、(R2-III)、(R2-IV)、(R2-V)、(R2-VI)和(R2-VII)

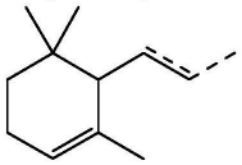
[0059]



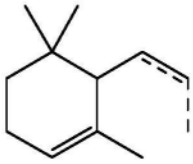
(R2-I)



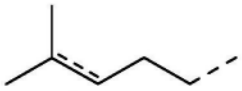
(R2-II)



(R2-III)



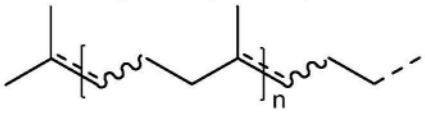
(R2-IV)



(R2-V)



(R2-VI)



(R2-VII)

[0060] 其中虚线表示使式(R2-I)、(R2-II)、(R2-III)、(R2-IV)、(R2-V)、(R2-VI)或(R2-VII)的取代基与式(I)或式(II)的化合物的其余部分结合的键;

[0061] 并且其中具有虚线(------)的任何键彼此独立地表示碳-碳单键或碳-碳双键;

[0062] 并且其中任何波浪线彼此独立地表示碳-碳键,所述碳-碳键当与碳-碳双键连接时处于Z构型或E构型;

[0063] 并且其中n代表1、2、3、4、5或6,特别是1或2或3,优选地3或2,最优选地2。

[0064] 炔醇优选为选自由以下项组成的组的炔醇:3-甲基-5-(2,6,6-三甲基环己-1-烯-1-基)戊-1-炔-3-醇、(E)-3-甲基-1-(2,6,6-三甲基环己-1-烯-1-基)戊-1-烯-4-炔-3-醇、(Z)-3-甲基-1-(2,6,6-三甲基环己-1-烯-1-基)戊-1-烯-4-炔-3-醇、(E/Z)-3-甲基-1-(2,6,6-三甲基环己-1-烯-1-基)戊-1-烯-4-炔-3-醇、3-甲基-5-(2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-基)戊-1-炔-3-醇、(E)-3-甲基-1-(2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-基)戊-1-烯-4-炔-3-醇、(Z)-3-甲基-1-(2,6,6-三甲基环己-2-烯-1-基)戊-1-烯-4-炔-3-醇、3,7-二甲基辛-6-烯-1-炔-3-醇、3,7-二甲基辛-1-炔-3-醇、(E)-3,7-二甲基壬-6-烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7-二甲基壬-6-烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7-二甲基壬-6-烯-1-炔-3-醇、3,7-二甲基壬-1-炔-3-醇、3,7,11-三甲基十二碳-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11-三甲基十二碳-6-烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7,11-三甲基十二碳-6-烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7,11-三甲基十二碳-6-烯-1-炔-3-醇、3,7,11-三甲基十二碳-10-烯-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11-三甲基十二碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、

(Z)-3,7,11-三甲基十二碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7,11-三甲基十二碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、3,7,11,15-四甲基十六碳-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6-烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6-烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6-烯-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10-烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10-烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10-烯-1-炔-3-醇、3,7,11,15-四甲基十六碳-14-烯-1-炔-3-醇、(6E,10E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6E,10Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6Z,10E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6Z,10Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10,14-二烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10,14-二烯-1-炔-3-醇、(6E,10E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6Z,10E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6E/Z,10E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6E/Z,10Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(6E/Z,10E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10-二烯-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,14-二烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,14-二烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,14-二烯-1-炔-3-醇、(E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10,14-二烯-1-炔-3-醇、(Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10,14-二烯-1-炔-3-醇、(E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-10,14-二烯-1-炔-3-醇、(6E,10E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6E,10Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6Z,10E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6Z,10Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6E,10E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6E/Z,10E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6Z,10E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、(6E/Z,10Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇、以及(6E/Z,10E/Z)-3,7,11,15-四甲基十六碳-6,10,14-三烯-1-炔-3-醇。

[0065] 氢化催化剂

[0066] 该方法使用氢化催化剂,该氢化催化剂是负载在载体上的钯。

[0067] 此类氢化催化剂主要是本领域技术人员已知的。钯是一种贵金属。在本发明中,钯负载在载体上,即钯附着和/或沉积在载体上。该载体是固体材料。

[0068] 优选地,所述载体是碳或无机载体。优选的无机载体是氧化物或碳酸盐。优选的氧化物是硅、铝或钛或铈的氧化物。特别优选的是二氧化硅、氧化铝和二氧化钛以及二氧化铈。

