

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 23/70
C07C 69/747 C07C 67/347



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97119481.5

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100611C

[22] 申请日 1997.11.29 [21] 申请号 97119481.5
[71] 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号
[72] 发明人 胡信全 郑 卓 徐 杰 韩 梅
江万义 陈惠麟

[56] 参考文献
JP5306291A 1993.11.19 B01J31/22 0153/00
JP6006499A 1994.01.18 B01J31/28 C07C67/347
C07C69/743
JP61056149A 1986.03.20 B01J23/22 C07C45/65
SU19731560756 1973.02.17 C07C49/26
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利代理有限责任公司
代理人 闵宪智

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 一种烯烃环丙烷化反应应用催化剂
[57] 摘要

一种 1, 1 - 二氯 - 4 - 甲基 - 1, 3 - 戊二烯与重氮乙酸甲酯的环丙烷化反应应用催化剂, 含有氧化铜作为活性组分, 加入氧化锰、氧化钴或氧化铁中一种或几种组成多金属氧化物催化剂, 催化剂中各氧化物的重量比为铜: 锰: 铁: 钴 = 1 ~ 50 : 0 ~ 2 : 0 ~ 2 : 0 ~ 2。该催化剂对上述反应具有很高的催化活性, 产物二氯菊酸甲酯的收率可达 67% 以上, 且催化剂的寿命长, 具有工业应用价值。

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

1. 一种烯烃环丙烷化反应用催化剂, 亦即1, 1- 二氯-4- 甲基-1, 3- 戊二烯与重氮乙酸甲酯的环丙烷化反应用的含有氧化铜作为活性组分的催化剂, 其特征在于加入氧化锰、氧化钴或氧化铁中一种或几种组成多组分的金属氧化物催化剂, 催化剂中各氧化物的重量份比为铜: 锰: 铁: 钴=1~50: 0~2: 0~2: 0~2, 但锰、铁或钴不同时为零。

2. 按照权利要求1所述的催化剂, 其特征在于是由铜和锰、铁或钴中一种组成的两组分金属氧化物催化剂, 各氧化物的重量份比为铜: 锰(或铁或钴)=1~10: 1~2。

3. 按照权利要求1所述的催化剂, 其特征在于是由铜和锰、铁或钴中二种组成的三组分金属氧化物催化剂, 各氧化物所占的重量份比为铜=1~10, 锰、铁或钴中取二种每种各占的重量份比为1~2。

4. 按照权利要求1所述的催化剂, 其特征在于是由铜、锰、铁和钴组成的四组分金属氧化物催化剂, 每种氧化物占的重量份比为1~10: 1~2: 1~2: 1~2。

一种烯烃环丙烷化反应用催化剂

技术领域

本发明涉及一种催化剂,具体地说是提供一种用于1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯与重氮乙酸甲酯进行环丙烷化反应制备二氯菊酸甲酯的催化剂及该催化反应。

背景技术

利用1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯与重氮乙酸甲酯的环丙烷化反应是合成农药中间体二氯菊酸甲酯的一个重要的方法。其相关的技术,如日本专利特开昭51-19747中报导以氧化铜作催化剂使1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯与重氮乙酸乙酯的环丙烷化反应制备二氯菊酸乙酯,在均相反应条件下,以重氮乙酸乙酯计算化学收率为35%。另如,英国专利GB 1,533,381所报导的上述反应中用硫酸铜作为催化剂制备二氯菊酸乙酯,反应后以甘氨酸乙酯盐酸盐计算二氯菊酸乙酯的化学收率在40~50%。公知技术的主要问题是催化剂的活性低,因而产物的收率低。

发明内容

本发明的目的是为1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯与重氮乙酸甲酯的环丙烷化反应提供一种催化剂,由于该催化剂对上述反应具有很高的催化活性,使产物二氯菊酸甲酯的收率可达67%以上。

本发明的烯烃环丙烷化反应用催化剂是指1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯与重氮乙酸甲酯的环丙烷化反应用的含有氧化铜作为活性组分的催化剂,其特征在于加入氧化锰、氧化钴或氧化铁中一种或几种组成多组分的金属氧化物催化剂,催化剂中各氧化物的重量份比为铜:锰:铁:钴=1~50:0~2:0~2:0~2,但锰、铁或钴不同时为零。

