

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811612.7

[51] Int. Cl.

C07B 41/04 (2006.01)

C07B 43/04 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 209/60 (2006.01)

C07C 43/15 (2006.01)

C07C 43/215 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297522C

[22] 申请日 2002.5.4 [21] 申请号 02811612.7

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 9 [33] DE [31] 10128144.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004909 2002.5.4

[87] 国际公布 WO2002/100803 德 2002.12.19

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.9

[73] 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司

地址 德国马尔

[72] 发明人 D·罗特格尔 M·贝勒

R·杰克斯特尔 H·克莱因

K·-D·维泽

[56] 参考文献

WO9109822A 1991.7.11 C07B41/04

US5834611A 1998.11.10 C07F15/00

审查员 吕青

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

无环烯烃的调聚方法

[57] 摘要

本发明提供一种具有至少两个共轭双键的无环烯烃(I)或含有此类型烯烃的混合物利用亲核物质(II)进行调聚反应的方法,其中以钇-卡宾络合物作为催化剂。

1. 一种具有至少两个共轭双键的无环烯烃(I)或含有此类烯烃的混合物借助亲核物质(II)以钨-卡宾络合物作为催化剂的调聚方法。

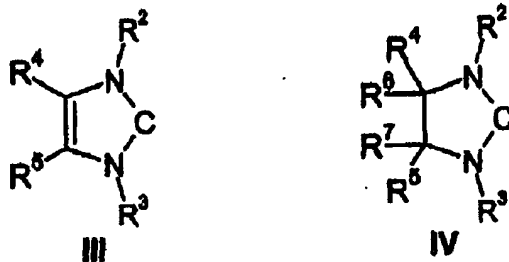
2. 权利要求1的方法,其中所用的亲核物质选自水、醇、酚、羧酸、氨和伯及仲胺。

3. 权利要求1或2的方法,其中所用亲核物质(II)是通式(IIa)或(IIb)的化合物,



其中 R^1 , R^1 独立地选自氢; 线型、支链或环状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ -烷基基团; 链烯基基团; 炔基基团; 羧基基团和 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ -芳基基团, 其中这些基团可带有取代基, 所述取代基选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基、 $-\text{CO}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基、 $-(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ 芳基、 $-\text{COO}-(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ 芳基、 $-\text{CO}-(\text{C}_6 \sim \text{C}_{10})$ 芳基、 $-\text{O}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基、 $-\text{N}-((\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基) $_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$, 并且基团 R^1 , R^1 可通过共价键彼此连接在一起。

4. 权利要求1或2的方法,其中使用的钨-卡宾络合物包含通式(III)或(IV)的卡宾配体,



其中 R^2 和 R^3 彼此独立地各自是线型、支链或环状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ -烷基或 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ -芳基基团, 且这些烷基和芳基基团可彼此独立地带有取代基 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基、 $-\text{CO}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_8)$ 烷基、 $-(\text{C}_5 \sim \text{C}_{18})$ 芳

基、 $-(C_1 \sim C_{24})$ 烷基、 $-COO-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-CO-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-O-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-O-CO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-N-((C_1 \sim C_8)$ 烷基) $_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、二茂铁基，

并且 $R^1 \sim R^7$ 彼此独立地是氢、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-CO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-COO-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-CO-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-O-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-O-CO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-N-((C_1 \sim C_8)$ 烷基) $_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 或线型、支链或环状 $C_1 \sim C_{24}$ -烷基或 $C_6 \sim C_{18}$ -芳基基团并且该烷基和芳基可彼此独立地带有取代基 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-CO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-COO-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-CO-(C_6 \sim C_{10})$ 芳基、 $-O-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-O-CO-(C_1 \sim C_8)$ 烷基、 $-N-((C_1 \sim C_8)$ 烷基) $_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ ，其中基团 R^1 和 R^5 也可以是桥连脂族或芳族环的一部分。

5. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中使用的无环烯烃是 1,3-丁二烯或异戊二烯。

6. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中 1,3-丁二烯以与其他 C_4 -烃或 C_5 -烃的混合物形式使用。

7. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中亲核物质 (II) 或惰性有机溶剂或其混合物被用作溶剂。

8. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中反应在 $10 \sim 180^\circ C$ 的温度和 $1 \sim 300$ bar 的压力下实施。

9. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中卡宾配体: Pd 的比例 [mol/mol] 介于 $0.01:1 \sim 250:1$ 。

10. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中钯-卡宾络合物以离析的络合物形式使用。

11. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中钯-卡宾络合物在调聚反应期间就地生成。

12. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中催化用量的 pK_b 小于 7 的碱组分加入到反应中。

13. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中使用的碱组分是选自胺、碱金属盐和碱土金属盐或其混合物的化合物。

14. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中碱组分的用量介于

0.01 mol%~10 mol%，以烯烃化合物为基准计。

15. 权利要求 1 或 2 中任何一项的方法，其中钨在反应混合物中的浓度介于 0.01~1 000 ppm。

无环烯烃的调聚方法

技术领域

本发明涉及一种具有至少两个共轭双键的无环烯烃(I)借助亲核物质(II)以钯络合物作为催化剂的调聚方法。

就本发明目的而言,调聚是具有共轭双键的烯烃(共轭二烯)在亲核物质(调聚体)存在下的反应。获得的主要产物是由2当量二烯与1当量亲核物质构成的化合物。

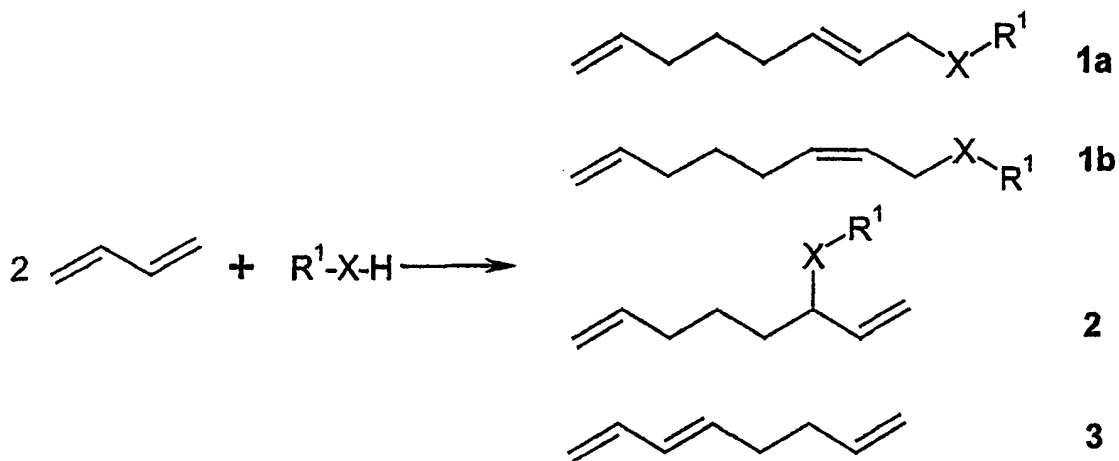
调聚反应的产物由于可作为溶剂、增塑剂、精细化学品和活性化合物的中间体的多用途前体因而在工业上占有重要地位。可由丁二烯获得的化合物——辛二烯醇、辛二烯基醚和辛二烯基酯乃是制备对应链烯的方法中的潜在中间体。

二烯借助亲核物质的调聚是改进的廉价的工业上可获得二烯的颇具工业意义的方法。由于普遍易得,采用丁二烯、异戊二烯或包含这些二烯的裂解馏分具有特殊意义。然而至今,丁二烯的调聚实际上仍只限于Kuraray公司应用于精细化学领域以合成1-辛醇。调聚方法迄未得到更广泛应用的原因包括与调聚催化剂有关的催化剂活性和催化剂产率及选择性不令人满意的问题。因此,已知的调聚方法都造成高催化剂成本和/或副产物的问题,阻碍其工业化。

无卤素钯(0)和钯(II)化合物已发现是调聚反应的有效催化剂(A. Behr,《均相催化的方方面面(Aspects of Homogeneous Catalysis)》,主编:R. Ugo, D. Reidel 出版公司, Dordrecht/Boston/Lancaster 1984, 卷5, 3)。另外,其他过渡金属如钴的化合物(R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T. N. Smith,《J. Chem. Soc., Perkin Trans.》 II 1975, 1133~1138),铑、镍的(R. Baker, D. E. Halliday, T. N. Smith,《J. Organomet. Chem. 1972, 35, C61-C63; R. Baker,《Chem Rev》1973, 73, 487~530; R. Baker, A. H. Cook, T. N. Smith,《J. Chem. Soc., Perkin Trans.》 II 1974, 1517~1524)以及铂的化合物,也已被用作催化剂。然而,现今的体系在活性和选择性上不如钯络合物。

调聚反应在技术文献中已有全面描述。上面提到的已知催化剂通

常，例如在丁二烯采用甲醇的调聚反应中，产生一种如下式所示产物 1a、1b、2、3 的混合物，其中 $X=O$ ， $R^1=Me$ (甲基)。主要产物是工业上要求的重要线型调聚物 1a 和 1b。但是，生成了相当比例支化调聚物 2 和 1,3,7-辛三烯 3。



还生成可变产率的 4-乙烯基-1-环己烯 (丁二烯的第尔斯-阿尔德产物)，同样通常还有仅仅少量的其他副产物。此种产物谱通常也见诸于在采用具有活性氢原子的其他亲核物质时，其中甲氧基基团被相应亲核物质的对应基团所取代。