[0069] 二氧化硅可以用作煅制二氧化硅(pyrogenic silica)、或沉淀或研磨二氧化硅作为载体。优选地,用作载体的二氧化硅是煅制二氧化硅或沉淀二氧化硅。最优选的二氧化硅是基本上为纯SiO_2的二氧化硅。换句话说,优选的是二氧化硅载体由大于95重量%,更优选地大于98重量%,甚至更优选地大于99重量%的SiO_2组成。

[0070] 碳酸钙是优选的碳酸盐。优选的碳酸钙是沉淀碳酸钙。

[0071] 所用的载体可为混合氧化物。

[0072] 此外,负载钯催化剂可以掺杂有其他金属,例如铅。一种这种类型的众所周知的催化剂是“林德拉催化剂(Lindlar catalyst)”,其为掺杂有铅的碳酸钙负载钯(palladium

on calcium carbonate doped with lead)。此类林德拉催化剂例如可从Sigma-Aldrich、Evonik、Johnson-Matthey或Hindustan Platinum商购获得。

[0073] 更优选的氢化催化剂是碳负载钯(palladium on carbon)、二氧化硅负载钯(palladium on silica)和氧化铝负载钯(palladium on alumina)以及碳酸盐负载钯(palladium on carbonate);甚至更优选的是碳酸钙负载钯(palladium on calcium carbonate),最优选的是掺杂有铅的碳酸钙负载钯。

[0074] 基于氢化催化剂的总重量,氢化催化剂中钯的量优选地在0.5重量%至20重量%的范围内,更优选地在2重量%至5重量%的范围内,最优选地在约5重量%的范围内。

[0075] 在一个实施方式中,氢化催化剂以胶体悬浮液的形式使用。

[0076] 非常合适的氢化催化剂是在WO 2009/096783 A1中或在Peter T.Witte等人,Top Catal(2012)55:505-511中公开并由BASF以商品名NanoSelect™商业化的催化剂。

[0077] 在另一个优选的实施方式中,氢化催化剂不包含任何含有机季铵化合物。

[0078] 添加剂混合物

[0079] 该方法是在添加剂混合物的存在下进行的。所述添加剂混合物是至少一种为有机磷化合物的添加剂(AP)和至少一种为有机硫化合物的添加剂(AS)的混合物。

[0080] 需要强调的是,添加剂(AP)和添加剂(AS)的添加剂混合物是两种不同添加剂的混合物,换句话说,在同一分子中具有P和S的添加剂,例如三苯基膦硫($Ph_3P=S$)在本文件中不被视为添加剂(AP)和添加剂(AS)的混合物。此外,需要强调的是,这种分子(在同一分子中具有P和S)也不被认为是作为有机磷化合物的添加剂(AP)或作为有机硫化合物的添加剂(AS)。

[0081] 添加剂(AP)

[0082] 作为有机磷化合物的添加剂(AP)优选带有膦基或氧化膦基团。

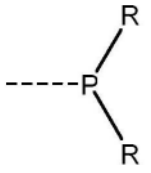
[0083] 作为有机磷化合物的添加剂(AP)不包含硫原子。

[0084] 在添加剂(AP)带有氧化膦基团的情况下,优选的是所述添加剂具有一个或两个,更优选地一个氧化膦基团。

[0085] 特别优选的作为添加剂(AP)(其为带有氧化膦的有机磷化合物)的是二苯基氧化膦。

[0086] 在添加剂(AP)带有膦基团的情况下,所述添加剂为膦。优选地,所述添加剂(AP)具有1个或多个,优选地1个至4个,更优选地1个至3个膦基团。

[0087] 在一个实施方式中,优选地,添加剂(AP)具有一个式(III)的膦基团

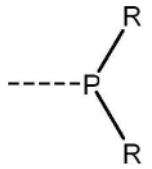
[0088] 

(III)

