

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 29/136

B01J 27/185

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92109478.7

[45]授权公告日 1999 年 2 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1042128C

[22]申请日 92.8.27 [24]颁证日 98.10.3

[21]申请号 92109478.7

[30]优先权

[32]91.8.30 [33]GB [31]9118603.1

[32]92.7.8 [33]EP [31]92202087.0

[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

审查员 刘桂明

[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 李 瑛

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 醇类的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种通过在包括Ⅷ族金属化合物和二齿磷的均相催化体系存在下,在升高的温度和高于大气压下,羰基化合物氢化制备醇的方法。已通过烯属不饱和化合物的氢甲酰化制得的醛被用作原料。

权 利 要 求 书

1. 一种醇的制备方法, 该方法是在一种包括 VIII 族金属化合物源和二齿磷的均相催化体系存在下, 在升高的温度和高于大气压下氢化羰基化合物; 其中 VIII 族金属选自钨、铂和铑, 二齿磷是下列通式所示的化合物:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别表示具有 1—20 个碳原子的任意取代的烷基, 或 R^1 和 R^2 一起和/或 R^3 和 R^4 一起表示具有 1—20 个碳原子的任意取代的二价烷基, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 至少一个为脂族基团, X 表示具有 2—8 个桥原子的二价桥连基团。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中该 VIII 族金属是钨。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中在式 I 中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示具有 1—10 个碳原子的取代或未取代的支链或环状烷基。

4. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中该催化体系还包括一种衍生于强酸的阴离子源。

5. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中该羰基化合物选自醛和酮。

6. 权利要求 5 所述的方法, 其中已通过烯属不饱和化合物的氢甲酰化制得的醛被用作原料。

7. 权利要求 6 所述的方法,其中就地制备这种醛原料并不经分离被氢化为醇。

8. 权利要求 7 所述的方法,其中在与用于氢化的催化剂相同的催化剂存在下制备这种醛原料。

说明书

醇类的制备方法

本发明涉及一种通过在均相催化体系存在下在升高的温度和高于大气压下羰基化合物的氢化制备醇类的方法。

用于该方法的催化体系包括以可溶性 VIII 族金属化合物,例如钴或铑为基础的催化剂。

在该方法中使用的前体,如醛或酮可通过在 VIII 族金属催化剂存在下烯属不饱和化合物的氢甲酰化或加氢酰化而获得。氢甲酰化方法已在工业上应用,它也被称为羰基合成法。通常,从通过氢甲酰化得到的反应混合物中分离通过烯烃的氢甲酰化制得的醛,以除去催化剂和副产物,随后将分离出的醛用于氢化。

US—A—4263449 公开了一种制备醇类的方法,其中将氢甲酰化反应的含醛反应产物本身用于随后的由多相阮内镍或钴催化剂催化的氢化反应。加入水以生成便于分离所用的催化剂的两相反应产物。除了利用多种催化剂固有的复杂性之外,使用活性阮内催化剂会同时氢化任何残留于氢甲酰化产物中的烯烃值。

按照 GB—A—1270985,已知可作为氢甲酰化催化剂起作用的

被叔膦改性的羰基钴可用于在包括氢气和二氧化碳的气氛下将醛氢化为醇。然而,该方法需要高的反应温度和压力。

US—A—3876672 公开了一种使用包括与 2—4 个单膦配位体配合的 *Ni*、*Pd* 或 *Pl* 的阳离子氢化物的催化剂对烯烃进行氢甲酰化形成醛和醇的方法。观察到形成醇的转化率相当低且这种转化的选择性低。

其它已知的氢化方法需要纯的氢化气氛,因此若想要直接使用含醛的氢甲酰化产物,则应除去一氧化碳。

因此,对用于羰基化合物氢化的改进的用途更广的催化剂的需求仍然存在。

现已发现,在包括 VIII 族金属化合物源和二齿膦的均相催化体系存在下有利于实现醛或酮氢化为醇。

本发明所用的催化体系具有以下优点:在缓和的温度和/或压力条件下具有高活性,在有或无一氧化碳的氢化气氛下适用,和具有显著的选择性,其中在羰基化合物易于被氢化为醇的条件下烯属不饱和化合物基本上不受影响。