相当比例上面提到的副产物的生成是经济和环保方法的实现格外困难的一个原因。因此，上面提到的问题迄今未能满意地解决，尽管许多公司对丁二烯借助甲醇的调聚已做了深入研究，发表了许多专利。

在 Dow 化学公司的 WO 91/09822, 1989 中描述的、采用乙酰丙酮钪/2 当量三苯基膦作为催化剂的连续方法中，催化剂产率 (转换数) 高达 44 000。然而，对目标产物 1 的化学选择性在如此水平催化剂转换数条件下却小于 85%。

在 1987, National Distillers and Chem. 公司 (US 4,642,392、US 4,831,183) 描述一种制备辛二烯基醚的间歇方法。在此种方法中，产物混合物经蒸馏与依然留在在 tetraglyme (四甘醇二甲醚) 中的溶液的催化剂 (乙酸钪/5 当量三苯基膦) 分离开来。该催化剂随后可重复使用多达 12 次，每次需加入补充膦。然而，初始批料产出线型醚的收

率仅有 57% (相当于 TON (转换数) 等于 2 000)。产物 1 与产物 2 的正构/异构比例在此种情况下仅为 3.75:1。在 National Distillers 公司的另一篇专利中, 产物混合物通过以己烷进行萃取而与反应溶液分离。调聚反应采用乙酸钨(II)/3 当量三苯基膦单磺酸盐组成的催化剂混合物在二甲基甲酰胺或环丁砜中实施。第一批料产出 TON 等于 900 的线型调聚物。生成线型醇的选择性低至 40%。

较长链伯醇如乙醇、丙醇和丁醇 (J. Beger, H. Reichel, 《J. Prakt. Chem.》1973, 315, 1067) 也能与丁二烯生成对应调聚物。然而, 已知催化剂在此种情况下的催化剂活性比上面提到的那些还要低。譬如, 相同反应条件 $[\text{Pd}(\text{乙酰丙酮})_2/\text{PPh}_3/\text{丁二烯}/\text{醇}] = 1:2:2000:5000$; $60^\circ\text{C}/10\text{ h}$ 导致甲醇的调聚物生成的收率为 88%, 丙醇的调聚物收率为 65%, 而壬醇的调聚物的收率仅 21%。

概括起来可以说, 已知的钨-膦催化剂用于丁二烯与醇的调聚反应, 不能得出满意的催化剂转换数 (=TON)。工业上通常追求的大于 100 000 的 TON 在有关已知体系的描述中迄今罕见。与此同时, 希望达到大于 95% 的化学选择性和部位选择性的高选择性, 以便获得有利生态的方法。

像醇一样, 羧酸也是调聚反应中合适的亲核物质。乙酸和丁二烯可提供良好收率的对应辛二烯基衍生物 1a、1b 和 2, 其中 $\text{R}=\text{Me}-\text{CO}$, $\text{X}=\text{O}$ (DE 2 137 291)。产物 1/2 之间的比例可通过钨上的配体对其施加影响 (D. Rose, H. Lepper, 《J. Organomet. Chem.》1973, 49, 473)。用三苯基膦作为配体产生 4/1 的比例, 而采用三(邻甲基苯基)亚磷酸酯则能使该比例提高到 17/1。其他羧酸, 例如, 新戊酸、苯甲酸或甲基丙烯酸, 还有二羧酸, 也同样可与丁二烯起反应。

在 US 5 030 792 中, Shell Oil 公司描述了一种制备 α -烯烃的方法, 该方法基于共轭二烯采用羧酸进行的调聚反应。

以水为亲核物质的调聚反应曾深入地, 尤其是被 Kuraray (US 4 334 117、US 4 356, 333、US 5 057 631) 研究过。这里, 膦, 多为水溶性膦或膦盐 (EP 0 296 550) 被用作配体。水溶性二膦作为配体的应用描述在 WO 98 08 794 中, 而 DE 195 23 335 则对链二烯与水在亚膦酸根或三价膦酸根 (Phosphinite) 配体存在下的反应要求专利保护。

丁二烯采用诸如甲醛、醛类、酮类、二氧化碳、二氧化硫、亚磺

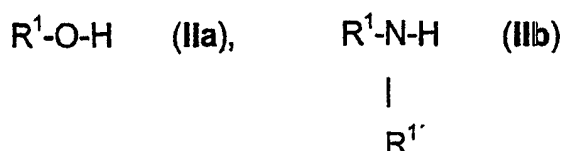
酸 β -酮酯、 β -二酮、丙二酸酯、 α -甲酰酮和硅烷之类的亲核物质的调聚也同样报道过。

