

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 51/377

C07C 51/36 C07C 51/09

C07C 53/126 C07C 57/03



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01814571. X

[43] 公开日 2003 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 1449371A

[22] 申请日 2001.8.3 [21] 申请号 01814571. X

[30] 优先权

[32] 2000. 8. 24 [33] DE [31] 10041571. 7

[86] 国际申请 PCT/EP01/09021 2001. 8. 3

[87] 国际公布 WO02/16301 德 2002. 2. 28

[85] 进入国家阶段日期 2003. 2. 24

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·贝尔 V·布雷梅

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 内酯的催化裂解方法

[57] 摘要

本发明涉及一种裂解可选择带有官能团的内酯以产生羧酸的方法，其中相应的内酯在由磷改性的元素周期表上第 VIII 族金属元素的催化下与氢反应。该过程适宜在两相体系中，用含有水溶性磷配位体的催化剂进行。该反应特别适宜用于 2-亚乙基-6-庚烯-5-交酯的裂解以产生亚乙基-6-庚烯酸或其异构物。该羧酸可以用其本身为已知的方法氢化以产生 2-乙基庚酸。

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

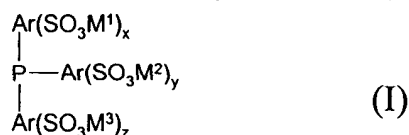
1. 将任选含有官能团的内酯裂解而制备羧酸的方法，该方法包括用相应的内酯与氢在元素周期表上的第 VIII 族金属的化合物的催化作用下进行的反应，其中所述的金属宜选自 Ru、Os、Pd、Pt、Rh 和 Ir，特别是经膦改性的铑和铱的化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中该方法以均相方式进行，并任选地加入一种溶剂，或以非均相方式在有机相中进行，并使用固定在载体上的不溶解的催化剂，并任选地加入一种有机溶剂，或在两相体系中进行，其中一个为水相，一个为有机相，并任选地加入一种有机溶剂。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中该方法在有机相中进行，并使用单齿配位或二齿配位的膦，优选三烷基膦、三芳基膦、由亚烷基或亚芳基桥接的带有烷基或芳基取代基的二膦，特别是三甲基膦、三异丙基膦、三环己基膦、三苯基膦、二苯基膦乙烷、二苯基膦甲烷、二甲基膦乙烷、二甲基膦甲烷或 BINAP。

4. 根据权利要求 2 的方法，其中该方法以非均相方式在有机相内进行，并使用固定在有机载体或无机载体上的膦，其中有机载体优选可任选改性的聚苯乙烯、Merrifield 树脂、Wang 树脂、氮甲基取代聚苯乙烯、Tentagel 或聚酰胺树脂，而无机载体优选二氧化硅或纸浆。

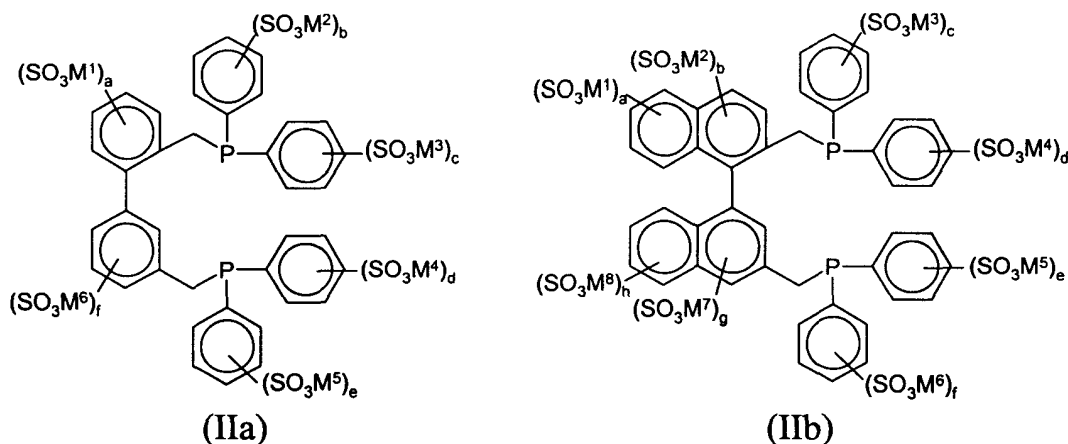
5. 根据权利要求 2 的方法，其中反应在有一个水相和一个有机相的两相系统中进行，使用水溶性的单齿配位或二齿配位的膦，优选带有至少一个羧基官能团、羟基官能团、烷氧化羟基官能团、膦酸基官能团或磺基官能团的膦，特别是带有至少一个磺基官能团的膦，优选式 (I) 的三芳基膦



其中 Ar 为苯或萘自由基，特别是苯自由基，M1、M2 和 M3 互相独立地为碱金属离子、可任选带有有机取代基的铵离子、碱土金属离子或锌离子，并以化学计量所需的量存在，x、y 和 z 可以相同或不同的，并各自独立地

