[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C 67/38
C07C 51/14
C07C 51/54

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93107624.2

[45]授权公告日 1998 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1036916C

[22]申请日 93.6.25 [24]颁证日 97.10.25

[21]申请号 93107624.2

[30]优先权

[32]92.6.29 [33]EP[31]92201941.9

[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 E·德雷特 W·W·杰格

[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 任宗华

[56]参考文献

EP271145	1988. 6.15	C07C67/38
EP273489	1988. 7. 6	C07C67/38
EP274795	1988. 7.20	C07C67/38

审查员 唐铁军

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 共轭二烯的羰基化

[57]摘要

本发明涉及一种通过脂族共轭二烯与一氧化碳和液态含羟基化合物在含有钯化合物、多齿膦配位体和视情选用的质子酸的催化剂体系的存在下进行反应以制备链烯酸衍生物的方法，其中反应是在具有控制极性的反应介质中进行的。

权　利　要　求　书

1.一种通过脂族共轭二烯与一氧化碳和液态含羟基化合物在含有钯化合物、多齿膦配位体和必要时选用的质子酸的催化剂体系的存在下进行反应以制备链烯酸的衍生物的方法，其中反应是在具有控制极性的反应介质中进行的，所述反应介质的计算介电常数ε_{calc}，按纯的液态基料和溶剂在25℃下的介电常数计算而得到的体积平均介电常数小于8.

2.一种如权利要求1所述的方法，其中反应介质的计算介电常数ε_{calc}保持在4.5~7.5的范围之内.

3.一种如权利要求1或2的方法，其中含羟基化合物为25℃下的介电常数ε小于20的链烷醇.

4.一种如权利要求3所述的方法，其中25℃下的介电常数ε小于20的链烷醇为叔丁醇.

5.一种如权利要求1或2所述的方法，其中含羟基化合物为25℃下的介电常数大于20的链烷醇，其浓度在反应过程中保持在液态反应介质的20％（体积）以下.

6.一种如权利要求5所述的方法，其中含羟基化合物为25℃下的介电常数ε大于30的链烷醇，其浓度在反应过程中保持在液态反应介质的12％（体积）以下.

7.一种如权利要求1或2所述的方法，在该方法中在反应过程中还连续地或间歇地添加一定量的链烷醇，添加率大体上与该链烷醇的消耗率一致.

8.一种如权利要求1或2所述的方法，其中使用了一种25℃下的介电常数ε小于6的溶剂.

9.一种如权利要求8所述的方法，其中所用的溶剂为醚.

10.一种如权利要求1或2所述的方法，其中使用了含氮有机碱，其用量的浓度低于5％（体积）.

说　　明　　书

共轭二烯的羰基化

本发明涉及一种通过脂族共轭二烯与一氧化碳和液态含羟基化合物在含有钯化合物、多齿膦配位体和必要时选用的质子酸的催化剂体系的存在下进行反应以制备链烯酸衍生物的方法。

用本方法制得的产品(例如链烯酯、链烯酸和酸酐)是对于各种各样化工产品来说的多用途中间体,从而使这些化工产品能利用廉价的基础原料(例如丁二烯)制得。例如,3—戊烯酸烷基酯是制造己二酸二烷基酯的中间体,6——氧己酸酯则是用有效的生产方法制造聚酰胺—6,6 和聚酰胺—6 的中间体。

US—*A*—4172087 公开了一种在有醇存在并采用由不含卤化物的钯盐、多齿膦配位体和叔氮碱(例如吡啶、喹啉或异喹啉)组成的催化剂体系的情况下使共轭二烯羰基化的方法。叔氮碱的用量大大超过别的催化剂组分,而且基本上作为该反应的溶剂。据报道,在不加 *N*—杂环溶剂的情况下有大量含钯不溶物质析出,且产品的产率低得多。该已知方法包括两个同时发生的反应,即二聚作用和羰基化作用,所获得的总是混合的反应产物,例如戊烯酸异丙酯和壬二烯酸异丙酯。

EP—*A*—273489 公开了一种进一步改善共轭二烯羰基化的选择性的方法，按照该方法，反应是在一种特定的、基本上不含碱的含有机氮的催化剂体系的存在下进行的，该催化剂体系含有一种钯化合物和至少一种多齿有机磷配位体。按照一种更适合的具体方案，在使丁二烯转化的情况下，可添加催化量的 *pKa* 值＞3 的质子酸，以提高例如戊烯酸酯的产率，以避免使用如 *US*—*A*—4172087 所用的碱性反应介质。*EP*—*A*—273489 的方法使丁二烯进行羰基化时对戊烯酸烷基酯的选择性达到 90% 左右或更高值。