有关调聚反应成果的主要部分都是采用丁二烯实施的。然而，该反应也可用在其他具有共轭双键的二烯上。它们在形式上可看作这样的丁二烯衍生物：其中氢原子被其他基团取代了。异戊二烯在工业上尤其重要。鉴于异戊二烯，不同于丁二烯，它是一种不对称分子，因此调聚产生另外的异构体(J. Beger, Ch. Duschek, H. Reichel, 《J. Prakt. Chem.》 1973, 315, 1077~89)。这些异构体的比例在相当大程度上受亲核物质的类型和配体选择的影响。

由于调聚产物的上述重要性以及现有技术所存在的问题，目前迫切需要一种新的调聚反应用催化剂体系，要求它具有便宜而稳定的配体，不具有已知催化方法的缺点，适合工业实施并且以高收率、高催化剂产率和高纯度给出调聚产物。

这一目的可由一种具有至少两个共轭双键的无环烯烃(I)或包含此种烯烃的混合物利用亲核物质(II)以钯-卡宾络合物为催化剂进行调聚的方法来实现。

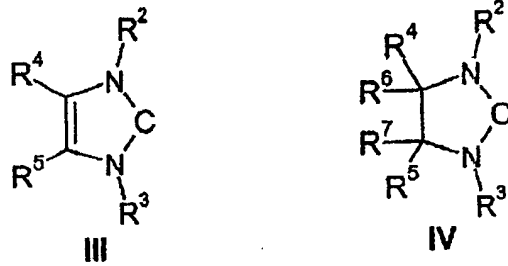
在优选的实施方法中，所用亲核物质(II)是通式(IIa)或(IIb)的化合物，



其中 R^1 , R^1' 独立地选自氢、线型、支链或环状 $C_1 \sim C_{22}$ -烷基基团，链烯基基团、炔基基团、羧基基团和 $C_6 \sim C_{18}$ -芳基基团，其中这些基团可带有取代基，所述取代基选自 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-COO$ -烷基- ($C_1 \sim C_8$)、 $-CO$ -烷基- ($C_1 \sim C_8$)、 $-芳基$ - ($C_6 \sim C_{10}$)、 $-COO$ -芳基- ($C_6 \sim C_{10}$)、 $-CO$ -芳基- ($C_6 \sim C_{10}$)、 $-O$ -烷基- ($C_1 \sim C_8$)、 $-O-CO$ -烷基- ($C_1 \sim C_8$)、 $-N$ -烷基- ($C_1 \sim C_8$)、 $-CHO$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OH$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ ，

并且基团 R^1 , R^1' 可通过共价键彼此连接在一起。

所用催化剂优选是包含通式(III)或(IV)的卡宾配体的钯络合物



其中 R^2 和 R^3 彼此独立地各自是线型、支链或环状 $C_1 \sim C_{24}$ -烷基或 $C_5 \sim C_{18}$ -芳基基团，且这些烷基和芳基基团可彼此独立地带有取代基—CN、—COOH、COO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—CO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—芳基—($C_5 \sim C_{18}$)、—烷基—($C_1 \sim C_{24}$)、—COO-芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—CO-芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—O-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—O-CO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—N-烷基₂—($C_1 \sim C_8$)、—CHO、—SO₃H、—NH₂、—F、—Cl、—OH、—CF₃、—NO₂、二茂铁基，

并且 $R^4 \sim R^7$ 彼此独立地是氢、—CN、—COOH、—COO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—CO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—COO-芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—CO-芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—O-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—O-CO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—N-烷基₂—($C_1 \sim C_8$)、—CHO、—SO₃H、—NH₂、—F、—Cl、—OH、—CF₃、—NO₂ 或线型、支链或环状 $C_1 \sim C_{24}$ -烷基或 $C_6 \sim C_{18}$ -芳基基团并且该烷基和芳基可彼此独立地带有取代基—CN、—COOH、—COO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—CO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—COO-芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—CO-芳基—($C_6 \sim C_{10}$)、—O-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—O-CO-烷基—($C_1 \sim C_8$)、—N-烷基₂—($C_1 \sim C_8$)、—CHO、—SO₃H、—NH₂、—F、—Cl、—OH、—CF₃、—NO₂，其中基团 R^4 和 R^5 也可以是桥连脂族或芳族环的一部分。

在该调聚反应中，原则上可以使用所有具有至少两个共轭双键的无环烯烃。就本发明目的而言，优选使用 1,3-丁二烯和异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)。既可使用纯二烯也可使用包含这些二烯的混合物。