[0089] 其中R是烷基基团或环烷基基团或芳基基团,特别地是苯基或甲苯基基团,并且其中虚线表示使式(III)的取代基与添加剂(AP)的其余部分结合的键。

[0090] 烷基优选地为C_{1-6}烷基。环烷基优选地为C_{5-8}环烷基。

[0091] 在一个实施方式中,作为一个优选的实施方式,优选地,添加剂(AP)具有多于一个,优选地两个式(III)的膦基团

[0092]  （III）

[0093] 其中R是烷基基团或环烷基基团或芳基基团,特别地是苯基或甲苯基基团,并且其中虚线表示使式(III)的取代基与添加剂(AP)的其余部分结合的键。

[0094] 烷基优选地为C_{1-6}烷基。环烷基优选地为C_{5-8}环烷基。

[0095] 在一个优选的实施方式中,添加剂(AP)选自三环已基膦、三苯基膦、三邻甲苯基膦、1,2-双(二苯基膦)乙烷、1,3-双(二苯基膦)丙烷、1,4-双(二苯基膦)丁烷、1,3-双(二苯基膦)-2-(二苯基膦)甲基-2-甲基丙烷、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘和双(2-二苯基膦乙基)苯基膦和1,1'-双(二苯基膦)-二茂铁,优选选自三苯基膦、1,2-双(二苯基膦)乙烷和1,3-双(二苯基膦)丙烷。

[0096] 添加剂(AS)

[0097] 作为有机硫化合物的添加剂(AS)优选为选自硫醇、硫醚和二硫化物的有机硫化合物。

[0098] 添加剂(AS)不包含磷原子。

[0099] 硫醇带有至少一个巯基(SH)。在一个实施方式中,硫醇带有一个SH基团。该实施方式的特别合适的硫醇是烷基硫醇,特别是正丁基硫醇或正已基硫醇;一硫代醇(monothioalcohol),特别是一硫代二醇(monothioglycol)、一硫代甘油、一硫代乙二醇、一硫代丙二醇、一硫代聚乙二醇、一硫代聚丙二醇、一硫代乙醇或一硫代丙醇;芳族苯硫酚,特别是苯硫酚、硫代甲酚、巯基吡啶或巯基嘧啶。

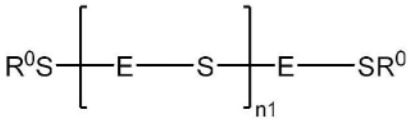
[0100] 在另一个实施方式中,硫醇是带有两个或更多个巯基(SH)的多硫醇。第一组优选的多硫醇是芳族多硫醇。优选地,SH基团优选直接结合在芳烃上(苯硫酚)。芳烃可以具有一个或几个芳环。芳环可形成稠环系统或可被间隔基例如亚烷基或官能团隔开。SH基团可以直接结合在相同的芳环上或不同的芳环上。特别优选的芳族多硫醇是4,4'-二巯基联苯(4,4'-dimercaptobiphenyl)或4,4'-硫代二苯硫醇或二硫代间苯二酚(dithioresorcinol)或二硫代甲苯。

[0101] 硫醚带有至少一个结构元素---S---,该元素在其化学式中与两个碳原子结合。硫醚可以是对称的或不对称的硫醚。

[0102] 合适的硫醚的实例特别选自二烷基硫醚,特别是二正丁基硫醚或二叔丁基硫醚;二羟基烷基硫醚,特别是硫代二乙二醇($S(CH_2CH_2OH)_2$)或硫代二丙二醇;二芳基硫醚,特别是二苯基硫醚;二芳烷基硫醚,特别是二苄基硫醚;烷芳基硫醚,特别是苯甲硫醚(thioanisole);环状硫醚及其取代衍生物,特别是环硫乙烷(ethylene sulfide)、噻吩、噻唑、噻喃(thiopyran)、噻吨酮、羟基噻吨(thioxanthydrol)、1,4-噻烷;和烷基杂芳基硫醚,特别是2-甲基-硫代-4,6-二氨基嘧啶。

[0103] 在一个优选的实施方式中,硫醚在分子中包含至少两个硫醚基团。

[0104] 在一个实施方式中,硫醚具有下式(XI):

[0105] 

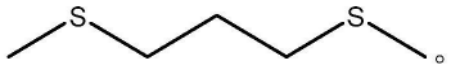
(XI)

[0106] 其中E代表直链或支链的C_{1-6}-亚烷基,n1代表0至4的整数,特别是0或1;