为 0 或 1,

或式 (IIa) 或 (IIb) 的膦



其中 M1 至 M6 或 M1 至 M8 各自独立地分别为碱金属离子、任选地带有机取代基的铵离子、碱土金属离子或锌离子，并按化学计量所需的量存在，a-f 和 a-h 各自独立地分别为 0 或 1，特别是带有 3 至 6 个磺基官能团的式 (IIa) 的膦，或带有 4 至 8 个磺基官能团的式 (IIb) 的膦。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中使用膦，而所使用的膦选自 TPPTS、BISBIS 和 BINAS。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的方法，其中具有催化活性的配位化合物由将适当的前体化合物和对应的膦配位体按需要的量混合而制备，其中优选  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 、 $[Rh(COD)Cl]_2$ ，或  $Rh(CH_3COO)_3$  和  $IrCl_6^{3-}$ 、 $IrCl_3 \cdot nH_2O$  或  $H_2[IrCl_6] \cdot nH_2O$ 。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的方法，其中使用膦配位体，其相对用量，按照铑和铱金属计算为 1:3 至 1:1000，优选 10 至 100，且催化剂用量为 100 至 10000 mol 内酯/mol 金属离子，优选 500 至 10000 mol 内酯/mol 金属离子。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的方法，其中使用了符合式 (I)、(IIa) 或 (IIb) 中之一的膦，且金属/膦配位体之比为 1:3 至 1:1000，适宜的是 10 至 100，且水相含 20 至 1000 ppm 金属离子，优选 250 至 1500 ppm 金属离子。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中金属离子的相对用量为  $2 \cdot 10^{-6}$  至  $5 \cdot 10^{-2}$  mol 金属离子/mol 内酯，且水相含膦配位体的量为 1 至 25 重量%，优选

2.5 至 15 重量%。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的方法，该方法进行的温度为 50 至 200℃，优选 50 至 150℃，特别是 70 至 130℃，且氢气压力为 1 至 150 巴，优选 1 至 30 巴。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的方法，其中内酯选自任选地在环上带有官能团和/或双键的  $\gamma$ -或  $\delta$ -内酯，优选带有一个或多个彼此独立的，并且选自烯双键官能团、炔三键官能团、羧基官能团、羰基官能团、羟基官能团、环氧基官能团、腈基官能团、氨基官能团和硝基官能团的官能团，特别是烯属双键。

13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项的方法，其中使用的内酯是 2-亚乙基-6-庚烯-5-交酯。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中生成的是 2-亚乙基-6-庚烯酸和/或该酸的一个或多个异构体。

15. 制备 2-乙基庚酸的方法，该方法包括通过权利要求 1 至 14 中任一者的过程裂解和氢化 2-亚乙基-6-庚烯-5-交酯，制备 2-亚乙基-6-庚烯酸和/或其一个或多个异构体。

16. 根据权利要求 15 的方法，其中环的裂解和氢化在一个步骤中完成。

17. 根据权利要求 15 的方法，其中氢化是在内酯的裂解和产生的产物从所使用的催化剂溶液中被分离后，用均相或非均相催化反应的方法以本身已知的方式进行。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中氢化是以非均相方式，在选自镍、钯和铂或者这些金属的混合物的催化剂上进行。

19. 根据权利要求 17 的方法，其中催化剂在没有载体材料的情况下使用或加在载体上使用，其中载体选自活性炭、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{MgO}$ ，优选活性炭或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

20. 根据权利要求 15 至 19 中任一者的方法，其中反应进行的温度是从 0 至 300℃，优选 40 至 220℃，且压力为 1 至 300 巴，优选 5 至 15 巴。

## 内酯的催化裂解方法

本发明涉及用元素周期表上第 VIII 族金属衍生的催化剂通过内酯的催化裂解过程制备羧酸的催化方法。与已知的通过皂化进行的内酯裂解(由内酯基团或官能团形成带有羟基的羧酸)不同,在按本发明的进行的裂解中,虽然不产生羟基或由此得到的官能团,但是由分子中的内酯官能团得到了羧基官能团。

内酯在例如香精和香料工业中扮演着重要角色。与此形成对比的是,迄今为止,内酯在作为制备其他产物的起始原料方面应用较少。这首先是由内酯的反应活性造成的。在内酯的最简单的反应——水解中,生成物是羟基羧酸或其衍生物。一般应减少羟基官能,其目的首先在于提供具有更广泛的潜在用途的羧酸或同时提供酯,当然其次也在于避免内酯的重新生成。除此以外,已知的内酯的反应实际上总是产生没有或仅有很低的工业价值的产物和/或可以由其他更适宜的方法制备的产物。