作为含 1,3-丁二烯的混合物，优选使用 1,3-丁二烯与其他 C_4 烃和/或 C_5 -烃的混合物。此种混合物例如可从以炼油厂气、石脑油、瓦斯油、LPG(液化石油气)、NGL(天然气液体产品)等为原料生产乙烯的裂解过程中取得。在此类过程中作为副产物获得的 C_4 馏分包含，视裂解过程而定，可变数量的 1,3-丁二烯。由石脑油水蒸气裂解炉中获得

的 C₄ 馏分中典型的 1, 3-丁二烯浓度是 20~70%1, 3-丁二烯。

同样也存在于此类馏分中的 C₄ 组分正丁烷、异丁烷、1-丁烯、顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯和异丁烯不显著干扰调聚步骤中的反应。

相反, 具有累积双键的二烯(1, 2-丁二烯、丙二烯等)和炔类, 特别是乙烯基乙炔, 可在调聚反应中起到缓和剂的作用。因此, 有利的是, 预先将 C₄-炔类以及, 恰当的话, 1, 2-丁二烯去除(DE 195 23 335)。这, 可能的话, 通过物理方法如蒸馏或萃取来实施。一种可能的化学途径是选择性氢化, 将炔烃转化为烯烃或链烷, 而累积二烯转化为单烯。此种氢化采用的方法属现有技术, 描述在, 例如, WO 98/12160、EP-A-0 273 900、DE-A-37 44 086 或 US 4 704 492 中。

作为亲核物质, 优选使用任何具有通式II的化合物。通式II调聚体的例子是

- 水,
- 一元醇和酚, 例如, 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、烯丙醇、丁醇、辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、苯甲醇、环己醇、环戊醇、2-甲氧基乙醇、苯酚或 2, 7-辛二烯-1-醇,
- 二元醇, 例如, 乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 2-丁二醇、2, 3-丁二醇和 1, 3-丁二醇,
- 多元醇, 例如, 甘油、葡糖、蔗糖,
- 羟基化合物, 例如, α -羟基乙酸酯,
- 羧酸, 如, 乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、苯甲酸、1, 2-苯二甲酸、1, 3-苯二甲酸、1, 4-苯二甲酸、1, 2, 4-苯三甲酸,
- 氨,
- 伯胺, 例如, 甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、2, 7-辛二烯基胺、十二烷胺、苯胺、乙二胺或六亚甲基二胺,
- 仲胺, 例如, 二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、双(2, 7-辛二烯基)胺、二环己基胺、甲基环己基胺、吡咯烷、哌啶、吗啉、哌嗪或六亚甲基亚胺。

本身可通过调聚反应获得的调聚体可直接引入或者就地生成。这样, 譬如, 2, 7-辛二烯-1-醇可由水和丁二烯在调聚催化剂存在下就地生成, 2, 7-辛二烯基胺可由氨和 1, 3-丁二烯获得等。

特别优选的调聚体是水、甲醇、乙醇、正丁醇、烯丙醇、2-甲氧

基乙醇、苯酚、乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、葡糖、蔗糖、乙酸、丁酸、1,2-苯二甲酸、氨、二甲胺和二乙胺。

作为溶剂，通常采用反应中使用的亲核物质，只要它在反应条件下是液体。然而，其他溶剂也可使用。使用的溶剂应基本呈惰性。优选在以下情况下加入溶剂：采用的亲核物质在反应条件下是固体或者所获得的产物在反应条件下将呈固体。合适的溶剂包括脂族、环脂族和芳族烃，例如， $C_3 \sim C_{20}$ -链烷、低级链烷($C_3 \sim C_{20}$)的混合物、环己烷、环辛烷、乙基环己烷、链烯和多烯，乙烯基环己烯、1,3,7-辛三烯、来自裂解炉的 C_4 馏分的 C_4 -烃类，苯、甲苯和二甲苯；极性溶剂如叔和仲醇，酰胺如乙酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺，腈如乙腈和苄腈、酮如丙酮、甲基·异丁基甲酮和二乙基甲酮；羧酸酯如乙酸乙酯，醚如二丙基醚、二乙基醚、二甲基醚、甲基·辛基醚、3-甲氧基辛烷、二噁烷、四氢呋喃、茴香醚；乙二醇、二甘醇和/或聚乙二醇的烷基和芳基醚，以及其他极性溶剂如环丁砜、二甲基亚砜、碳酸亚乙基酯、碳酸亚丙基酯和水。离子液体，例如，咪唑鎓或吡啶鎓盐，也可用作溶剂。

这些溶剂可单独，也可作为各种不同溶剂的混合物使用。

调聚反应实施的温度介于 $10 \sim 180^\circ\text{C}$ ，优选 $30 \sim 120^\circ\text{C}$ ，尤其优选 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 。反应压力介于 $1 \sim 300 \text{ bar}$ ，优选 $1 \sim 120 \text{ bar}$ ，尤其优选 $1 \sim 64 \text{ bar}$ ，非常特别优选 $1 \sim 20 \text{ bar}$ 。

