



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87108385.X

[51]Int.Cl⁵

C07C 67 / 38

[45]授权公告日 1994 年 7 月 20 日

[24]颁证日 94.5.15

[21]申请号 87108385.X

[22]申请日 87.12.23

[30]优先权

[32]86.12.24[33]NL[31]8603301

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 埃特·德伦特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C07C 67 / 40

标事务所

代理人 樊卫民

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 共轭二烯的选择氧化羰基化的方法

[57]摘要

共轭二烯的选择氧化羰基化的方法，特别是丁二烯与一氧化碳和每摩尔二烯至少二摩尔当量的醇，在一种催化剂体系存在下进行反应，该催化剂体系至少包括下述成分：

①、选自一种或多种铂族金属的一种金属化合物，

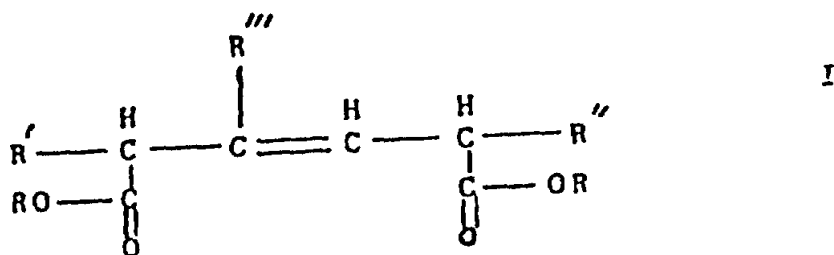
②、以酮和 / 或其衍生物形式的一种氧化剂，和

③、选自锰或钒的一种金属化合物作为助催化剂。

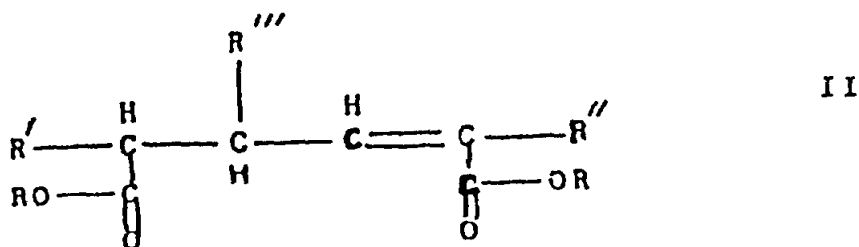
上述具体的催化剂体系可以一种溶液的形式或以一种适合的溶剂中的悬浮液的形式使用。

权 利 要 求 书

1. 一种选择制备下式化合物的方法，



和/或



其中， R 代表低级烷基或芳烷基， R' 和 R'' 每个独自代表氢、或低级烷基，和 R''' 代表氢或低级烷基，本方法是在 $50-200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内在一种催化剂体系存在下，通过共轭二烯与一氧化碳和每摩尔二烯至少二摩尔当量的醇进行氧化羰基化，该催化体系至少包括下述成分：

(a)、选自一种或多种铂族金属的一种金属化合物，用量为每

100 摩尔二烯用 0.001—10 克原子；

(b)以醌和/或其衍生物形式的一种氧化剂,其对铂族金属组分的摩尔比为 100—700;和

(c)选自锰或钒的一种金属化合物作为助催化剂,用量为每克原子铂族金属催化剂组分用 5—50 摩尔。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于对于所形成的化合物,其中 R 是甲基或乙基, R' 、 R'' 和 R''' 是氢或甲基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于 1,3—丁二烯被转化。

4. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于除上述催化剂体系的成分之外,还包括一种或多种少量的脱水剂。

5. 根据权利要求 4 的方法,其特征在于使用原甲酸甲酯、偏硼酸、2,2—二甲氧基丙烷、1,4—二甲氧基环己烷、甲基·乙烯基醚或 1—乙氧基环己烯作为脱水剂。

6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于使用碘化钨、氯化钨、溴化钨、乙酸钨、溴化铂或氯化铂作为铂族金属化合物。

7. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所使用的铂族金属催化剂成分的数量范围是每 100 摩尔二烯为 0.01 至 1.0 克原子。

8. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所使用的氧化剂选自:1,4—苯醌、2,5—二氯代—1,4—苯醌、2,6—二氯代—1,4—苯醌、四氯代—1,4—苯醌(氯醌)、2,3—二氯基—1,4—苯醌、四甲基

—1,4—苯醌、2,3—二氯代—5,6—二氟基—1,4—苯醌、2,5—二苯基—1,4—苯醌、1,4—萘醌、2,3—二氯代—1,4—萘醌、2,3—二甲基—1,4—萘醌或其混合物。

9. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于分子内氧化剂对铂族金属成分的摩尔比在 300 和 600 之间。

10. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于用作助催化剂的化合物选自:氯化锰、氯化钒、溴化锰、溴化钒、乙酸锰、乙酸钒或其混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于醇对共轭二烯的摩尔比的范围是 2 : 1 至 10 : 1。

12. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于使用甲醇或乙醇。

13. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于除上述催化剂体系成分之外,该方法也可在作为加添溶剂的二甘醇二甲醚存在下进行。

14. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于该反应在 80°至 125°C 下进行。

15. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于该反应在 50 巴或高于 50 巴的压力下进行。

共轭二烯的选择氧化羰基化的方法

本发明涉及一种共轭二烯的选择氧化羰基化的方法，特别是涉及在铂族金属催化剂存在下和醌的衍生物作为氧化剂的情况下，二烯烃、一氧化碳和含有羟基的化合物进行反应，制备烯烃多羧酸酯的氧化羰基化的方法。此外，本发明也涉及所使用的催化剂体系。

由美国专利说明书 4, 575, 562 中，得知一种用于制备己二酸二甲酯的方法，该方法包括，在活性温度和加压条件下，在甲醇和一种含有处于高度氧化态的铂金属族化合物的催化剂和有机氧化剂如醌及脱水剂存在下，并最好是在一种或多种配位体存在下，使 1, 3-丁二烯与一氧化碳反应，以形成特别是己-3-烯二酸二甲酯，随后是己二酸二甲酯形成过程中的己-3-烯二酸二甲酯的加氢反应。该反应最好是在钨化合物存在下进行。优选使用的配位体例子是三苯膦、三(对-甲氧基苯基)膦、三(对-氟苯基)膦、三丁基膦、三苯胂、三乙胂、苄胂、乙胂、丙胂、戊胂、琥珀胂、戊二胂、亚磷酸三苯酯、氯化锂、溴化钠、碘化锂、碘化钾和氯化铜。此外，选自乙酸、三氟乙酸、硫酸、盐酸、氢溴酸或氢碘酸的少量的酸也可应用于本方法中。

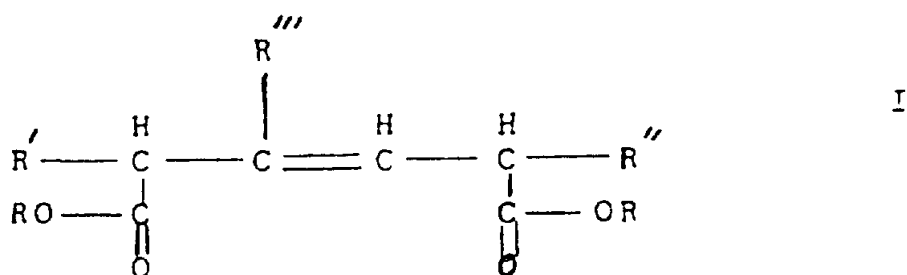
然而，当该专利说明书的实施例被报道后，本技术领域熟练的技术人员，对由丁二烯转化己-3-烯二酸二甲酯和其选择性将清楚地看到，该方法无疑仍不能作为高收率($> 30\%$ ，以丁二烯计)的这些所希望的烯烃二羧酸酯的真正的选择制备。因此，这些烯烃二羧酸酯作起始原料为进一步化学合成如己二酸酯的制备，就变得越加重要

了。然而，该方法进行在比较高的压力（34—350大气压）和温度（60—190℃）下，因此就引起另外消耗所使用的设备费，因而导致较高的投资费用。

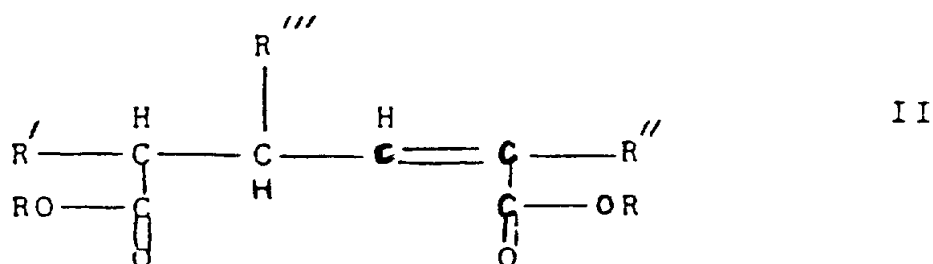
由国际专利说明书W O 80/00250已知，在钯催化剂、铜（II）盐和碱存在下，将共轭二烯属烃（如1,3-丁二烯）与一氧化碳和醇反应，使它们转化成烯炔多羧酸酯（如己-3-烯二酸二甲酯）。此外，这种不饱和二酯可进行水解和加氢，或反之亦然，以制备相应的直链二酸（如己二酸）。使用足量的铜（II）化合物，以便氧化由此方法生成的钯（0）返回到钯（II），并且亲核碱的量至少应是1摩尔当量的铜（II）盐，最好是使用氯化铜作为铜盐。优选的碱是碱金属和碱土金属的羧酸盐或碳酸盐，如乙酸钠、乙酸钾、丙酸钠、丁酸钠、碳酸钠、或是胺，如三乙胺或二甲基吡啶。