除了经常不受欢迎的反应活性模式以外,这里的另外一个因素是,由于其制备过程较为复杂,内酯通常是昂贵的产物。在内酯的制备方法中,丁二烯与  $\text{CO}_2$  和其他可选的起始原料化合物的调节聚合反应近来成为关注的焦点。由于起始原料的低价格和大量存在,至少有些内酯已经可以以低价格得到并作为后续反应的起始物质。这些后续反应(有些尚在开发中)将给出在某些领域中具有潜在意义的产物。

一个已经可以得到的内酯的实例是 2-亚乙基-6-庚烯交酯  $\delta$ -内酯。该物质是由两个分子的丁二烯和一个分子的  $\text{CO}_2$  经调节聚合反应得到的。膦改性的钨配合物被用作催化剂。这个过程可以有多种变化。使用现代化的加工方案时,内酯产率可高达 95%,甚至同时以多种方法解决了催化剂的重复利用问题。例如,按照 WO 98/57745 所披露的方法,通过例如在聚苯乙烯载体上固定化催化剂,或在反应完成后提取所产生的内酯并返还在提取剂中不溶解的催化剂,可以实现催化剂的重复利用。最后提到的这个过程

披露在 *Chemie-Ingenieur-Technik* 72 (2000) 第 58 至 61 页。

迄今已知的在这种内酯上进行的后续反应是碱性裂解，产生的产物为 2-亚乙基-5-羟基-6-庚烯酸，和在甲醇存在下的酸催化裂解，产生上述酸的甲氧基衍生物和甲酯的混合物，见 *Z. Chem.* 25 (1985) 第 220 至 221 页)。此外已知的反应还有 2-亚乙基-6-庚烯交酯所对应的 $\gamma$ -内酯的合成。

本发明的一个目的在于提供一种可用于内酯裂解的方法，在该方法中，不带有羟基或其衍生基团的羧酸作为后续产物产生。该过程应该是易于实现、产率高和使内酯中的其他官能团（例如烯基官能团）保持不变。

我们发现，这个目的可以通过一种由可含有官能团的内酯的裂解得到羧酸的方法而达到，而该方法包括在催化剂的催化作用下相应的内酯和氢的反应，其中催化剂为经磷改性后的元素周期表上第 VIII 族金属的化合物。

作为内酯裂解的结果，本发明的方法可以制备不带有源自内酯官能团的羟基的羧酸，而在此羧酸中其他官能团一般仍旧存在。

这是一个过渡金属催化的方法，其中使用了磷配位体改性后的元素周期表上第 VIII 族金属的化合物的有催化活性的配位化合物。所述金属宜选自 Ru、Os、Pd、Pt、Rh 和 Ir 组成的一组金属，特别是选自 Rh 和 Ir。

所使用的磷配位体随着本发明的方法的进行方式的不同而改变。该方法可以在一种有机相中以均相方式进行（可以任选地加入一种非必要性的溶剂），也可以在一种有机相中在用固定在载体上的不溶性的催化剂上以非均相方式进行（可以任选地加入一种非必要性的有机溶剂），或在有一种水相和一种有机相的两相体系中进行（可以任选地加入一种非必要性的有机溶剂）。

如果选择均相反应的方法，一般可以使用常用的磷；它们可以是单齿配位体、二齿配位体或多齿配位体。一般使用单齿配位或二齿配位的磷化合物。它们可以从已知的溶于常用的溶剂的磷中选择。它们例如可以是三芳基磷、三烷基磷和由亚烷基及亚芳基桥接的带有烷基或芳基取代基的二磷，其实例包括三甲基磷、三异丙基磷、三环己基磷、三苯基磷、二苯基磷基乙烷和甲烷、二甲基磷基乙烷和甲烷和以 BINAP 为名称的磷。

如果使用上述的膦，则反应进行时不加入溶剂或加入一种常用的溶剂（例如庚烷、甲苯、乙醚、二氧杂环己烷或者甲醇或其混合物）。

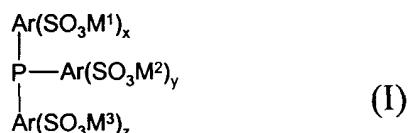
产生的羧酸可以使用例如通过蒸馏将其从反应混合物中除去的方法或例如通过酸-碱提取或使用合适的溶剂萃取的方法分离。

按照本发明的一个方案，产品从催化剂中的简单的分离可以通过使用固定在载体上的膦配位体而实现。上述所有适合于在本发明的方法中使用的膦配位体都可以固定在适当的载体上。这些载体首先是有机聚合物，例如可被改性的聚苯乙烯（Merrifield 树脂、Wang 树脂、氨甲基取代聚苯乙烯）、Tentagel 和聚酰胺树脂。也可以使用无机载体，例如二氧化硅和纸浆。

在这个使用了固定在载体上的膦的方案中，反应完成后，反应混合物可以简单地以倾析的方法同催化剂分离，而催化剂可以重新被加入反应中。同催化剂分离后的反应混合物随后通过常用的方法分离和提纯，例如，用蒸馏的方法除去溶剂，然后用蒸馏的方法提纯产物。