尽管已知的这些方法对于由廉价的原料制造链烯酸衍生物来说都是有意义的，但是相对于贵重的钯催化剂组分的用量来说，其反应速率还有进一步改善的余地，以使其成为工业上可行的方法，足以与现在工业上采用的工艺相竞争，特别是在聚酰胺的生产方面是这样。本发明的目的就在于要达到这方面的改善。

现已发现，如果使反应在具有控制极性的反应介质中进行并使反应介质的计算介电常数 ε_{calc} 按纯液态基料和溶剂在 25 ℃ 下的介电常数计算而得的体积平均介电常数小于 8 就能达到上述目的。

看来，在羰基化反应过程中，如能精心控制介质的极性，即使有含氮的有机碱存在，也能使反应速度超过迄今所能达到的程度，同时仍保持极佳的选择性，这是出乎意料之外的。按照本发明，要避免反应介质具有使反应减速的高极性。但是，反应介质的极性太低也是不合适的，因为这会使催化剂金属组分的溶解度降低。

尽管本发明的方法是在连续监控液体反应介质的极性的情况下

实施的，但是本发明也提供一种便于评定反应介质所需极性的标准。按照本发明的方法的一种更优选的具体方案，反应过程中反应介质的计算介电常数 ε_{calc} 低于8，宜为4.5～7.5，最好为5～6.5。为此，ε_{calc} 是根据纯液态基料和反应介质中的溶剂在25℃下的介电常数(这些数据可从文献中查得)计算而得的体积平均值。虽然在这样计算时忽略了溶解量的一氧化碳和催化剂组分的轻微影响，但是这个标准对用于实际以判别提高羰基化反应速度所需的极性状况来说还是足够精确的。按照以前的方法，反应都是在 ε_{calc} 大于8的反应介质中进行的。

计算 ε_{calc} 时要考虑到的液体一般为脂族共轭二烯、含羟基化合物和溶剂，如果采用多种溶剂，还要考虑到多种溶剂。可以想象在反应过程中生成的链烯酸衍生物产物可能影响液态反应混合物的平均介电常数。但是，这些产物的介电常数正好在约5～6.5的范围内，如果按照本发明的方法进行反应，这对液态反应混合物来说是更为优选的，因此对平均介电常数的影响很小或者可以忽略不计。

在本文中，特定液体的介电常数的含义与正常含义相同，即它代表用该物质作电介质的电容器的电容与用真空作电介质的相同电容器的电容之比。普通有机液体的介电常数值可在一般参考书中找到，例如可参阅CRC编辑的 *the Handbook of Chemistry and Physics*(化学物理手册)或专业性出版物。通常参考文献中所提供的是25℃下的介电常数值，或者易于利用所提供的换算系数换算成该

温度下的值。如果未能在文献中找到某一特定化合物的介电常数值，那么 已有的物理化学方法进行测量也是很容易的。例如，乙醇的 ε =24.3，二苯醚的 ε=3.7，1,3—丁二烯的 ε=1.9（对于丁二烯来说，其 ε 是利用 *J. Chem. Thermodynamics*，1986，18，221—234 中的数据用外推法求得）。在此基础上可算出 *EP—A—*273489 实施例 1 中所用的由 15 毫升乙醇、40 毫升二苯醚和 8 毫升丁二烯组成的混合物的体积平均介电常数 ε_{calc} 为 8.4（15/63×24.3＋40/63×3.7＋8/63×1.9=8.4）。同样，*US—A—*4172087 实 施例 12 中所用的由 40 毫升吡啶（ε=12.3）、20 毫升异丙醇（ε=18.3）和 32 毫升 1,3—丁二烯组成的反应介质的 ε_{calc} 为 10.0。如果反应介质还含喹啉或异喹啉（例如 *US—A—*4172087 中的实施例 1 或 3），那么反应介质的 ε_{calc} 分别为 8.6 或 9.3。

可用于本发明的方法的基料、溶剂和催化剂组分基本上与以前的方法相同。但是，按照本发明的说明，将以上这些成分进行适宜的组合和/或适当选择浓度，能使反应介质的极性得到控制，从而使反应速率提高到所需的程度。