由上述的一些实例，使本技术领域熟练的技术人员将清楚地看到，该方法也不能作为制备所希望的烯炔二羧酸酯，如己-3-烯二酸二甲酯的真正选择的高收率的方法。而且，上述的方法的特点是反应时间比较长（实施例1为144小时）。因此，本发明的目的是提供一种选择转化丁二烯或其同系物成为所希望的烯炔二羧酸二酯如己-3-烯二酸二乙酯或二甲酯和/或己-2-烯二酸二甲酯的方法，以便满足为进一步化学合成作为原料化合物的较廉价的精细化学药品的日益增长的需要。

由于广泛和长期的研究以及开发的结果，现在已意想不到地发现选择制备下式化合物的方法，



和/或



其中，R 代表低级烷基或芳烷基，R' 和 R'' 每个独自代表氢、低级烷基、芳基或芳烷基，和 R''' 代表氢或低级烷基。本方法是在一种催化剂体系存在下，通过共轭二烯与一氧化碳和每摩尔二烯至少二摩尔当量的醇进行氧化羰基化，该催化剂体系至少包括下述成分：

- (a)、选自一种或多种铂族金属的一种金属化合物，
- (b)、以醌和/或其衍生物形式的一种氧化剂，和
- (c)、选自锰或钒的一种金属化合物作为助催化剂。

确切的说：“低级烷基”是指 1—4 个碳原子的烷基，“芳基”是指取代或非取代的苯基或萘基，“芳烷基”是指用低级烷基取代的苯基或萘基。

在本发明方法的优选实施方案中，对于所形成的化合物，其中 R 是甲基或乙基，R'、R'' 和 R''' 是氢或甲基。更好的是，通过共轭二烯，特别是 1, 3—丁二烯的氧化羰基化形成己—3—烯二羧酸和/或己—2—烯二羧酸的二酯。

除了上述催化剂体系的成分之外，如果需要的话，特别是对于其反应在同一反应器中进行的实施方案，也包括一种或多种少量的脱水剂，以便捕集就地形成的水，反之对反应有影响。

铂族金属化合物可包括加添的配位体，但已发现，这对于最佳转化是不需要的。

氧可用于再生氧化剂，并可与一氧化碳一起加到反应器中，或在单独的反应器中。该反应可以以分批、连续或半连续的方式进行。

“半连续方式”是指在反应体系中，反应物连续进入到反应器中，但直到反应完成才将反应产物从反应器中排出。醇的用量至少应是根据形成二羧酸酯的化学计算的量。使用的醇最好是甲醇或乙醇，其醇的用量是每摩尔二酯为 2 至 10 摩尔。少量脱水剂可选择地加到反应混合物中，其作用是保持所希望的游离水的状态。适合的脱水剂的例子是原甲酸甲酯、偏硼酸、2, 2-二甲氧基丙烷、1, 4-二甲氧基环己烷、甲基·乙烯基醚和 1-乙氧基环己烯。

“铂族金属化合物”是指钌、铑、钯、铱、铂的化合物及其混合物。适合的铂族金属化合物的例子是溴化铂、氯化铂、碘化钯、氯化钯、溴化钯和乙酸钯。如果反应条件是在反应期间形成一种适合的催化的金属盐，那末，金属或金属氧化物可直接使用。在本发明的转化过程中，最好使用钯化合物，特别是乙酸钯作为金属化合物。该铂族金属催化剂可以以均相或多相的形式起作用。多相形式可以存在于淤浆或浸渍在氧化硅、氧化铝、碳等或浸渍在天然或合成沸石或其它适合的惰性材料中。金属催化剂也可以以结合聚合物形式存在。铂族金属催化剂成分的用量范围是每 100 摩尔二烯为 0.001 至 10 克原子，最好是每 100 摩尔二烯为 0.01 至 1.0 克原子。