在本发明的一个适宜的实施方案中，该过程在水/有机溶剂两相体系中进行，在此情况下，使用了水溶性膦配位体。这些膦配位体可以是单齿配位基或二齿配位基的，并在与磷键接的有机取代基上带有熟练技术人员所熟知的、常见的、赋予膦配位体水溶性的有机基团。这些产生水溶性的基团的实施例包括羧基官能团、羟基官能团、烷氧基化的羟基官能团、膦酸盐官能团和磺基官能团，并以磺基官能团为适宜。

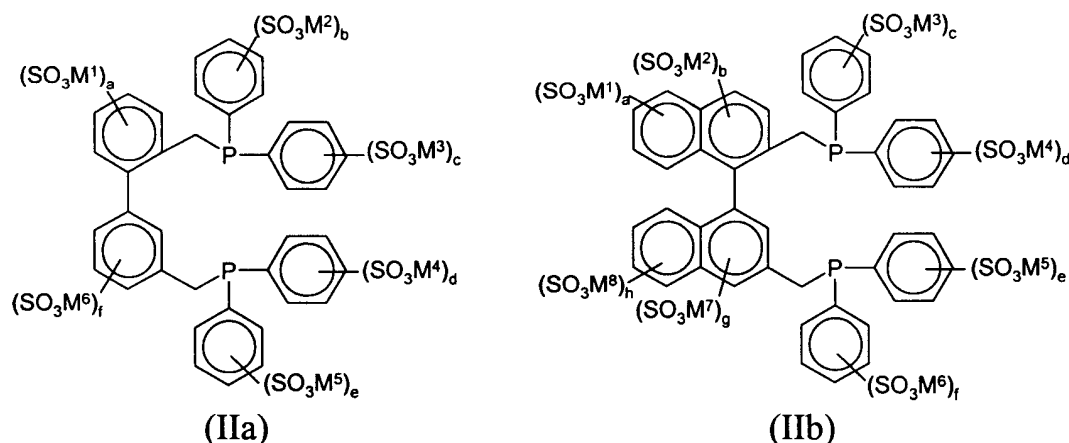
一组适宜的水溶性膦配位体是对应于以下式(I)的三芳基膦



其中，Ar 为苯或萘自由基，M1、M2 和 M3 各自独立地为碱金属离子、可选择带有有机取代基的铵离子、碱土金属离子或锌离子，并按化学计量所需的量存在，x、y 和 z 可以相同或不同并各自独立地为 0 或 1。

式(I)中 x、y 和 z 宜为 1，且 Ar 为苯基自由基。特别地，三（磺酸基苯基）膦三钠盐（TPPTS）被用作式(I)的配位体。

## 另一组适宜的替代物对应于式(IIa)或(IIb)



其中 M1 至 M6 或 M1 至 M8 各自独立地分别为碱金属离子、可选择地带有机取代基的铵离子、碱土金属离子或锌离子，并按化学计量所需的量存在，且 a-f 和 a-h 各自独立地分别为 0 或 1。

适宜的式(IIa)的磷带有 3 至 6 个磺基  $SO_3M$ ；适宜的式(IIb)的磷带有 4 至 8 个磺基  $SO_3M$ 。在对应于式(IIa)和(IIb)的磷中，特别适宜的是以 BISBIS 和 BINAS 为名的配位体。

如果反应在两相体系中进行，体系中可以含有有机溶剂，但反应也可在没有溶剂的情况下进行。适宜的有机溶剂的实例包括非极性溶剂（例如石蜡油）、芳香溶剂（例如甲苯和二甲苯）、醚（例如二乙醚和甲基叔丁基醚）、乙腈和氯化烃（例如二氯甲烷和氯仿）。

具有催化活性的催化剂配位化合物通过一般已知的方法制备，一般通过将适当的前体化合物与需要的量的相应磷配位体混合制得。适宜的前体化合物是为熟练掌握这一技术的人员所熟知的。适宜的铑前体化合物包括，例如， $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ， $[Rh(COD)Cl]_2$ （COD = 1,5-环辛二烯）和  $Rh(CH_3COO)_3$  以及其他为熟练掌握这一技术的人员所熟知的化合物。

可提及的适宜的铱前体化合物的实例是  $IrCl_6^{3-}$ ， $IrCl_3 \cdot nH_2O$  和  $H_2[IrCl_6] \cdot nH_2O$ 。