[0107] R^0代表C_{1-6}-烷基,优选甲基或乙基。

[0108] E优选代表亚乙基或亚丙基。

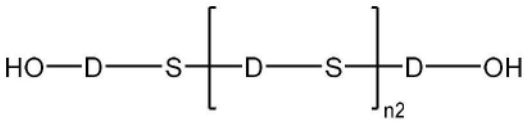
[0109] 在本实施方式中,硫醚优选为1,3-双(甲硫基)丙烷

[0110] 。

[0111] 在一个优选的实施方式中,硫醚带有至少一个羟基,优选两个羟基。

[0112] 在一个优选的实施方式中,硫醚在分子中包含至少两个硫醚基团,

[0113] 特别是具有下式(XII):

[0114] 

(XII)

[0115] 其中D代表直链或支链C_{1-6}-亚烷基,n2代表1至4的整数,特别是1或2。

[0116] 式(XII)的化合物可通过1摩尔α,ω尔二卤代烷烃或相应的α,ω卤二卤代烷硫醚与2摩尔单硫代亚烷基二醇反应获得。

[0117] 在一个最优选的实施方式中,硫醚是2,2'-(乙烷-1,2-二基双(硫烷二基))双(乙烷-1-醇)(2,2'-(ethane-1,2-diylbis(sulfanediyl))bis(ethan-1-ol))。

[0118] 

[0119] 二硫化物带有至少一种结构元素---S—S---,该结构元素在其化学式中与两个碳原子结合。二硫化物可以是对称的或不对称的二硫化物。

[0120] 合适的二硫化物的实例特别选自二烷基二硫化物,特别是二正丁基二硫化物;二芳基二硫化物,特别是二苯基二硫化物、二-(邻羧基苯基)-二硫化物,和二芳烷基二硫化物,特别是二苄基二硫化物。

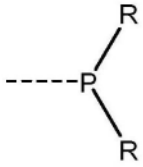
[0121] 二硫化物可以通过温和氧化剂的作用从相应的硫醇中获得。

[0122] 最优选的是,作为有机硫化合物的一种添加剂(AS)是带有至少一个羟基的硫醚,特别是2,2'-(乙烷-1,2-二基双(硫烷二基))双(乙烷-1-醇)

[0123] 。

[0124] 添加剂混合物优选为

[0125] -至少一种添加剂(AP),它是一种有机磷化合物,具有一个或多个式(III)的膦基

[0126] 

(III)

[0127] 其中R是烷基基团或环烷基基团或芳基基团,特别地是苯基或甲苯基基团,并且其中虚线表示使式(III)的取代基与添加剂(AP)的其余部分结合的键;

[0128] 优选地选自三环己基膦、三苯基膦、三邻甲苯基膦、1,2-双(二苯基膦)乙烷、1,3-双(二苯基膦)丙烷、1,4-双(二苯基膦)丁烷、1,3-双(二苯基膦)-2-(二苯基膦)甲基-2-甲基丙烷、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘、双(2-二苯基膦乙基)苯基膦和1,1'-双(二苯基膦)-二茂铁,

[0129] 更优选选自三苯基膦、1,2-双(二苯基膦)乙烷和1,3-双(二苯基膦)丙烷;

[0130] 和

[0131] -至少一种添加剂(AS),它是一种有机硫化合物,选自硫醇、硫醚和二硫化物

[0132] 优选是硫醚,

[0133] 更优选的是带有至少一个羟基的硫醚;

[0134] 最优选的是2,2'-(乙烷-1,2-二基双(硫烷二基))双(乙烷-1-醇)。

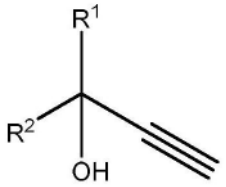
[0135] 添加剂混合物最优选为至少一种添加剂(AP)和至少一种带有至少一个羟基的硫醚的混合物,所述添加剂(AP)选自三苯基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷和1,3-双(二苯基膦基)丙烷;所述至少一种带有至少一个羟基的硫醚优选为2,2'-(乙烷-1,2-二基双(硫烷二基))-双(乙烷-1-醇)。