为保持铂族金属处于氧化状态，所用的氧化剂例子可以包括：如 1, 4-苯醌、2, 5-二氯代-1, 4-苯醌、2, 6-二氯代-1, 4-苯醌、四氯代-1, 4-苯醌(氯醌)、2, 3-二氰基-1, 4-苯醌、四甲基-1, 4-苯醌、2, 3-二氯代-5, 6-二氰基-1, 4-苯醌、2, 5-二苯基-1, 4-苯醌、1, 4-萘醌、2, 3-二氯代-1, 4-萘醌、2, 3-二甲基-1, 4-萘醌或其混合物。上述化合物可认为是分子内氧化剂。优选的分子内氧化剂是四氯代-1, 4-苯醌(氯醌)，也可选用醌/氢醌的混合物。醌与氢醌可任意混合，它们可以被吸收在一种惰性物质上，如天然或合成的沸石上，或可加入到有机聚合物中。分子内氧化剂对铂族金属成分的摩尔比可在很宽的范围内变化，通常在 100-700，最好是 300-600。适合的锰或钒化合物的例子是：氯化锰、氯化钒、溴化锰、溴化钒、乙酸锰、乙酸钒及其混合物，最好使用氯化锰或氯化钒。

助催化剂对铂族金属催化剂的数量比不是关键的，并可在很宽的范围内变化，最好每克原子钯使用 5-50 摩尔锰或钒盐，以获得与令人关注的转化速率相应的高选择性。如果每克原子钯使用这种助催化剂大于 10 摩尔和小于 45 摩尔，就可得到与高转化速率相应的高选择性(>80%)。

如果反应物之一大大过量，通常，醇或反应产物之一形成一种适合的液相，那末，本发明的方法不需要使用加添溶剂。然而，按照本发明优选的实施方案，则使用加添溶剂。为此目的可使用任何一种惰性溶剂，例如可选自砒，如二异丙基砒、四氢噻吩-1, 1-二氧化物(四氢噻吩砒)、2-甲基-4-丁基四氢噻吩砒、3-甲基四氢

噻吩砜、2-甲基-4-丁基四氢噻吩砜；腈，如乙腈、丙腈、苯腈；
烃，如苯、甲苯、二甲苯、异辛烷、正己烷、环戊烷、环己烷、环辛烷；
酯，如乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸丁酯、苯甲酸甲酯、己二酸
二甲酯和丁内酯；酮，如丙酮、苯乙酮、2-丁酮、环己酮或甲基异
丁基酮；和醚，如苯甲醚、2,5,8-三氧杂壬烷〔也可称作二甘醇
二甲醚(diglym)〕、二苯醚和二异丙醚。最好使用醚类溶剂，如
二甘醇二甲醚。

按照本发明的方法，能够使用相对温和的反应条件。温度范围在
50°至200°C，特别是在50°至150°C的范围是适合的，优
选的温度范围为80°至125°C。在本发明的方法中，可以使用氧来
保持分子内氧化剂浓度达到一个足够高的水平，以便使铂族金属配合
物处于所希望的较高氧化状态，即以催化活性的形式用于羰基化作用。
氧可与一氧化碳一起加入，在这种情况下，必须采取措施防止形成爆
炸性的氧/一氧化碳的混合物，或在单独的反应器中。按照另一种实
施方案，以适合的交替方式，可以将一氧化碳和氧加入到反应器中。

确切地说，在本方法的实际进行的羰基化反应期间没有水形成，
但在来自相应的氢醌衍生物的醌衍生物氧化再生期间形成水。如果羰
基化和醌的再生在同一反应器中发生，为了将发生的付反应，包括丁
二烯或同系物或其衍生物的氧化，减小到最少的程度，则希望添加足
量的脱水剂。如果羰基化和醌再生是在单独的反应器中进行，那末，
羰基化反应器的含醌原料必须是游离水。可用一种或多种相同于上述
一系列脱水剂或者是使含醌原料通过一种适合的固体脱水剂或用蒸馏
法除水来进行所要求的脱水作用。