在本发明的方法中的所有的方案中，所使用的磷配位体的相对用量按金属铑或铱计算为 1:3 至 1:1000，适宜的是 1:10 至 1:1000。催化剂的用量

为 100 至 10000 mol 内酯/mol 金属离子, 适宜的是 500 至 10000 mol 内酯/mol 金属离子。

在适宜的本发明的方法的一个方案(其中使用了符合(I)、(IIa)或(IIb)的水溶性磷)中, 金属/磷配位体之比为 1:3 至 1:1000, 优选是 10 至 100。水相含有 20 至 5000ppm 金属离子, 适宜的是 250 至 1500ppm。金属离子的相对量为  $1 \cdot 10^{-5}$  至  $1 \cdot 10^{-2}$  mol 金属离子/mol 内酯。水相按重量含有 1 至 25% 磷配位体, 适宜的是 2.5 至 15 重量%。

在本发明的方法的所有方案都在温度为 50 至 200℃ 进行。如果内酯中含有官能团, 则适宜的温度为 50 至 150℃, 特别是 70 至 130℃, 并且该方法在压强为 1 至 150 巴的氢气气氛中进行, 适宜的是 1 至 30 巴。

内酯裂解得到的、包含所产生的羧酸的产物混合物被从含有催化活性金属离子或磷配位体的溶液中分离出来。对于在有机相中的均相反应法, 分离是通过用蒸馏除去溶剂和蒸馏含有产物的剩余物而实现的。这可选择在磷配位化合物氧化或转化为磷盐后进行。如果使用固定化后的配位体, 产品溶液经倾析分离出来, 然后以适当的方式再加工。

如果过程是作为两相反应进行的, 再加工过程包括首先简单地使含有产物的有机相与水相分离。随后用已知的方法提纯羧酸, 常规的是通过蒸馏。水相催化剂溶液可以随后被重复利用。

本发明的内酯裂解的过程可以被广泛地应用, 并适用于  $\gamma$ -内酯和  $\delta$ -内酯。可以使用在环系统上带有各种取代基或环中带有双键的内酯。可以以内酯为基的官能团的实例包括烯属双键和炔属三键、羧基官能团、羰基官能团、羟基官能团、环氧基官能团、腈基官能团、氨基官能团、硝基官能团, 特别是烯属双键。

随着所选择的反应条件的不同, 可以观测到双键的异构化。如果不遵守能使反应平稳进行而仅进行所希望的内酯裂解所必需的反应条件, 则会观察到官能团(例如烯双键)的差不多完全的氢化。

正如已经提及的, 本发明的过程的优点之一是在内酯的裂解中保留了官能团。特别地, 本发明的内酯裂解的过程的进行可以如此容易以至烯双键不被氢化。该过程因而特别适用于带有含双键的取代基或环本身带有双

键的内酯的裂解。

本发明的内酯裂解的过程特别适用于将 2-亚乙基-6-庚烯-5-交酯转化为 2-亚乙基-6-庚烯酸或其异构体。在此，转化率可达 100%，且 2-亚乙基-6-庚烯酸或由重整反应得到的双键异构体的选择性可达 100%。

本申请同时也涉及一个用于由 2-亚乙基-6-庚烯-5-交酯的裂解和所产生的 2-亚乙基-6-庚烯酸或其异构体的氢化制备 2-乙基庚酸的方法。2-乙基庚酸是 2-乙基己酸的一个有趣的替代物。后者可以用作滑润剂、增塑剂和醇酸树脂的起始原料。随着所希望的用途的不同，酸可以以其酯、金属盐或酸本身的形式使用。该酸还经常通过氢化被转化为对应的醇，该醇被某种羧酸酯化后被用作增塑剂。

尽管如此，从制备的角度来看，2-乙基庚酸由于可以由两个 C4 构造单元和一个 C1 构造单元（分别是丁二烯和 CO<sub>2</sub>）而更具优势。由于碳的个数为奇数，对于 2-乙基己酸来说情况并非如此，因为这必须依赖丙烯来完成其制备。但是，与丁二烯相比，丙烯是供应紧缺的原料，这意味着人们希望能使用前者为原料。

2-乙基庚酸本身作为 C9 酸是已知的。它所具有的性质决定了它可以作为迄今仍大量使用的 2-乙基己酸的替代物。但是，尽管 2-乙基庚酸从碳原子数本身考虑更具优势，迄今为止，以低成本和以工业规模生产的方式制备 2-乙基庚酸仍旧是不可能的。

本发明的另一个目的在于提供一种可以简单地、低成本地和以高产率制备 2-乙基庚酸的方法，此外，该方法应可以以工业规模实施。

以上目的通过一个制备 2-乙基庚酸的方法达到，而该方法包括上述的由 2-亚乙基-6-庚烯-5-交酯的裂解制备 2-亚乙基-6-庚烯酸或其异构体，以及该酸或得到的异构体混合物的氢化。

按照本发明的一个具体方案，内酯的裂解和烯双键的氢化可以在同一个步骤中进行。在这里，内酯裂解的催化剂的选择和反应条件的调整使得反应不在内酯环的裂解后即告完成，而是使得基础中的双键被同样地氢化。这个氢化反应可以在剧烈的反应条件下进行，例如温度 > 250°C 和压力 > 10 巴。按照本发明的另一个适宜的具体方案，氢化用本身已知的常用的催化