本发明方法的基本特征是，调聚反应采用基于含卡宾配体的钨络合物的催化剂实施。

通式 III 或 IV 的卡宾配体以及含有此种配体的络合物的例子在技术文献中已有描述 (W. A. Herrmann, C. Köcher, 《Angew. Chem.》1997, 109, 2257; 《Angew. Chem. Int. Ed. Engl.》1997, 36, 2162; V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, 《J. Organomet. Chem.》2000, 595, 196; DE 44 47 066)。

就本发明目的而言，术语卡宾配体涵盖可起到配体作用的游离卡宾以及与钨配位的卡宾。

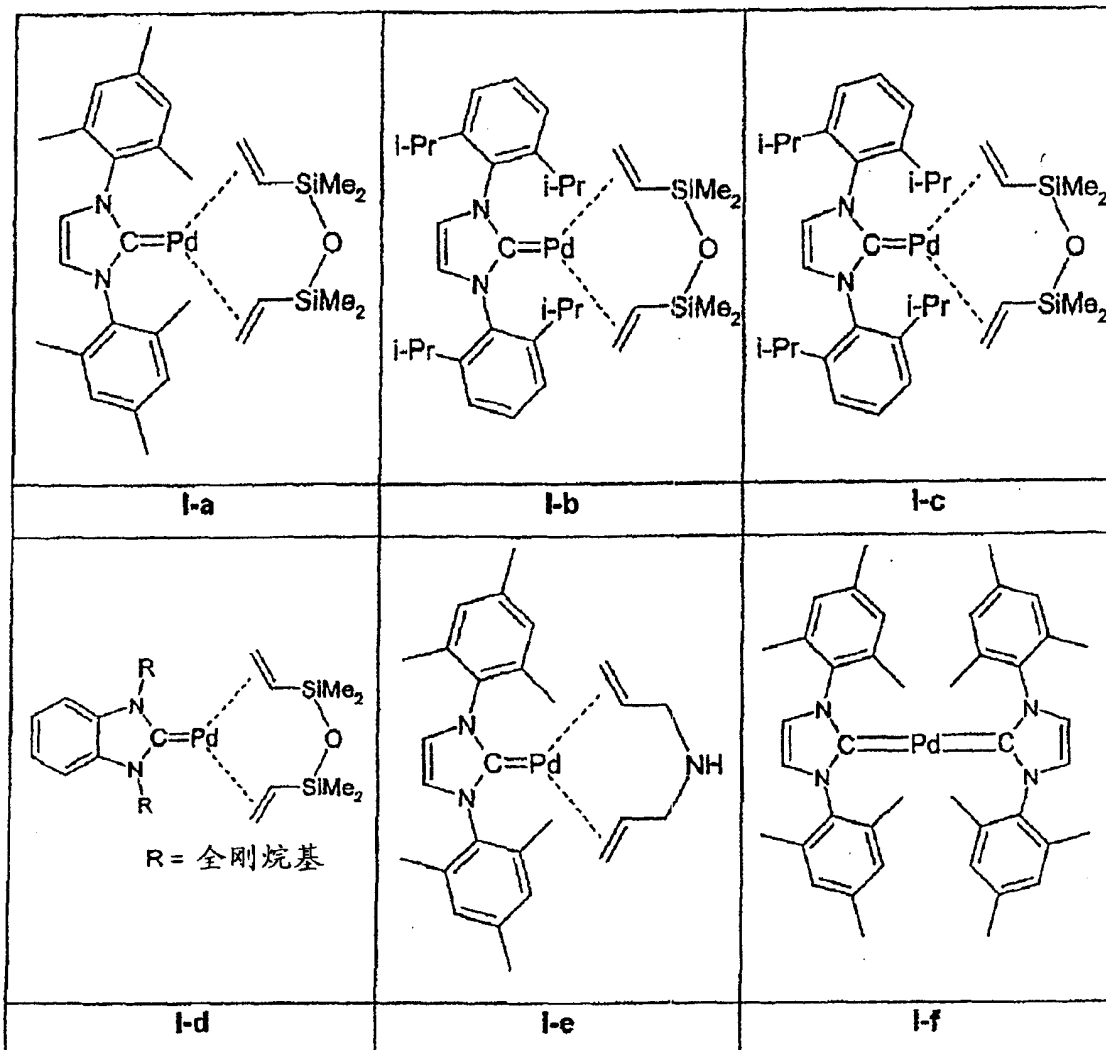
在反应条件下生成活性催化剂的催化剂金属钨可以各种不同方式引入到过程中。

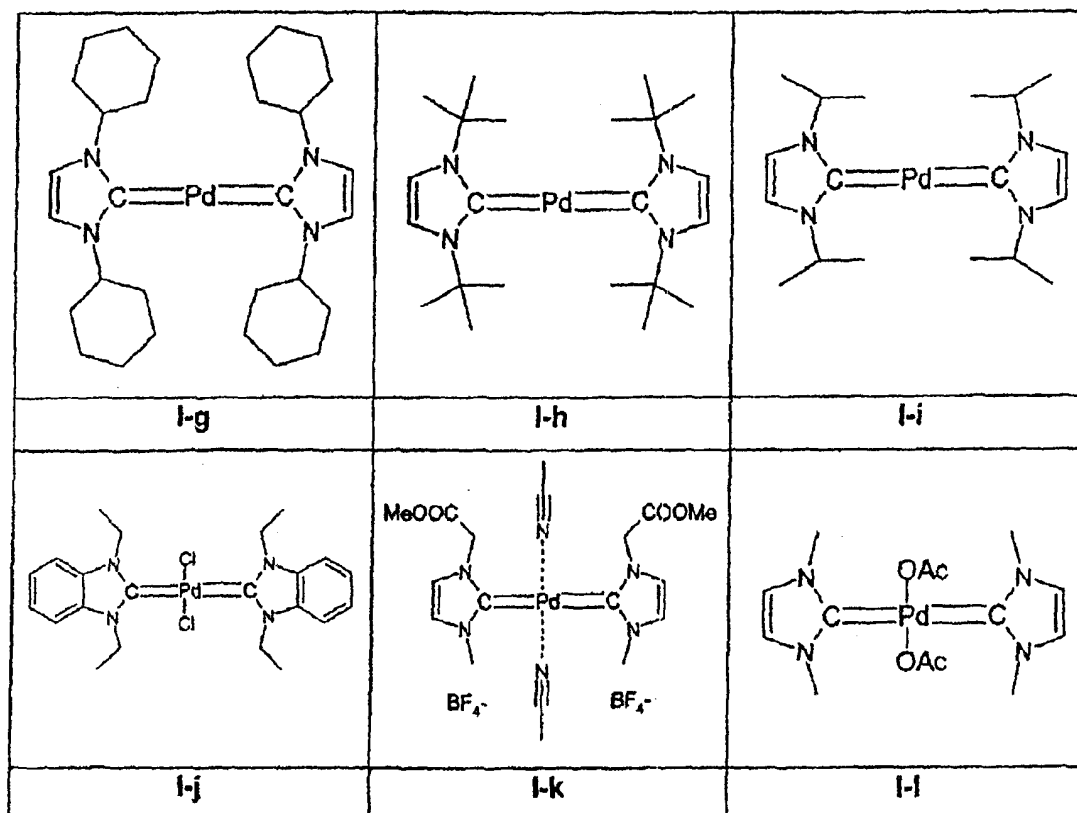