适用的脂族共轭二烯包括最好含 4～8 个碳原子的链二烯，例如 1，3—丁二烯（ε=1.9）、1,3—戊二烯（ε=2.32）、1，3—己二烯、顺，顺—2,4—己二烯（ε=2.16），反，反—2,4—己二烯（ε=2.12）、1,3—环己二烯、2,4—庚二烯等，这些化合物可以带有不会干扰羰基化反应的取代基，例如 2—甲基—1,3—丁二烯（ε=2.10）中所带的烷

基取代基。

典型的含羟基化合物包括醇、羧酸和水，其中更合适的是能在羰基化反应中产生链烯酯的醇。这类醇可以是脂族醇或芳族醇，例如酚。使用水时产生链烯酸，使用羧酸时产生链烯酐。典型的例子有甲醇(ε=32.6)、乙醇(ε=24.3)、异丙醇(ε=18.3)、正丁醇(ε=17.1)、仲丁醇(ε=15.8)、异丁醇(ε=17.7)和叔丁醇(ε=11.5)。醇可以是多官能醇，例如乙二醇(ε=37.7)、1,3—丙二醇(ε=35.0)或丙三醇(ε=42.5)。

本发明方法更优选的基料为1,3—丁二烯与含1～4个碳原子的链烷醇一起使用，它们与一氧化碳进行反应而产生戊烯酸烷基酯，特别是3—戊烯酸异构体的烷基酯。

可以理解，醇反应物对平均介电常数的影响是很大的，尤其甲醇和乙醇是这样。因此，为了控制反应介质的极性，最好按照本发明的第一种具体方案，在羰基化过程中采用25℃下的介电常数小于20的链烷醇(最好是异丙醇或叔丁醇)作为含羟基化合物。

按照本发明的另一具体方案，如果含羟基化合物采用25℃下的介电常数大于20的链烷醇，那么通过采取保证其浓度在反应过程中不超过液态反应介质的20%(体积)的办法，也能控制反应介质的极性。该办法是用较大量的低极性溶剂稀释反应混合物，同时降低别的基料的浓度而完成。但由于液流态多，可能需要循环，会使该方法变得很不方便。因此最好使反应在链烷醇浓度很低(可以是亚化学计量

的)的情况下开始,并在反应过程中通过连续地或间歇地添加链烷醇以补足转化量的链烷醇,借此控制极性。因此,在本发明的方法中也可以使用较便宜的醇(例如乙醇),以根据需要制得甲酯和乙酯。

如果要使用25℃下的介电常数大于30的链烷醇(例如甲醇),最好是在反应过程中连续地或间歇地加入,以使其浓度不超过液态反应介质的12%(体积)。

用于本发明方法的催化剂体系含有一种可以由任何钯源获得的钯化合物,将其溶于反应介质,溶解量要足以使其能与别的催化剂组分一起形成催化活性物质。适宜的钯源包括盐类(例如醋酸钯、乙酰丙酮钯、硫酸钯和硝酸钯)和配位络合物(例如四重三苯膦钯)。钯源最好不含卤化物。可以使用多相化形式的钯,例如装填在含磺酸基的离子交换树脂上的钯。

多齿膦配位体含有至少两个膦P原子,它们通过一便于形成二齿配位体的桥连基与钯金属原子互连。非常适用的配位体可用式$R_1R_2>P-R-P<R_3R_4$表示,式中R_1、R_2、R_3和R_4代表烃基,例如芳基或(环)烷基,可根据需要含一个或多个取代基;R代表二价有机桥连基,至少有两个碳原子形成桥。最好R代表一含3个或4个碳原子(尤以含4个碳原子为宜)的亚烷基。尤为适用的多齿膦配位体的例子有:1,3—二(二苯基膦基)丙烷、1,4—二(二苯基膦基)丁烷和1,4—二(二正丁基膦基)丁烷。多齿膦配位体与钯克原子的摩尔比率范围一般为1～10。在催化剂体系中还可以含其他膦,特别是一

膦。

催化剂体系必要时还可以包括一种弱质子酸（例如 $pKa>3$）的组分。该质子酸宜为一种空间位阻羧酸，例如 2,4,6—三甲基苯甲酸、2,6—二氯苯甲酸或 9—蒽甲酸。一般，质子量用量范围为每 1 克原子钯使用 2～50 当量的质子酸。可以通过添加碱（例如有机叔氮碱）使质子酸部分中和或完全中和，但碱用量的浓度要有限制，例如要低于 5%（体积）以使反应介质的极性仍处于控制值的范围之内。