剂在内酯裂解后得到的，并被从催化剂体系中释放出来的亚己基庚烯酸异构体混合物上进行。

氢化可以使用熟练掌握这一技术的人员所熟知的适宜的催化剂进行。氢化可以以均相或非均相的方式进行。氢化更适合以异相方式进行。在这一异相方法中，宜使用选自镍、钯和铂的金属作为催化剂。也可以使用这些适宜使用的金属的混合物。催化剂金属或其混合物可以在没有载体的情况下使用。如果使用载体，则载体由熟练掌握这一技术的人员所熟知的常用的材料组成，例如活性炭、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{MgO}$ ，适宜的是活性炭或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

在亚己基庚烯酸的氢化时，可以有一种有机溶剂存在。适宜的有机溶剂的实例包括低级醇、石蜡油和醚。反应也可在没有有机溶剂存在下进行。所选择的温度为0至 $300^\circ\text{C}$ ，适宜的是40至 $220^\circ\text{C}$ ，压力为1至300巴，适宜的是5至15巴。

用这种方法，可以实现亚己基庚烯酸中烯双键的完全氢化。

本发明将在以下的实施例中更详细地描述。

## 实施例

### 内酯环的裂解

#### 1. 在 $V=67\text{ml}$ 的高压釜中的过程

对内酯环裂解的研究在一个容积为67ml的高压釜中进行。反应溶液由两个互不混溶的相组成：含以 $\text{RhCl}_3$ 为催化剂金属和以TPPTS为配位体的催化剂水相，和含非极性溶剂和起始原料 $\delta$ -内酯或者仅含 $\delta$ -内酯的有机相。在每一种情况下，各相的体积为15ml。反应容器带有浸没管以便从有机相中取样。两相用圆盘搅拌器混合。

反应器在开始反应前首先被抽空，反应溶液被由此形成的真空所吸入。然后，混合物在缓慢搅拌下被加热，关掉搅拌器，注入氢气至希望的压力，然后通过打开搅拌器开始反应。

在第5、10、15、30和60分钟后取样。分析用 $\text{HP}^{\text{®}} 6890 \text{ GC-FID}$ 进行。

在 67ml 高压釜中的实验结果总结在表 1 中。内酯和水的起始重量在各实验中为 15g，从而使有机相和水相的质量比为 1:1。

表中名为“t=5min 后的内酯量 (mol%)”的列给出反应时间为 5 分钟后的内酯的摩尔百分数。名为“转化率为 1 时的时间 (min)”给出在高压釜中不能再测到  $\delta$ -内酯时的取样时间。

表 1: 使用铑/三芳基膦的  $\delta$ -内酯的氢化

实验	配位体	Rh/内酯 (ppm)	P/Rh (mol/mol)	搅拌器转速 (rpm)	氢气压力 (巴)	t=5min 后的内酯量 (mol%)	温度 (°C)	转化率为 1 时的时间 (min)
LC4	TPPTS	1000	10	1000	30	35	90	15
LC5	TPPTS	1000	10	1000	10	26	90	60
LC6	TPPTS	1000	10	1000	20	18	90	15
LC7	TPPTS	1000	10	1000	10	56	90	30
LC8	TPPTS	1000	10	1000	10	69	80	60
LC9	TPPTS	1000	10	1000	10	28	100	15
LC10	TPPTS	1000	10	1000	20	45	90	15
LC12	TPPTS	500	10	1000	10	44	90	15
LC13	TPPTS	1500	10	1000	10	15	90	30
LC14	TPPTS	250	10	1000	10	80	90	60
LC15	TPPTS	1500	10	1000	10	18	90	10
LC16	TPPTS	500	10	1000	10	42	90	30
LC17	TPPTS	1000	10	1000	10	63	90	30
LC18	TPPTS	1000	10	1000	10	60	90	15
LC19	TPPTS	1000	10	800	10	56	90	30
LC20	TPPTS	1000	10	1200	10	25	90	15
LC21	TPPTS	1000	5	1000	10	63	90	60
LC22	TPPTS	1000	10	1200	10	24	90	15
LC23	TPPTS	1000	20	1000	10	31	90	15
LC24	TPPTS	1000	10	600	10	60	90	30
LC25	TPPTS	500	10	1000	10	44	90	15
LC26	BINAS	500	10	1000	10	64	90	60
LC27	BISBIS	500	10	1000	10	77	90	60

有些表中总结的实验在以下以实施例的形式更详细地描述。

### 实施例 1.1 (实验 LC8)

在一个 Schlenk 容器中准备由 15.0g  $\delta$ -内酯、12.5g 水、38mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 2.8ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 80°C，关闭搅拌器，注入氢气至压力为 10 巴，并通过加速搅拌器至  $1000\text{min}^{-1}$  开始反应。