对于一氧化碳，实际上可以以纯一氧化碳形式或以将其与氧和/

或一种或多种惰性气体如氮相混合的形式使用。通常所用的一氧化碳的压力将低于迄今为止已知的一些方法的压力，优先选用 50 巴和高于 50 巴的压力。

醇对共轭二烯，特别是丁二烯的摩尔比可在很大的范围内变化，通常在 2 : 1 - 10 : 1 的范围。醇可以是脂族的、环脂族的或芳族的，并可选择具有一种或多种惰性取代基的醇。适合的醇可以含有高达 20 个碳原子。链烷醇如甲醇、乙醇、丙醇、2, 2-二羟基甲基-1-丁醇和苜醇构成适合的原料化合物，其中，优选的是甲醇和乙醇。

由下文给出的实施例将清楚的看到，用锰或钒化合物作助催化剂，为了转化链烷醇成为己-3-烯二羧酸二酯和/或己-2-烯二羧酸二酯，已发现平均转化速率和选择性与专家认为同样可使用的氯化铜、或铬或铁化合物所得到的转化速率和选择性相比较是意想不到的引起了人们的关注。

人们将清楚的看到，本发明也涉及用于共轭二烯与一氧化碳和醇的氧化羰基化的催化剂体系，该催化剂体系至少包括如下成分：

- (a)、选自一种或多种铂族金属的一种金属化合物，
- (b)、以醌和/或其衍生物形式的一种氧化剂，和
- (c)、选自锰或钒的一种金属化合物作为助催化剂。

除了上述的催化剂体系之外，可包括在上文所述的一种或多种少量的脱水剂。

适合的铂族金属化合物、氧化剂和作为助催化剂的化合物，是在上文所述的那些物质。

最好将每克原子铂族金属催化剂成分所使用的 5 - 50 摩尔的锰

或钒化合物（盐）加入到本发明的催化剂体系中。在上述的催化剂体系中，分子内氧化剂对铂族金属成分的摩尔比通常是在100和700之间，最好是在300和600之间。正如上文所述的该催化剂体系也可包括一种加添溶剂。

通过如下实施例，就可说明本发明。

实施例 1

将40毫升二甘醇二甲醚、10毫升丁二烯、15毫升乙醇、0.1毫摩尔乙酸钨、50毫摩尔氯醌和4毫摩尔氯化锰（ $MnCl_2$ ）加入到250毫升磁性搅拌的Hastelloy C^R高压釜中。用一氧化碳将高压釜充压至60巴。密封并加热至110℃。反应2小时后，用气液色谱分析高压釜中的各种含量。乙醇转化成己-3-烯二酸二乙酯和己-2-烯二酸二乙酯的选择性是89%，而测得平均转化速率是200摩尔/克原子钨·小时。

实施例 2

用实际上与实施例1中所述的类似方法进行实验，只是催化剂体系包括2毫摩尔 $MnCl_2$ ，而不是4毫摩尔 $MnCl_2$ 。乙醇转化成己-3-烯二酸二乙酯和己-2-烯二酸二乙酯的选择性是85%，而测得平均转化率是155摩尔/克原子钨·小时。

实施例 3

用实际上与实施例1中所述的类似方法进行实验，在实验中，一氧化碳压力是70巴，而不是60巴。乙醇转化成己-3-烯二酸二乙酯和己-2-烯二酸二乙酯的选择性是91%，而测得平均转化率是170摩尔/克原子钨·小时。

^R（Hastelloy一词是注册商标）

实施例 4

用实际上与实施例 1 中所述的类似方法进行实验，只是催化剂体系包括 2 毫摩尔氯化钒 (VCl_3)，而不是 4 毫摩尔 $MnCl_2$ ，并使用一氧化碳的压力是 50 巴，而不是 60 巴。乙醇转化成己-3-烯二酸二乙酯和己-2-烯二酸二乙酯的选择性是 80%，而测得平均转化速率是 130 摩尔/克原子钒·小时。

用实际上与实施例 1 中所述的类似方法进行比较实验，只是催化剂体系包括 2 毫摩尔氯化铜 ($CuCl_2$)，2 毫摩尔乙酰乙酸铬 ($Cr(ACaC)_3$) 和 2 毫摩尔氯化铁 ($FeCl_3$)，而不是 4 毫摩尔 $MnCl_2$ ，而用 $CuCl_2$ 进行实验的反应时间是 5 小时，其它实验的反应时间是 2 小时。这些转化的选择性分别是 72%、90% 和 30%，而测得平均转化速率分别是 100、50 和 150 摩尔/克原子钒·小时。因为氯化铬溶解度很低，所以使用乙酰乙酸铬。

不使用助催化剂的类似实验，所得到的选择性为 85%，平均转化速率为 75 摩尔/克原子钒·小时。这些结果清楚地表明，用锰和钒化合物作助催化剂与铜、铬和铁化合物比较具有意想不到的性能。