a) 作为钨-卡宾络合物，其中钨优选以氧化态 (II) 或 (0) 存在。

b) 以能够就地生成催化剂的钯前体形式存在。

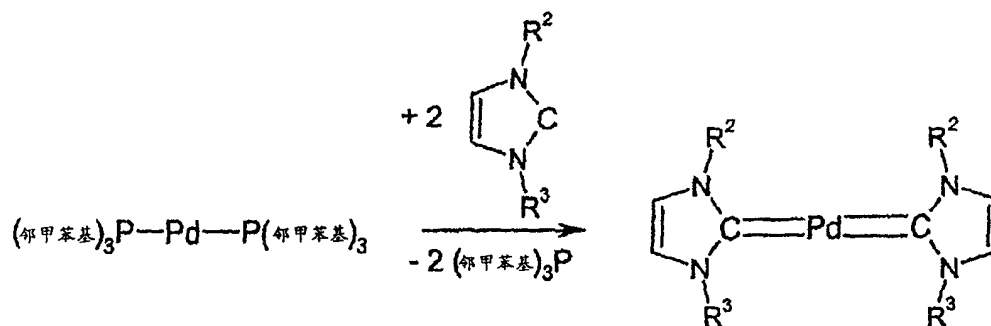
在 a) 的情况下:

例子是钯(0)-卡宾-烯烃络合物、钯(0)-二卡宾络合物和钯(II)-二卡宾络合物、钯(0)-卡宾-1,6-二烯络合物。可起 1,6-二烯作用的化合物例如是二烯丙胺、1,1'-二乙烯基四甲基二硅氧烷、2,7-辛二烯基醚或 2,7-辛二烯基胺。另一些例子展示于下面的通式 I-a ~ I-e 中。





钯的卡宾络合物可按各种不同方式制备。一种简单路线，例如是在钯络合物上加成卡宾配体或者用卡宾配体取代其上的配体。譬如，络合物I-f ~ I-i 可通过络合物双(三-邻甲苯基磷)钯(0)的磷配体的取代来制取(T. Weskamp, W. A. Herrmann, 《J. Organomet. Chem.》2000, 595, 186)。