还值得注意的是,本发明可以高速率使位阻酮氢化,位阻酮就是具有至少一个与酮基连接的仲或叔烷基的酮。

可注意到,*Y. Ben—David* 等人在 *J. Am. Chem. Soc.* 1989,111, 8742—4 中描述了包括钨的化合物和二齿膦的催化体系,但只在芳基羰基的羰基化中应用。

在本发明中用作前体的羰基化合物包括醛和酮。

用于进行氢化的醛优选具有 2—20 个碳原子的脂族醛。它们可含有 1 或多个醛基,并且还有在反应条件下呈惰性的取代基,如芳基、羟基、羧基、 C_{1-4} 烷氧基或具有 1—7 个碳原子的酯基。已用羰基合成法制备的具有 3—20 个碳原子的醛特别适用。适宜的实例包括丙醛、丁醛、2—甲基丙醛、4—羟基丁醛、6—氧代己酸酯、辛醛、壬醛、十三烷醛或 2—乙基己醛。⁶

用于进行氢化的酮优选具有 3—20 个碳原子的脂族酮,它们可含有 1 或多个酮基,并且还有如上所述的惰性取代基,典型的酮包括甲基异丙基酮、乙基异丙基酮和二环己基酮。

氢化是在包括 VIII 族金属的催化体系存在下进行的,VIII 族金属选自钨、铂和铑较好,钨最好。

VIII 族金属催化剂组分可以 VIII 族金属盐的形式提供,例如 VIII 族金属盐为硝酸、硫酸、磺酸(例如三氟甲磺酸或对甲苯磺酸);和羧酸(例如乙酸或三氟乙酸)的盐。VIII 族金属盐可以配合物的形式存在,例如与膦和/或其它配位体形成的配合物,VIII 族金属也可以金属元素或与膦或一氧化碳等配位体形成零价配合物的形式提供。如果以金属形式提供,则它与质子酸一起使用以便就地形成一种可溶性盐或配合物。

VIII 族金属的量不是关键性的,每摩尔醛底物用 10^{-7} — 10^{-1} 克原子 VIII 族金属较好, 10^{-6} — 10^{-2} 更好。

本发明所用催化体系的第二个基本组分是二齿磷。在本文中，二齿磷意欲包括具有至少两个磷基团且没有阻碍两个磷的P原子与单个金属原子配位的空间位阻的任何有机磷化合物。不排除还有配位或非配位性磷基团的存在。

本发明所用的优选的二齿磷具有下式结构：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别表示一种任意取代的烷基，或 R^1 和 R^2 一起和/或 R^3 和 R^4 一起表示一种任意取代的二价烷基， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 至少一个为脂族基团，且 X 表示一种具有 2—8 个桥原子的二价桥连基团。更好的是， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示脂族基团，例如取代或未取代的支链或环状烷基，以具有 1—20 个碳原子为宜。

优选的脂族基团为未取代的烷基，它们可以是支链的或环状的且具有 1—10 个碳原子的烷基，具有 1—6 个碳原子的烷基更好。适宜烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基和正己基。优选的烷基具有 1 或 2 个 α -氢原子，最好是具有 1 个 α 氢原子，如在仲烷基中的情况。最优选的烷基为乙基、异丙基、正丙基、仲丁基和正丁基。如果一起构成二价烷基，则 R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 最好表示脂族二价基团，如任意取代的亚烷基或环亚烷基，例如六亚甲基或环亚辛基。

当烷基或亚烷基被表述为任意取代的时，它可被 1 或多个不会

使催化体系的催化活性丧失的取代基所取代。适宜的取代基包括卤原子、烷氧基、卤烷基、卤烷氧基、酰基、酰氧基、氨基、羟基、腈基、酰氨基和芳基。

由 X 表示的桥连基团较好的是烃、醚或硫醚残基。例如，桥连基团可以是被 1 或多个氧和/或硫原子任意隔开的任意取代的亚烷基链，如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

