

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 47/42

C07C 47/38 C07C 45/51

C07C 45/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99104894.6

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151111C

[22] 申请日 1999.4.19 [21] 申请号 99104894.6
[30] 优先权
[32] 1998.4.20 [33] US [31] 082324
[71] 专利权人 吉万奥丹-鲁尔(国际)股份公司
地址 瑞士日内瓦
[72] 发明人 A·J·查尔克 J·A·威吉里奥
审查员 宗 绮

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 6 页

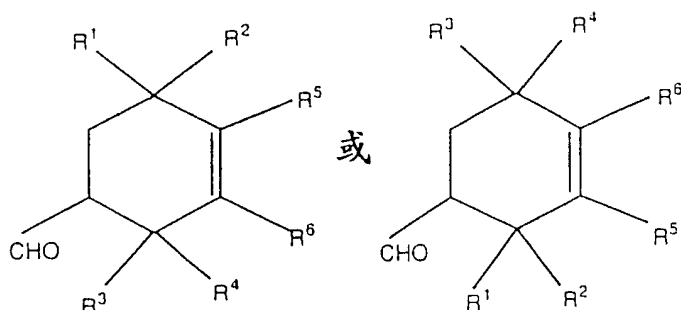
[54] 发明名称 由炔醇与共轭二烯制备不饱和醛的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种不饱和醛的制备方法，包括使炔丙醇、催化剂和共轭二烯混合，将混合物加热，加热的时间和温度应足以形成不饱和醛。二烯可以为 2-甲基戊二烯、月桂烯和 2-(5,5-二甲基-5-羟基-戊基)-1,3-丁二烯。催化剂可以为无机物、有机物、有机金属化合物和其混合物。

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

1、一种制备不饱和醛的方法，包括使炔丙醇、催化剂和共轭二烯混合，并将混合物在液相中加热以形成下式不饱和醛



其中，R¹、R²、R³、R⁴和R⁵选自氢、甲基、乙基、丙基和苯基；和R⁶选自氢、甲基、4-甲基-3-戊烯-1-基、4-甲基-3-戊基、4-甲基-4-羟基戊基、4-甲基-4-甲氧基戊基、苯基、2-羟基苯基、2-甲氧基苯基、4-羟基苯基和4-甲氧基苯基。

2、根据权利要求1的方法，其中，二烯选自：2-甲基-1,3-戊二烯、月桂烯和2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇。

3、根据权利要求1或2的方法，其中，催化剂选自：无机物、有机物、有机金属化合物和其混合物。

4、根据权利要求1或2的方法，其中反应温度为100-150℃。

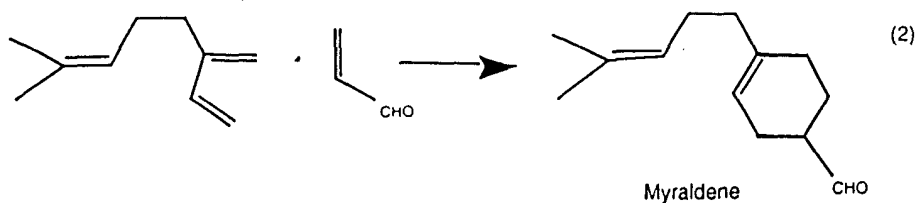
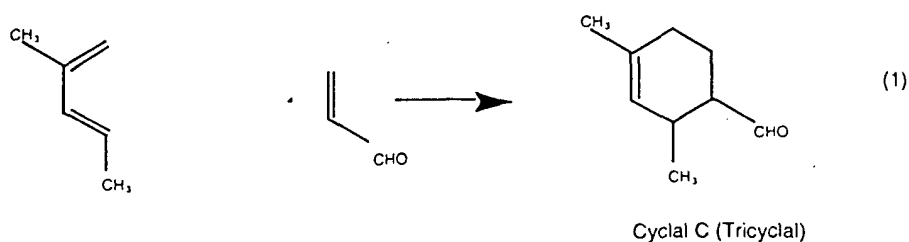
5、根据权利要求3的方法，其中反应温度为100-150℃。