按照本发明的方法，如果一种过量的反应物或生成的产物会形成适当的液相就不一定要另加溶剂。由上所述可以理解，用过量的醇基料作载体一般不会是有效的。在某些情况下可能需要另加溶剂。原则上任何惰性溶剂均可用于此目的。由于溶剂的用量一般都较大，因此最好使用极性较小的溶剂，例如醚。典型的适宜溶剂的例子有芳香烃，例如苯（$\varepsilon=2.27$）、甲苯（$\varepsilon=2.4$）和二甲苯；酯类，例如醋酸乙酯（$\varepsilon=6.02$）、丙酸甲酯（$\varepsilon=5.5$）和戊烯酸酯；以及醚，例如苯甲醚、二甘醇二甲醚（2,5,8—三氧壬烷）、二苯醚（$\varepsilon=3.7$）和二异丙醚或其混合物。应避免使用用量超过例如 10%（体积）的极性较大的芳族 N—杂环化合物作溶剂。

温度和压力这些反应条件与前面所述的方法相同。温度宜为 20～200℃，最好是 50～150℃。典型压力为 5～100 巴，尤其为 25～65 巴。一氧化碳等级、反应设备和产物的纯化都不是至关重要的，均为在有关技术人员所能掌握的范围之内。

下面的实施例对本发明进一步作详细的说明，但不是对本发明的限制。

实施例1

在一300毫升带有磁性搅拌的不锈钢高压釜中装入30毫升叔丁醇（0.32摩尔）、40毫升二苯醚、0.5毫摩尔醋酸钯、3毫摩尔1，4—二(二苯基膦基)丁烷和10毫摩尔2,4,6—三甲基苯甲酸。将高压釜冲洗并抽空，随后加20毫升1,3—丁二烯，并将一氧化碳引入，使一氧化碳的初压达30巴。此反应混合物的 ε_{calc} 为5.9。将高压釜加热至140℃，记录由于一氧化碳的消耗而引起的压力下降率。在反应的第一个小时内的初始反应速率为对于每1克原子的钯来说每小时有550摩尔丁二烯转化。在反应总共进行5小时之后，将高压釜冷却，用气液色谱法(*GLC*)分析高压釜内的物质。发现1,3—丁二烯转化为戊烯酸叔丁酯的选择性达95%，其中约90%为3—异构体。

比较实例

重复*EP—A—*273489中实施例4的试验，即在一高压釜中装入15毫升乙醇、40毫升二苯醚、8毫升1,3—丁二烯、1毫摩尔醋酸钯、4毫摩尔1,4—二(二苯基膦基)丁烷和7.5毫摩尔2,4,6—三甲基苯甲酸。该反应混合物的 ε_{calc} 为8.4。在150℃下将该高压釜加热，发现初始反应速率为对于每1克原子钯来说每小时有60摩尔丁二烯转化。

实施例 2～6

基本上重复实施例 1 的操作，所不同的是使用醇，而且其以毫升数和摩尔数表示的用量如下表所示。所用的催化剂体系包括 *A*：0.5 毫摩尔醋酸钯，1.5 毫摩尔 1,4—二(二苯基膦基)丁烷和 5 毫摩尔 2,4,6—三甲基苯甲酸，*B*：0.5 毫摩尔醋酸钯，3 毫摩尔 1,4—二(二苯基膦基)丁烷和 10 毫摩尔 2,4,6—三甲基苯甲酸，或 *C*：0.5 毫摩尔醋酸钯，3 毫摩尔 1,4—二(二苯基膦基)丁烷和 10 毫摩尔 2,4,6—三甲基苯甲酸。该表还进一步列出每一实施例的 ε_{calc} 和所观察到的初始反应速率。对相应的戊烯酸烷基酯的选择性和 3—异构体的含量基本上与实施例 1 相同。可以看出，当 ε_{calc} 是在本发明所述的范围之内时，反应速率较高。实施例 7 和 8 在本发明的范围之外，但它们表明，如果增加丁二烯基料的浓度，能使反应速率较之比较实例有所提高。它们还表明，本发明所达到的大大改善的程度并不能用反应中丁二烯活性的提高来很好地解释。