桥连基团含有 2—6 个桥原子较好，3—5 个桥原子更好。例如，当桥连基团为丙烷或新戊烷残基时，桥含有 3 个原子。优选的桥连基团 X 包括三亚甲基、四亚甲基、和 3—氧杂五亚甲基。

可用于本发明方法的式 I 所示的磷实例为：

- 1,2—双(二—正丁基磷基)乙烷，
- 1,3—双(二甲基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二乙基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二异丙基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二正丙基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二异丁基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二正丁基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二仲丁基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二叔丁基磷基)丙烷，
- 1,3—双(二正己基磷基)乙烷，

1,3—双(二环己基膦基)丙烷,
1,3—双(正丁基甲基膦基)丙烷,
1,3—双(正丁基乙基膦基)丙烷,
1,3—双(环亚辛基膦基)丙烷,
1,4—双(二异丙基膦基)丁烷,
1,5—双(二甲基膦基)—3—氧杂戊烷,
1,8—双(二正丁基膦基)—3,6—二氧杂辛烷和
1,4—双(二正丁基膦基)—2,2,3,3—四甲基丁烷。

当氢化不对称酮,特别是位阻酮时,若想获得手性醇,则可使用手性膦配位体。

每克原子 VIII 族金属中式 I 所示膦的摩尔数所占比例在 0.5—10 的范围内较好,0.9—5 更好,1—3 最好。

较好的是,用于本发明的方法的催化体系包括以阳离子形式存在的 VIII 族金属。所需的阴离子可就地生成,或者较好是作为催化体系的组分提供。阴离子的来源优选质子酸。然而,它也可以是 VIII 族金属的盐,例如钨盐。它还可以是另一种金属,例如钒、铬、镍、铜或银的盐,或者通过加入碱,如芳族 *N*-杂环所得到的盐,例如吡啶鎓盐。

较好的是,阴离子为右配位或弱配位性阴离子:即不与或只微弱地与钨阳离子配位的阴离子,它最好衍生于强酸,强酸的 $pK_a < 2$ 较

好, $pK_a < -1$ 更好(在 18°C 水溶液中测得)。由于卤化物的阴离子, 特别是氯化物的阴离子倾向于相当强地与钼配合, 所以阴离子最好衍生于除氢卤酸以外的强酸。

例如, 阴离子可衍生于硝酸; 硫酸; 磺酸如氟磺酸、氯磺酸、甲磺酸、2-羟基丙磺酸、叔丁基磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、三氟甲磺酸、或磺化离子交换树脂; 高卤酸如高氯酸; 或通过路易斯酸, 如 BF_3 , PF_3 , AsF_5 , SbF_5 , TaF_5 , 或 NbF_5 , 与布朗斯特酸, 如 HF (例如氟硅酸, HBF_4 , HPF_6 , HSbF_6) 相互作用而衍生得到的酸。

应懂得的是, 当使用弱酸, 如乙酸的钼盐时, 强酸如磺酸的加入会生成一种钼与较强酸的盐和弱酸。

式 I 的磷本身是已知的化合物, 它们可用文献中所述的一般方法制备, 例如在 *Houben—Weyl*, Vol. XII/I, P. 21 中描述的方法。

本发明的催化体系可在液相中构成, 该催化体系最好在与反应的液相形成的均相混合物中使用。也可使用以假多相化形式存在的催化体系, 例如一种在多孔载体表面上的吸附液体。在本发明的方法中并非必需使用一种单独的溶剂。起始的醛或酮以及醇产物常常可形成一种适宜的液相。然而, 在某些情形下, 可能需要使用一种单独的溶剂。任何惰性溶剂都可用于此目的, 有代表性的适宜溶剂包括烃类、亚砷、砷、醚、酯、酮、醇、和酰胺。该反应可在气相中进行。

醛可在能得到它们的反应混合物中, 例如在氢甲酰化中得以氢化。

因此,同样的催化剂既可用于通过氢甲酰化制备醛,又可用于随后氢化成相应的醇。在快速氢甲酰化和缓慢氢化的反应条件下,在反应混合物中可得到高浓度醛,必要的话,可从中分离之。通过使反应条件适合于快速氢化,例如通过提高温度或增加氢气分压,可在同一反应液相中使中间体醛进一步反应生成醇。