当催化剂是由铜和锰、铁或钴中一种组成的两组分金属氧化物催化剂时,其较佳的各氧化物的重量份比为铜:锰(或铁或钴)=1~10:1~2。

当催化剂是由铜和锰、铁或钴中二种组成的三组分金属氧化物催化剂时,其较佳的各氧化物所占的重量份比为铜=1~10,锰、铁或钴中取二种每种各占的重量份比为1~2。

当催化剂是由铜、锰、铁和钴组成的四组分金属氧化物催化剂时,其较佳的每种氧化物占的重量份比为1~10:1~2:1~2:1~2。

本发明催化剂的制备方法可参照公知技术进行,例如用机械混合法将各种金属氧化物进行混合或共同混合粉碎制得粒度小于 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的微粉;或者用共沉淀法将含Cu、Mn、Co或Fe的可溶性盐溶液中二种或几种溶液加入碱制成含上述金属元素的氢氧化物,再经干燥,焙烧得到共沉淀氧化物。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明的技术给予进一步地说明。

实施例1 催化剂的制备 I

将氧化铜、氧化钴、三氧化二锰或氧化铁中二种或多种粉末(氧化物粒度 $<150\text{ }\mu\text{m}$)按比例充分混匀,再过100目筛制得催化剂。或者将上述氧化物粉末混合后,继续粉碎使平均粒度小于 $150\text{ }\mu\text{m}$ 后,再过100目筛制得催化剂。制备方法I即是用机械混合的方法得到催化剂,所制催化剂组分(以氧化物计算)的重量比列于表1。

实施例2 催化剂的制备 II

将铜、钴、锰或铁的二种或多种硝酸盐按比例混合,加入10% NaOH至pH为10,充分搅拌后过滤,用水洗至中性,于 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 干燥1小时,再于 500°C 下焙烧4小时,使其分解成氧化物,即可得到本发明的催化剂。制备方法II即是用共沉淀法得到催化剂,所制催化剂组分(以氧化物计算)的重量比列于表1。

实施例3 催化剂的性能

在100 ml三口瓶中,加入0.20 g按制备方法I或II所制的催化剂,再加入20ml 1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯,在氮气氛下升温至 146°C ,滴加11.4 g(重量浓度为14.6%)的重氮乙酸甲酯的二氯乙烷溶液,1小时滴完,继续搅拌1小时后降至室温,过滤,分离出催化剂可重复使用。滤液称重后用气相色谱内标法测定二氯菊酸甲酯的含量,以重氮乙酸甲酯的量计算其收率。用不同的催化剂分别重复上述反应,其产品的收率结果列于表1。

比较例1

取氧化铜微分,过100目筛得催化剂,按上述实施例3所述的方法进行催化性能的评价,其结果也同列于表1。

实施例4 催化剂的性能

利用的组成为Cu:Co:Fe=4:1:2的催化剂,按实施例3所述的方法进行反应,反应后的催化剂分离后再加入三口瓶中,重复实施例3的反应,经5次反应,催化剂的活性几乎没有变化,具体结果列于表2。

表1 催化剂的性能

催化剂的制法	催化剂的组成 (以元素的氧化物重量计)	二氯菊酸甲酯收率 (%)
I	Cu: Fe=1:1	56.7
I	Cu: Fe=10:1	52.1
II	Cu: Fe=3:1	57.2
II	Cu: Mn=2:1	59.1
II	Cu: Co=4:1	59.3
I	Cu: Co: Fe=4:1:2	67.5
I	Cu: Co: Fe=2:1:1	63.5
II	Cu: Co: Fe=10:1:2	65.3
II	Cu: Co: Fe=8:2:1	64.5
I	Cu: Co: Mn=8:1:2	57.3
I	Cu: Co: Mn=2:1:1	58.2
II	Cu: Co: Mn=4:1:1	60.3
II	Cu: Fe: Mn=2:1:1	59.2
II	Cu: Fe: Mn=8:1:2	61.2
II	Cu: Fe: Mn: Co=4:1:1:1	62.1
I	Cu	36.0

表2 催化剂的性能

实 验	1	2	3	4	5
二氯菊酸甲 酯收率(%)	67.5	66.8	67.6	67.1	67.2

由上述实施例和比较例的结果可以看到,本发明制备的含有多种金属元素氧化物的催化剂对1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯与重氮乙酸甲酯进行环丙烷化反应,其反应易操作,条件温和,催化剂的寿命长且产物二氯菊酸甲酯的收率高。因此,本发明的催化剂具有工业应用价值。