[0136] 优选地,添加剂(AP)与添加剂(AS)的摩尔比在10:1-1:10的范围内,优选5:1-1:5,甚至更优选2:1-1:2。

[0137] 在氢化反应开始之前,添加剂(AP)和/或(AS)可以单独或作为混合物添加到炔烃,特别是炔醇中,或作为预溶液在氢化反应开始前或者氢化过程中添加到炔烃,特别是炔醇中。在预溶液或预混合物的情况下,添加剂(AP)和/或(AS)溶解或分散在少量有机溶剂中或优选炔烃(特别是炔醇)中。

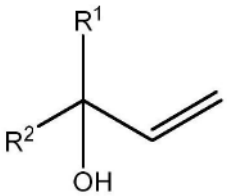
[0138] 在炔烃是炔醇的优选实施方式的情况下,上述方法选择性地产生相应的烯烃或烯醇。所述烯烃或烯醇具有与炔或炔醇相同的化学结构,不同之处在于烯烃或烯醇中的碳-碳三键为碳-碳双键。

[0139] 换句话说,当在优选的情况下式(I)的炔醇被氢化时,通过选择性氢化形成的烯醇是式(II)的烯醇,



(I)

[0140]



(II)

[0141] 前提条件是R^1在式(I)和(II)中具有相同的含义,并且R^2在式(I)和(II)中具有相同的含义。

[0142] 优选的是添加剂混合物与催化剂的重量比在0.01:1-100:1,优选地0.1:1-10:1,更优选地0.2:1-3:1的范围中。

[0143] 基于炔烃的重量,氢化催化剂的量(即钯和载体的总和)优选地在0.0001重量%至10重量%的范围中,更优选地在0.001重量%至1重量%的范围中,最优选地在0.01重量%至0.1重量%的范围中。

[0144] 基于氢化催化剂的重量,钯的量是优选地1重量%至10重量%,优选地3重量%至7重量%。

[0145] 氢化反应优选地在10℃至150℃的范围中的温度下,更优选地在20℃至100℃的范围中的温度下,最优选地在40℃至90℃的范围中的温度下进行。

[0146] 氢化反应优选地在1bara(绝对巴)至25bara氢气范围中的氢气压力下,更优选地在2bara至10bara氢气范围中的氢气压力下,甚至更优选地在2bara至6bara氢气范围中的氢气压力下,进一步更优选地在2.5bara至4bara氢气范围中的氢气压力下,最优选地在2.5bara至3bara氢气范围中的氢气压力下进行。

[0147] 氢化反应可以在没有溶剂的情况下或在有机溶剂的存在下进行。有机溶剂优选地选自由以下项组成的组:烃、卤代烃、醇、醚、酯、碳酸酯、酰胺、腈和酮以及它们的混合物。更优选的是C_{4-10}脂肪烃类、C_{6-10}芳族烃类、被一个或多个C_{1-4}直链烷基或C_{3-4}支链烷基或卤素取代的C_{6-10}芳族烃类、C_{1-4}直链醇或C_{3-4}支链醇、无环和环状C_{4-10}醚、C_{3-10}酯、C_{3-10}酮以及它们的混合物。特别优选的有机溶剂选自由以下项组成的组:己烷、庚烷、甲苯、甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、叔丁醇、四氢呋喃、2-甲基-四氢呋喃、二噁烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、丙酮以及它们的混合物。最优选的溶剂是庚烷。

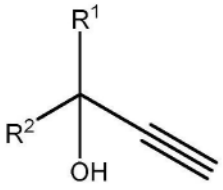
[0148] 然而,优选地,在没有任何有机溶剂的情况下进行氢化。

[0149] 在一个优选的实施方式中,在没有任何有机季铵化合物的情况下进行氢化。

[0150] 在一个非常优选的实施方式中,在没有任何有机溶剂和任何有机季铵化合物的情况下进行氢化。

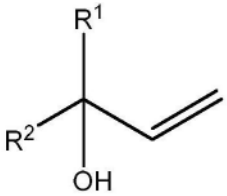
[0151] 上述方法选择性地产生了相应的烯烃或相应的烯醇,在用作原料的炔烃是炔醇的情况下。所述烯烃具有与炔烃相同的化学结构,不同之处在于烯烃中的碳-碳三键是碳-碳双键。因此,所述烯醇具有与炔醇相同的化学结构,不同之处在于烯醇中的碳-碳三键是碳-碳双键。

[0152] 换句话说,当在优选情况下时,式(I)的炔醇

[0153] 