通过适当选择快速氢化的反应条件,用醛前体烯属不饱和化合物作为原料可直接制备醇。一开始形成的醛然后在氢化反应中被立刻消耗,形成醇。

本发明的方法便于在 20°C — 200°C ,特别是 50°C — 150°C 下进行。

本发明的方法最好在 1—80 巴的总压力下进行。可使用高于 100 巴的压力,但因需要特殊的设备,所以通常在经济上不具吸引力。可用纯氢气气氛进行氢化,或氢气气氛可包括惰性气体稀释剂。例如,可使用包括氢化和一氧化碳的气氛。

本发明的方法,可分批进行,但在工业上,最好是连续进行。

用本发明方法生产的醇可用作化学溶剂或作为各种化学品的前体。

现通过下列实施例说明本发明。

实施例 1

20ml 丙醛、40ml 二甘醇二甲醚(2,5,8-三氧杂壬烷)、0.25mmol 乙酸钨、0.3mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷和 1mmol 对甲

苯磺酸装入 25ml 磁力搅拌高压釜。冲洗高压釜之后，用 60 巴氢气进行加压。将高压釜密封、加热到 90℃，并在此温度下维持 15 分钟，通过气相色谱法 (GLC) 分析高压釜中物料的样品。从分析结果可以看出，丙醛已完全转变为 1—丙醇，其选择性接近 100%。观察到每小时每克原子钼平均转化 3900 摩尔丙醛。

实施例 2—4

除磷和阴离子源用量和反应时间如下表 1 所述之外，重复实施例 1。观察到的丙醛转化率(%), 转化速率(摩尔/克原子钼/小时)，和生成 1—丙醇的选择性(%)列于表中。

表 1

实施例号	钨族金属 (mmol)	配位体 ¹ (mmol)	阴离子源 ² (mmol)	时 间 (hr)	转化率	转化速率	选择性
1	PdOAc ₂ (0.25)	iPrPCl ₃ (0.3)	pTSA (1)	0.25	100	3900	99
2	PdOAc ₂ (0.25)	iPrPCl ₃ (0.3)	pTSA (1)	0.25	98	3900	99
3	PdOAc ₂ (0.25)	iPrPCl ₃ (0.6)	TFACl ₃ (1)	0.25	100	3400	99
4	PdOAc ₂ (0.25)	EtPCl ₃ (0.3)	pTSA (1)	1.5	100	900	99

¹ iPrPCl₃: 1, 3-双(二异丙基膦基)丙烷;

EtPCl₃: 1, 3-双(二乙基膦基)丙烷;

² pTSA: 对甲苯磺酸; TFACl₃: 三氟乙酸; 三氟乙酸;

TFMSA: 三氟甲磺酸; PhPA: 苯膦酸

实施例 5

20ml α -辛烯、40ml 二甘醇二甲醚(2,5,8-三氧杂壬烷)、0.25mmol 乙酸钼、0.6mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷和 1mmol 叔丁基磺酸装入 25ml 磁力搅拌高压釜。冲洗高压釜之后,用各自的分压至多 30 巴的一氧化碳和氢气进行加压。将高压釜密封、加热到 70℃,并在此温度下维持 7 小时,高压釜中物料样品的 GLC 分析表明 80%的 α -辛烯已转化为壬基醛,其中 88%是直链醛,12%是支链醛。

冷却后,冲洗高压釜,然后用 60 巴氢气进行加压并在 90℃下加热 5 小时。GLC 分析表明壬基醛 100%转化成相应的壬基醇,其初始转化速率超过 300 摩尔/克原子钼/小时。在氢甲酰化步骤之后残存的辛烯在氢化过程中基本上保持不变,只有 6%被氢化。