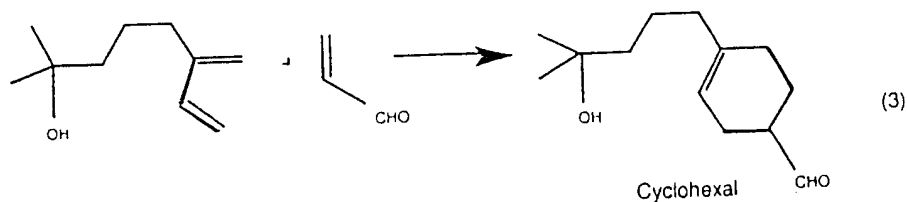
由炔醇与共轭二烯制备不饱和醛的方法

本发明涉及由炔醇与共轭二烯合成不饱和醛的方法。更具体地说，本发明涉及通过炔丙醇与共轭二烯反应合成不饱和醛的方法。

在周环反应理论之前，人们早已知晓无数的 $2+4$ 环加成反应；这些反应是最有力的合成反应，又以 Diels-Alder 反应为其中之首。虽然 Diels-Alder 反应是在未取代的情形下进行，但是，当二烯和链烯（本文中称为亲二烯体）承担补充的电子影响时，该反应也非常成功。虽然在二烯上存在最普通的给电子基团及在亲二烯体上存在斥电子基团，也有许多实例表明转化电子的要求，即在二烯上的斥电子基团和在亲二烯体上的给电子基团。

不饱和醛可通过 Diels-Alder 反应制备。这种制备过程的实例是使丙烯醛与共轭二烯反应。丙烯醛为一种 α, β -不饱和羰基化合物，是一种毒性很高的催泪液体，其沸点较低 (53°C)。通过烯丙醛与共轭二烯反应制备不饱和醛的实例是：制备 Cyclal C (以下的反应 1)；制备 myraldene (以下的反应 2)；制备 cyclohexal (以下的反应 3)。





不幸的是，由于丙烯醛毒性很高且沸点较低，使其成为一种非常危险的化合物。在常规温度下，即约 0℃ 下也常常会发生丙烯醛冒烟现象。为此，丙烯醛的运输过程通常须进行严格控制，并且丙烯醛通常不易得到。然而，为了制备不饱和醛，对丙烯醛仍存在较大的需求，其在许多工业领域如香料工业中还是非常重要的。

与丙烯醛相比，炔丙醇是一种毒性较小且沸点较高 (114-115℃) 的化合物。炔丙醇可在特定反应参数下转化成丙烯醛。用于进行这种转化的催化剂包括钒化合物，如 Chabardes 等人的 GB 专利 1, 204, 754 所公开的那些，以及钛与铜催化剂的联用，如 US 专利 4, 749, 814 所述的那些 (Chabardes 等人)，这些文献均引入本文作为参考。但是，这些文献中所公开的反应存在若干缺陷，例如在所公开的反应参数下，即使在抑制剂如氢醌存在下，也易于发生丙烯醛的聚合反应，这限制了丙烯醛的有用收率。

业已发现，可在共轭二烯存在下，由炔丙醇合成不饱和醛。

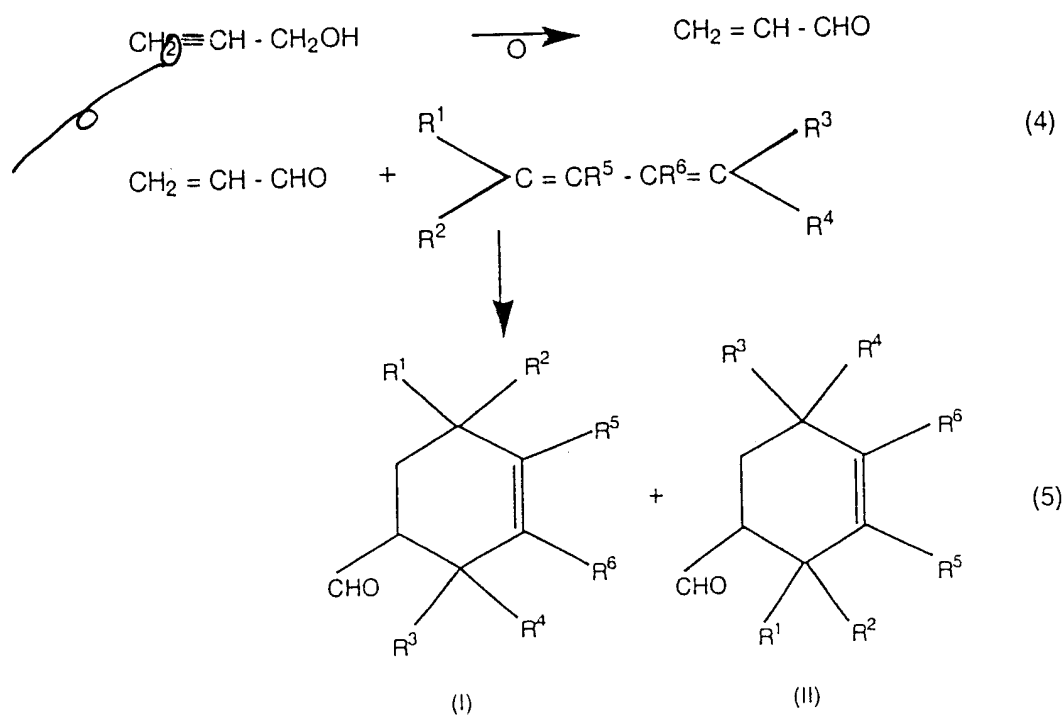
因此，本发明提供一种制备不饱和醛的方法，包括使炔丙醇、催化剂和共轭二烯混合，并将混合物在液相中加热以形成在下面反应 (4) 和 (5) 中所述的结构式 (I) 和 (II) 的不饱和醛。