在 5、10、15、30 和 60 分钟后取样。在每一次取样时，关闭搅拌机后再等 1 分钟以便达到相分离。

表 2: 实施例 1.1

时间 t (分钟)	内酯量 (mol%)	n (内酯) mol 数	TON	TOF( $\text{h}^{-1}$ )
0	98.55	0.10	0	0
5	69.04	0.07	204	2453
10	47.87	0.05	351	2106
15	19.00	0.02	551	2204
30	6.88	0.01	635	1270
60	0.00	0.00	683	683

TON=翻转数

TOF=翻转频率

### 实施例 1.2 (实验 LC22)

在一个 Schlenk 容器中准备由 15.0g  $\delta$ -内酯、12.2g 水、39mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 2.8ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 90°C，关闭搅拌器，注入氢气至压力为 10 巴，并通过加速搅拌器至  $1200\text{min}^{-1}$  开始反应。

在 5、10、15 和 30 分钟后取样。在每一次取样时，关闭搅拌机后再等 1 分钟以便达到相分离。

表 3: 实施例 1.2

时间 t (分钟)	内酯量 (mol%)	n (内酯) mol 数	TON	TOF(h <sup>-1</sup> )
0	100.00	0.10	0	0
5	23.89	0.02	530	6363
10	5.53	0.01	658	3947
15	0.00	0	696	2785
30	0.00	0	696	1393

## 实施例 1.3 (实验 LC4)

在一个 Schlenk 容器中准备由 15.0g  $\delta$ -内酯、12.2g 水、39mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 2.8ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 90°C，关闭搅拌器，注入氢气至压力为 30 巴，并通过加速搅拌器至 1000min<sup>-1</sup> 开始反应。

在 5、10 和 15 分钟后取样。在每一次取样时，关闭搅拌机后再等 1 分钟以便达到相分离。

表 4: 实施例 1.3

时间 t (分钟)	内酯量 (mol%)	n (内酯) mol 数	TON	TOF(h <sup>-1</sup> )
0	96.82	0.10	0	0
5	34.82	0.03	431	5173
10	6.79	0.01	626	3756
15	0.00	0.00	673	2693

## 实施例 1.4 (实验 LC12)

在一个 Schlenk 容器中准备由 15.0g  $\delta$ -内酯、13.6g 水、19mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 1.4ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 90°C，关闭搅拌器，注入氢气至压力为 10 巴，并通过加速搅拌器至 1000min<sup>-1</sup> 开始反应。

在 5、10 和 15 分钟后取样。在每一次取样时，关闭搅拌机后再等 1 分钟以便达到相分离。

表 5: 实施例 1.4

时间 t (分钟)	内酯量 (mol%)	n (内酯) mol 数	TON	TOF(h <sup>-1</sup> )
0	96.80	0.10	0	0
5	44.02	0.04	732	8784
10	10.92	0.01	1191	7147
15	0.00	0.00	1343	5370

### 实施例 1.5 (未在表 1 中列出)

在一个 Schlenk 容器中准备由 5.0g  $\delta$ -内酯、6.8g 正庚烷、14.06g 水、13mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和 1.1ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 90°C，关闭搅拌器，注入氢气至压力为 10 巴，并通过加速搅拌器至 1000min<sup>-1</sup> 开始反应。

60 分钟后，关闭搅拌器，各相分离，分析有机相。 $\delta$ -内酯完全被裂解为不饱和的 2-亚乙基庚烯酸。

### 实施例 1.6 (未在表 1 中列出)

在一个 Schlenk 容器中准备由 5.0g  $\delta$ -内酯、15g 甲苯、13.3g 水、0.24mg  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  和 1.7ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 70°C，关闭搅拌器，注入氢气至压力为 30 巴，并通过加速搅拌器至 1000min<sup>-1</sup> 开始反应。

3.5 小时后，观测到的  $\delta$ -内酯的转化率为 95%，并全部转化为同分异构的 2-亚乙基庚烯酸。

## 2. 在 V=300ml 的高压釜中的过程

### 实施例 2.1 循环使用催化剂溶液的绝热反应方法

在一个 Schlenk 容器中准备由 75.0g  $\delta$ -内酯、60.8g 水、188mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1000ppm) 和 16.6ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应

溶液。

抽空 300ml 反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 90℃, 关闭搅拌器, 注入氢气至压力为 10 巴, 并通过加速搅拌器至 1000min<sup>-1</sup> 启动反应。

在 5、10、15、20 和 25 分钟后取样。在每一次取样时, 关闭搅拌机后再等 1 分钟以便达到相分离。30 分钟后, 释放氢气, 用氩气流将反应溶液转移到一个经氩气吹扫后的分液漏斗中。各相分离, 有机相用气相色谱法分析。有机相中的水含量用滴定法确定。空反应器被抽空, 使用后的催化剂水相被重新吸入。75.1g  $\delta$ -内酯被加入经氩气吹扫后的 Schlenk 容器, 然后被吸入反应器的催化剂中。催化剂相共使用 5 次。生成物为同分异构的 2-亚乙基庚烯酸混合物, 并观察到烯双键的部分氢化。