实施例 6

a. 20ml α -辛烯、40ml 二甘醇二甲醚、0.25mmol 乙酸钼、0.6mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷和 1mmol 对甲苯磺酸装入 25ml 磁力搅拌高压釜。冲洗高压釜之后,用各自的分压至多 30 巴的一氧化碳和氢气进行加压。将高压釜密封、加热至 90℃,并在此温度下维持 5 小时,高压釜中物料样品的 GLC 分析表明 67%的 α -辛烯已转化,生成壬基醛的选择性为 94%,生成壬基醇的选择性为 5%。

b. 15ml α -辛烯和同样的溶剂和催化体系装入高压釜,重复例 a 的程序,用 20 巴一氧化碳和 40 巴氢气给高压釜加压,并在 125℃ 下加热 5 小时。GLC 分析表明 63% 的 α -辛烯已转化,生成壬基醇的选择性为 88%,生成壬基醛的选择性为 9%。

可以看到利用同样的催化体系,生成的醛是 α 的主要产物,而在较高的氢气压和较高的温度下醇是 b 的主要产物。显然,在两个实验中醛都是在第一个反应步骤中生成,随后作为第二步氢化的原料被消耗,在有利于氢化的温度和氢气浓度条件下, α 的反应速率较低,而 b 的反应速率较高。

实施例 7

一般按照实施例 6b 的程序,20ml α -十二碳烯、40ml 二甘醇二甲醚、0.25mmol 乙酸钨、0.6mmol 1,3-双(1,5-环亚辛基膦基)丙烷,1mmol 对甲苯磺酸和 1mmol 三氟乙酸装入 250ml 磁力搅拌高压釜。用 20 巴一氧化碳和 40 巴氢气给高压釜加压,并在 125℃ 下加热 5 小时。发现 62% 的 α -十二碳烯已转化,生成十三烷基醇的选择性为 98%,还有痕量的相应的醛。

实施例 8

如前面的实施例所述,30ml 内部不饱和的 C_{14} 烯烃、40ml 二甘醇二甲醚、0.5mmol 乙酸钨、1.2mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷、2mmol 对甲苯磺酸和 1mmol 三氟乙酸装入 250ml 磁力搅拌高压釜。用 20 巴一氧化碳和 40 巴氢气给高压釜加压,并在 155℃ 下加

热10小时。发现71%的C₁₄烯烃已转化,生成十五烷基醇的选择性为98%。

实施例9

如前面的实施例所述,20ml 环己烯、50ml 二甘醇二甲醚、0.25mmol 乙酸钨、0.6mmol 1,3-双(二甲基膦基)丙烷、1mmol 三氟乙酸和1mmol 对甲苯磺酸装入250ml 磁力搅拌高压釜。用20巴一氧化碳和40巴氢气给高压釜加压,并在130℃下加热5小时。发现6%环己烯已转化,生成环己基甲醇的选择性为99%。

实施例10

如前面的实施例所述,20ml 苯乙烯、50ml 二甘醇二甲醚、0.25mmol 乙酸钨、0.6mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷和1mmol 对甲苯磺酸装入250ml 磁力搅拌高压釜。用20巴一氧化碳和40巴氢气给高压釜加压,并在125℃下加热5小时。发现90%苯乙烯已转化,生成3-苯基-1-丙醇的选择性为85%,生成2-苯基-1-丙醇的选择性为15%。

实施例11

如前面的实施例所述,10ml 乙基异丙基酮、30ml 2-丁醇(作为溶剂)、0.25mmol 乙酸钨、0.3mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷和2mmol 三氟甲磺酸装入高压釜。用50巴氢气给高压釜加压,并在70℃下加热6小时。发现100%的乙基异丙基酮已转化,生成2-甲基丙醇-3的选择性为98%。

实施例 12

除装入 20ml 甲基乙基酮而不是乙基异丙基酮,和 20ml 而不是 30ml 2-丁醇溶剂之外完全重复实施例 11。在 70℃ 下反应 2 小时之后,观察到 90% 的甲基乙基酮转化,生成 2-丁醇的选择性约为 98%。

实施例 13

如前面的实施例所述,10ml 甲基异丙基酮、25ml 2-丁醇、0.25mmol 乙酸钨、0.3mmol 1,3-双(二异丙基膦基)丙烷和 2mmol 对甲苯磺酸装入高压釜。用 50 巴氢气给高压釜加压并在 70℃ 下加热 6 小时。发现 60% 的甲基异丙基酮已转化,生成 3-甲基丁醇-2 的选择性为 98%。