本发明的反应方法采用易于得到、比丙烯醛毒性小且沸点高的反应物，从而可以进行安全运输。除了本发明的合成方法避免直接使用丙烯醛制备不饱和醛外，同时可保持以很高的收率制备不饱和醛。

在一步法体系中发生的该反应中，在共轭二烯存在下，炔丙醇被转化成丙烯醛，经转化成丙烯醛后，在其形成后，丙烯醛立即与二烯反应生产出不饱和醛。按照本发明的过程，可避免在上述文献所述的反应中的低收率，并且可避免丙烯醛的聚合反应。另外，与通常采用的两步法合成所能得到的收率相比，可得到更高收率的所需不饱和醛。本发明方法的另一个优点是，可以避免丙烯醛潜在的毒性危险，这是因为，所形

成的丙烯醛是一种中间体，其仅仅是暂时存在于发生反应的容器内，在其进一步形成不饱和醛之前，其存在的浓度非常低。

通过以下反应式 4 和 5 所示本发明的合成方法形成的结构式(I)和(II)的不饱和醛是香料成分或用于香料成分的中间体。按照本发明，炔丙醇与共轭二烯结合，将组分在催化剂存在下混合并加热，催化剂将炔丙醇异构化成丙烯醛(如反应 4 所示)，丙烯醛再与共轭二烯进行 Diels-Alder 反应，得到所需的不饱和醛产物(如反应 5 所示)。

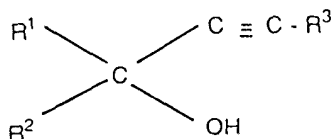


在反应(5)的不饱和醛产物中，R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶可相同或不同，可以是氢、烷基(C_nH_{2n+1})、取代烷基(XC_nH_{2n}X，其中，X例如可以为OH或OR)、芳基(C₆H₅)或取代的芳基(如C₆H₄X或C₆H₃X，Y，其中，X和Y为取代基如OH和OR)，这些基团依次取决于所采用的二烯。

其中，R¹-R⁶为烷基，R¹-R⁵优选甲基、乙基或丙基，R⁶优选甲基、乙

基或 4-甲基-3-戊基。其中， R^6 为取代的烷基，其优选 4-甲基-4-羟基戊基或 4-甲基-4-甲氧基戊基。其中， R^6 为取代的芳基，优选苯基、2-羟基苯基、2-甲氧基苯基、4-羟基苯基或 4-甲氧基苯基。

其它可采用的炔醇由以下通式表示，其中， R^1 和 R^2 为氢， R^3 优选甲基。其中， R^2 和 R^3 为氢， R^1 优选甲基。



在本发明方法中可采用的二烯包括 2-甲基戊二烯、月桂烯和 2-(5,5-二甲基-5-羟基戊基)-1,3-丁二烯。

该方法中可采用的溶剂包括烃溶剂，优选其沸点高于约 200℃。优选采用的溶剂为二甲苯基乙烷。

可用于实施本发明方法的催化剂包括无机物和/或其衍生物；有机物和/或其衍生物；以及有机金属催化剂。催化剂可单独采用或组合使用。

本发明方法在足以启动反应的温度下进行。所述温度可以为约 100-150℃，优选约 120-140℃，首选约 125-135℃。

反应时间并不重要，足够的时间可为几秒钟(即反应立即开始)至长达 1 天。通常，反应时间为 30 分钟至 4 小时，优选 2-4 小时。当然，反应时间取决于反应温度以及所采用的催化剂。