(I)

[0154] 被氢化时,通过选择性氢化形成的烯醇是式(II)的烯醇

[0155] 

(II)

[0156] 前提条件是R^1在式(I)和(II)中具有相同的含义,并且R^2在式(I)和(II)中具有相同的含义。

[0157] 已经发现,上述将炔烃选择性氢化成烯烃以及将炔醇选择性氢化成烯醇的方法在非常高的转化率下同时提供了非常高的选择性和非常低的过度氢化。

[0158] 在另一方面,本发明涉及一种组合物,其包含

[0159] -炔烃;

[0160] -氢化催化剂,为负载在载体上的钯;和

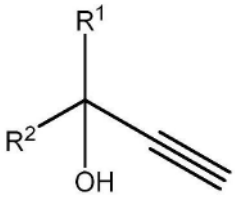
[0161] -至少一种添加剂(AP),所述添加剂(AP)为一种有机磷化合物;和

[0162] -至少一种添加剂(AS),所述添加剂(AS)为一种有机硫化合物。

[0163] 炔烃、氢化催化剂以及添加剂(AP)和(AS)已在上文中详细公开和讨论。

[0164] 因此,在一个优选的实施方式中,所述组合物包含

[0165] -式(I)的化合物

[0166] 

(I)

[0167] 其中

[0168] R^1代表H或甲基或乙基基团,优选地甲基或乙基基团;并且

[0169] R^2代表具有1至46个C原子的饱和或不饱和直链或支链或环状烃基基团,所述基团任选地包含至少一个化学官能团,特别是至少一个羟基基团;

[0170] 或者

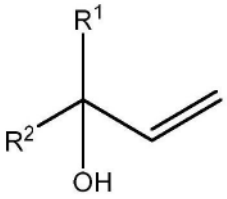
[0171] R^1和R^2一起代表形成5元至7元环的亚烷基基团;

[0172] -氢化催化剂,所述氢化催化剂是负载在载体上的钯;以及

[0173] -至少一种添加剂(AP),所述添加剂(AP)为一种有机磷化合物;和

[0174] -至少一种添加剂(AS),所述添加剂(AS)为一种有机硫化合物。

[0175] 所述组合物还如先前所公开的非常适合于被分子氢氢化,并以非常高的选择性产生烯烃以及式(II)的烯醇

[0176] 

(II)

[0177] 实施例

[0178] 通过以下实验来进一步说明本发明。

[0179] 用于实施例的添加剂列表:

[0180]

AS1	2,2'-(乙烷-1,2-二基双(硫烷二基))-双(乙烷-1-醇)
AP1	三苯基膦
AP2	1,2-双(二苯基膦)乙烷
AP3	1,3-双(二苯基膦)丙烷
ASP	三苯基膦硫($Ph_3P=S$)

[0181] 选择性氢化系列1:

[0182] 将甲基丁-3-炔-2-醇氢化成甲基丁-3-烯-2-醇

[0183] 将氢化催化剂(80mg,含5重量%的钯的碳酸钙上钯-铅)置于500ml压力反应器中。将表1中给出的量的相应添加剂和总共270g2-甲基丁-3-炔-2-醇加入到反应器中。将容器密封并用氮气吹扫3次(加压至6bara并释放)。将反应器加热至70℃并用氢气吹扫3次(加压至4bara并释放)。将反应器加压至2.5bara,并搅拌混合物。在接近反应结束时对混合物进行多次取样,以确定转化率通常何时达到>99.9%。通过GC(面积%)分析样品以确定选择性。

[0184]

实施例	添加剂	量 [mg]	转化率 [%]	选择性[2] [%][1]	过度氢化* [%][1]	二聚体/低聚物# [%][1]
Ref.1	无		>99.9	94.9	1.7	3.4
Ref.2	***AS1***	25	>99.9	95.7	0.8	3.5
Ref.3	***ASP***	40	>99.9	96.0	1.2	3.0
1	***AS1*** ***AP1***	25 72	>99.9	96.8	0.6	2.6
2	***AS1*** ***AP2***	25 55	>99.9	97.7	1.0	1.1
3	***AS1*** ***AP3***	25 56	99.2	97.5	0.8	0.9
4	***AS1*** ***AP1***	12.5 36	>99.9	96.5	0.8	2.7
5	***AS1*** ***AP2***	12.5 28	>99.9	97.4	1.1	1.5
6	***AS1*** ***AP3***	12.5 28	>99.9	97.7	0.9	1.2
7	***AS1*** ***AP3***	12.5 43	>99.9	97.8	1.1	1.1
8	***AS1*** ***AP3***	12.5 34	>99.9	98.0	0.8	1.1