表

实施例编号	醇	用量		催化剂类型	ε_{calc}	反应速率 摩尔／克原子／小时
		毫升	摩尔			
2	叔丁醇	30	0.32	B	5.9	470
3	甲醇	5	0.12	C	5.4	390
4	仲丁醇	30	0.33	A	7.3	275
5	叔丁醇	15	0.16	C	4.8	240
6	正丁醇	30	0.33	B	7.8	200
7	乙醇	20	0.34	A	8.4	190
8	甲醇	20	0.49	B	10.4	100

实施例 9

基本上重复实施例 1 的操作，所不同的是不加 30 毫升叔丁醇，而加 20 毫升叔丁醇和 10 毫升甲醇。该反应混合物的 ε_{calc} 为 8.2。观察到的初始反应速率为 160 摩尔/克原子/小时，对戊烯酸甲酯的选择性为 95%，3—异构体占 90%。本实施例并不是按照本发明的方法进行的，只是为了达到说明的目的。

实施例 10

基本上重复实施例 9 的操作，所不同的是用 25 毫升叔丁醇与 5 毫升甲醇的混合物作为含羟基化合物。该反应混合物的 ε_{calc} 为 7.1。观察到的初始反应速率为 315 摩尔/克原子/小时，初始选择性和 3—异构体的含量与实施例 9 相同。

由实施例 9 和 10 可以看出，优先生成的是甲酯而不是叔丁酯。因此可以得出这样的结论，即：按照本发明进行试验的实施例 1～6 之所以能达到较高的反应速率是不能用较高级醇(例如叔丁醇或异丙醇)较之较低级醇(例如乙醇或甲醇)具有高得多的反应性来很好地解释的。

实施例 11

在一 300 毫升带有磁性搅拌的不锈钢高压釜中装入 30 毫升叔丁醇 (0.32 摩尔)、40 毫升二苯醚、0.5 毫摩尔醋酸钯、3 毫摩尔 1，4—二(二苯基膦基)丁烷和 15 毫摩尔 2,4,6—三甲基苯甲酸。此外，再将 1.2 毫升 3,4—二甲基吡啶(10 毫摩尔)加入该反应混合物中。

将高压釜冲洗并抽空，随后加20毫升1,3—丁二烯并将一氧化碳通入，使一氧化碳的初压达30巴。将高压釜加热至140℃，并记录由于一氧化碳的消耗而引起的压力下降率。在反应的第一个小时内的初始反应速率为：对于每1克原子钯来说每小时有550摩尔丁二烯转化。在反应总共进行1.5小时之后，将高压釜冷却并用气液色谱法(*GLC*)分析高压釜内的物质。发现1，3—丁二烯转化为戊烯酸叔丁酯的选择性为95%，其中92%为3—异构体。

可以看出，添加少量*N*—杂环碱并没有影响本方法的选择性。事实上，反应速率略有提高。由于该少量杂环碱与催化剂体系的酸组分差不多是等摩尔的，因此本发明的这个具体方案可供在非酸性条件下进行羰基化之用。

实施例12

基本上重复实施例11的操作，所不同的是不加1.2毫升3，4—二甲基吡啶，而加2.5毫升2，6—二叔丁基吡啶(10毫摩尔)。观察到的初始反应速率为550毫摩尔/克原子/小时。

实施例13

在一250毫升带有磁性搅拌的不锈钢高压釜中装入30毫升叔丁醇(0.32摩尔)、40毫升二苯醚、0.5毫摩尔醋酸钯、3毫摩尔1，4—二(二苯基膦基)丁烷和15毫摩尔2,4,6—三甲基苯甲酸。然后再将0.6毫升3,4—二甲基吡啶(5毫摩尔)加入该反应混合物中。将高压釜冲洗和抽空，随后添加20毫升C^4混合物〔含11%(摩尔)丁

烷、47%(摩尔)丁烯和 42% (摩尔)丁二烯]，并将一氧化碳通入，使一氧化碳的初压达 30 巴。将高压釜加热至 140℃，保持 5 小时，然后将高压釜冷却并解除压力。对高压釜的排气进行了分析，发现其含有 C^4 总含量的 11% (摩尔)的丁二烯。用气液色谱法分析高压釜内的液体。发现羰基化产物含 97%(摩尔)戊烯酸叔丁酯，但未检测出可能由丁烯羰基化而生成的戊烯酸酯。

可以看出，利用本发明的方法可以在丁烯的存在下使丁二烯进行选择性的羰基化 。这是一个很大的优点，因为 C^4 混合物易于由裂化装置操作获得，即所谓 *BBB* 流。