反应中采用的炔丙醇与共轭二烯的用量取决于需要产生的不饱和醛的量，并基于反应所能提供的不饱和醛的收率。

实施例

通过下述实施例对本发明进行更详细的描述，但它们并不构成对本发明范围的限制。在下述实施例中，产物的收率基于方法中所采用的炔丙醇的用量。

实施例 1

本实施例说明在自压条件下，不饱和醛的制备过程。

在氮气氛下，向 500ml 的高压釜中加入 3.1g 的异丙醇钛、1.5g 氯化亚铜、18.0g 对甲苯甲酸、19.4g 二甲苯基乙烷、56.0g 炔丙醇和 82.0g 2-甲基戊二烯，在自压下加热至 130℃，加热 20 小时。将形成的反应混合物用气相色谱进行分析，采用基于二甲苯基乙烷作为内标物进行计算。分析表明，炔丙醇的转化率为 92%，甲基戊二烯的转化率为 70%，可以接受的 Cyclal C 的收率为 45.4%。

实施例 2

本实施例说明在大气压下制备不饱和醛。

向 100ml 的 3 颈圆底烧瓶中加入 0.80g 的异丙醇钛、0.40g 氯化亚铜、3.5g 对甲苯甲酸、10.1g 二甲苯基乙烷，所述烧瓶备有进料漏斗、温度计和回流冷凝器，并在烧瓶内包含磁性搅拌器。向分液漏斗中加入炔丙醇(11.1g)、月桂烯(39.1g)和二甲苯基乙烷(10.0g)，然后，将漏斗摇动以形成混合物。间歇从漏斗中释放压力，直到大部分或所有来自漏斗中的反应压力被释放出去。然后，将漏斗静置，直至形成上层相和下层相，它们从混合物中分离开。将下层相从漏斗中放出，并转移至烧瓶配备的进料漏斗中。上层被直接转移至烧瓶中。

然后，将烧瓶中的反应成分在氮气氛下加热并混合，加热至 130℃，然后，通过进料漏斗将下层产物滴加至混合物中，直至冷却器显示回流。再逐渐加入以保持温度恒定在 130℃。由进料漏斗加入下层产物的添加过程总时间约 3 小时。在再进行 20 分钟之后，从烧瓶中取出反应产物样品，表明可接受的收率为 45.5%，由月桂烯作为内标。炔丙醇和月桂烯的转化率分别为 93%和 71%。

比较例

本比较例说明在两步过程中进行的反应。在该实施例中，在炔丙醇的回流温度(114-115℃)下不发生反应，但通过在 130℃下逐渐加入炔丙醇至高沸点溶剂催化剂中可进行反应。为优化丙烯醛的收率，可将形成的丙烯醛进行蒸馏。尽管此时丙烯醛的收率仅为 22%。

在 3 颈圆底烧瓶中，使 2.5g 的异丙醇钛、1.2g 的氯化亚铜、80.0ml 的二甲苯基乙烷和 18.8g 的 4-甲氧基肉桂酸合并并在将混合物加热至 130℃ 下用磁性搅拌器进行混合。烧瓶也备有蒸馏柱和接收器、温度计及氮气旁路。将炔丙醇缓慢地加至烧瓶中的混合物中，加入速度应使馏出液表明丙烯醛的含量至少为 80-90%。在加入大约 40ml 炔丙醇后，不再进行转化，表明催化剂已失活。反应炔丙醇的总转化率为 74%，以转化率为基础，丙烯醛的收率为 22%。在第二步中，丙烯醛与共轭二烯的反应收率通常约为 50%。

可以看出，本发明的一步反应可避免两步反应所存在的问题，但产物可达到可比较的收率。

根据对本发明实施方案的说明与描述，本领域的技术人员在不背离本发明的范围与精神下可作出各种变化与改进。因而，本发明并不受实施方案所限。