[0185] 表1甲基丁-3-炔-2-醇的氢化。

[0186] [1]通过GC以面积%测定

[0187] [2]选择性:最终反应混合物中烯醇的量

[0188] *过度氢化=过氢化:通过GC以面积%测定的甲基丁烷-2-醇

[0189] #二聚体/低聚物＝通过GC以面积％测定的副产物(主要是二聚体/低聚物)，

[0190] 选择性氢化系列2：

[0191] 将3,7-二甲基辛-6-烯-1-炔-3-醇氢化成3,7-二甲基辛-1,6-二烯-3-醇

[0192] 将氢化催化剂(56mg,含5重量％的钯的碳酸钙上钯-铅)置于500ml压力反应器中。将表2中给出的量的相应添加剂和总共250g3,7-二甲基辛-6-烯-1-炔-3-醇加入到反应器中。将容器密封并用氮气吹扫3次(加压至6bara并释放)。将反应器加热至55℃并用氢气吹扫3次(加压至4bara并释放)。将反应器加压至3bara,并搅拌混合物。在接近反应结束时对混合物进行多次取样,以确定转化率何时达到>99.9％。通过GC(面积％)分析样品以确定选择性。

[0193]

实施例	添加剂	量 [mg]	转化率 [%]	选择性[2] [%][1]	过度氢化* [%][1]
Ref.4	无		>99.9	94.5	3.4
Ref.5	***ASP***	45	96.8	94.7	1.9
9	***AS1*** ***AP1***	28 81	>99.9	95.9	1.6
10	***AS1*** ***AP2***	28 61	>99.9	95.8	1.6
11	***AS1*** ***AP3***	28 64	>99.9	95.9	1.7

[0194] 表2 3,7-二甲基辛-6-烯-1-炔-3-醇的氢化。

[0195] [1]通过GC以面积％测定

[0196] [2]选择性:最终反应混合物中烯醇的量

[0197] *过度氢化＝过氢化:通过GC以面积％测定3,7-二甲基辛-6-烯-3-醇和3,7-二甲基辛-1-烯-3-醇和3,7-二甲基辛烷-3-醇

[0198] 选择性氢化系列3：

[0199] 将3,7,11,15-四甲基十六碳-1-炔-3-醇氢化成3,7,11,15-四甲基十六碳-1-烯-3-醇

[0200] 将氢化催化剂(50mg,碳酸钙上钯-铅,含5重量％的钯)置于500ml压力反应器中。

[0201] 将表3中给出的量的相应添加剂和总共260g 3,7,11,15-四甲基十六碳-1-炔-3-醇加入到反应器中。将容器密封并用氮气吹扫3次(加压至6bara并释放)。将反应器加热至85℃并用氢气吹扫3次(加压至4bara并释放)。将反应器加压至3bara,并搅拌混合物。在接近反应结束时对混合物进行多次取样,以确定转化率何时达到>99.5％。通过GC(面积％)分析样品以确定选择性。

[0202]

实施例	添加剂	量 [mg]	转化率 [%]	选择性[2] [%][1]	过度氢化* [%][1]
Ref.6	无		>99.9	88.5	8.0
Ref.7	***AP1***	63	>99.9	92.3	4.3
12	***AS1*** ***AP1***	22 63	>99.9	95.1	1.5
Ref.8	***AP2***	48	>99.9	92.5	4.2
13	***AS1*** ***AP2***	22 48	>99.8	94.9	1.7
Ref.9	***AP3***	50	>99.9	92.3	4.4
14	***AS1*** ***AP3***	22 50	>99.6	94.8	1.6

[0203] 表3 3,7,11,15-四甲基十六碳-1-炔-3-醇的氢化。

[0204] [1]通过GC以面积%测定

[0205] [2]选择性:最终反应混合物中烯醇的量

[0206] *过度氢化＝过氢化:通过GC以面积%测定

[0207] 3,7,11,15-四甲基十六碳-3-醇