表 6: 实施例 2.1

催化剂相的 使用次数	$\delta$ -内酯的起始 重量 (g)	$\delta$ -内酯的转化 率 (%)	有机相中的水 含量 (%)	最高温度 (°C)
1	75.0	92	0.8	96
2	75.1	100	0.6	122
3	75.1	100	0.8	131
4	75.2	100	0.8	122
5	75.2	100	1.0	119

#### 实施例 2.2 循环使用催化剂溶液的等温方法

反应按实施例 2.1 中的描述进行, 并在反应器上装置 U 形管, 其中通冷水以便散发反应产生的热量。

在一个 Schlenk 容器中准备由 75.0g  $\delta$ -内酯、60.8g 水、94mg RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (500ppm) 和 16.6ml 浓度为 25% 的 TPPTS 溶液组成的反应溶液。

抽空反应器并吸入反应溶液。混合物在缓慢搅拌下被加热至 110℃, 关闭搅拌器, 注入氢气至压力为 10 巴, 并通过加速搅拌器至 1000min<sup>-1</sup> 开始反应。30 分钟后, 释放氢气, 用氩气流将反应溶液转移到一个经氩气吹

扫后的分液漏斗中。各相分离，有机相用气相色谱法分析。有机相中的水含量用滴定法确定。空反应器被抽空，使用后的催化剂水相被重新吸入。将 75.1g  $\delta$ -内酯加入到经氩气吹扫后的 Schlenk 容器中，然后将其吸入反应器的催化剂中。使用同一催化剂相共进行 6 次实验。没有观察到钝化现象（如烯双键的氢化）。

表 7: 实施例 2.2

实验号	$\delta$ -内酯的起始重量 (g)	$\delta$ -内酯的转化率 (%)	水含量 (%)	最高温度 (°C)
1	75.4	78	2.2	110±2
2	75.1	100	0.74	110±2
3	75.0	100	0.67	110±2
4	75.2	100	0.66	110±2
5	75.5	100	0.81	110±2
6	75.1	100	0.96	110±2

### 2-亚乙基庚烯酸的提纯

通过蒸馏除去由  $\delta$ -内酯的裂解得到的同分异构的 2-亚乙基庚烯酸中残存的痕量的水。在压力为  $p=2 \times 10^{-2}$  毫巴和温度为 30°C 时除去水，然后随着加热浴的温度升至 110°C（头温度为 75°C），产物作为蒸馏物得到。

### 2-亚乙基庚烯酸的氢化

2-亚乙基庚烯酸中剩余的烯双键用非均相氢化催化剂氢化。

### 实施例 4.1

称取 0.5g 载于活性炭上的钯（5%Pd）至 300ml 压力釜中。在氩气中制备由 10.0g 2-亚乙基庚烯酸和 90ml 甲醇组成的反应溶液并吸至事先抽空的压力釜中。混合物被加热至 60°C，注入氩气至压力达到 10 巴，并通过加速搅拌器至  $700\text{min}^{-1}$  开始反应。反应时间达到 5 分钟后，起始原料被完全消耗，2-乙基庚酸作为唯一的产物生成。

#### 实施例 4.2

过程按实施例 4.1 中的描述进行，但用 90ml 正庚烷代替甲醇。30 分钟后，产率为 100% 的 2-乙基庚酸。

#### 实施例 4.3

过程按实施例 4.1 中的描述进行，但以 10g 含有 0.5% 钯的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球 (2-4mm) 为催化剂。60 分钟后，产率为 100% 2-乙基庚酸。

#### 实施例 4.4

过程按实施例 4.3 中的描述进行，并以 5g 含 1% 钯的活性炭颗粒 (1mm) 为催化剂。30 分钟后，产率为 95%，生成 2-乙基庚酸且为唯一产物。

#### 实施例 4.5

称取 0.5g 活性炭上的钯 (5%Pd) 至 300ml 压力釜中。68.8g 2-亚乙基庚烯酸被吸至事先抽空的压力釜中。混合物被加热至 60℃，注入氢气至压力达到 30 巴，并通过加速搅拌器至 1000rpm 开始反应。6 小时后，转化率为 86%，生成 2-乙基庚酸且为唯一产物。

#### 实施例 4.6

称取 2.5g 活性炭上的钯 (5%Pd) 至 300ml 压力釜中。50g 2-亚乙基庚烯酸被吸至事先抽空的压力釜中。混合物被加热至 190℃，注入氢气至压力达到 15 巴，并通过加速搅拌器至  $700\text{min}^{-1}$  开始反应。90 分钟后，转化率为 80%，生成 2-乙基庚酸且为唯一产物。