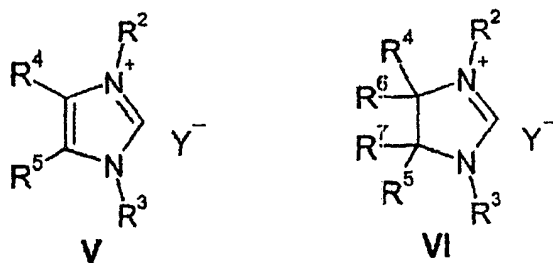
- I-f $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{均三甲苯基}$
 I-g $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{环己基}$
 I-h $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{叔丁基}$
 I-i $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{异丙基}$

在 b) 的情况下:

可使用的钯前体例如是: 乙酸钯(II)、氯化钯(II)、溴化钯(II)、四氯化钯酸锂(lithium tetrachloropalladate)、乙酰丙酮钯(II)、钯(0)-二苄叉丙酮络合物、丙酸钯(II)、氯化双(乙腈)钯(II)、二氯化双(三苯基膦)钯(II)、氯化双(苄腈)钯(II)、双(三-邻甲苯基膦)钯(0)和其他钯(0)和钯(II)络合物。

通式 III 和 IV 的卡宾以游离卡宾的形式或作为金属络合物使用, 或者由卡宾前体就地生成。

合适的卡宾前体例如是具有通式 V 和 VI 的卡宾的盐,



其中 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 与在通式 III 和 IV 中规定的相同, Y 是带一个电荷的阴离子基团或者对应于化学计量的带多个电荷的阴离子基团的一部分。

Y 的例子是卤素离子、硫酸氢根、硫酸根、烷基硫酸根、芳基硫酸根、硼酸根、碳酸氢根、碳酸根、烷基羧酸根、芳基羧酸根。

对应的卡宾可通过, 例如, 与碱起反应而从卡宾的盐中释放出来。

催化剂的浓度, 在形式上以钯金属占总质量的 ppm (质量) 计, 介于 0.01 ppm ~ 1 000 ppm, 优选 0.5 ~ 100 ppm, 尤其优选 1 ~ 50 ppm。

卡宾对 Pd 的比例 [mol/mol] 介于 0.01:1 ~ 250:1, 优选 1:1 ~ 100:1, 尤其优选 1:1 ~ 50:1。除了卡宾配体之外, 另外的配体, 例如, 磷配体, 例如, 三苯基膦, 也可存在于反应混合物中。

由于催化剂活性和稳定性的原因, 在本发明方法中可使用极少量催化剂。因此, 除了重复使用催化剂的方法之外, 也可选择不循环使用催化剂。这两种变换方案已描述于专利文献 (WO 90/13531、US 5254782、US 4642392) 中。

通常有利的是, 调聚反应在碱存在下实施。优选采用 pK_b 小于 7

的碱组分，特别是选自胺、碱金属盐和碱土金属盐的化合物。

适宜碱组分的例子是，胺如三烷基胺，它可以是脂环和/或开链的，酰胺、脂族和/或芳族羧酸的碱金属和/或碱土金属盐如乙酸盐、丙酸盐或苯甲酸盐，或者碱金属和/或碱土金属的适宜的碳酸盐、碳酸氢盐、醇盐，下述的磷酸盐、磷酸氢盐和/或氢氧化物，优选锂、钠、钾、钙、镁、铯、铵和磷鎓的化合物。优选的添加剂是碱金属和碱土金属的氢氧化物以及通式II亲核物质的金属盐。

碱组分的用量通常介于 0.01 mol%~10 mol%(以烯烃为基准)，优选 0.1 mol%~5 mol%，尤其优选 0.2 mol%~1 mol%。

在本发明方法中，所用二烯与亲核物质的比例[mol/mol]介于 1:100~100:1，优选 1:50~10:1，尤其优选 1:10~2:1。

本发明方法可连续地或间歇地实施且不限于使用特定类型反应器。可用于实施该反应的反应器的例子是搅拌釜反应器、串联的搅拌釜、流动管和回路反应器。也可以将各种不同反应器组合，例如，搅拌釜反应器配合下游的流动管。

按本发明方法，卡宾配体首次应用于调聚反应。令人惊奇的是，本发明采用的催化剂无论在选择性还是在产率方面都优于已知钨-膦催化剂。在本发明方法中，例如，可以达到约 200 000 或更高的催化剂转换数(催化剂产率)，却没有丁二烯采用醇实施调聚的问题。

下面的实施例旨在说明本发明但不构成对本发明范围的限制。

实施例

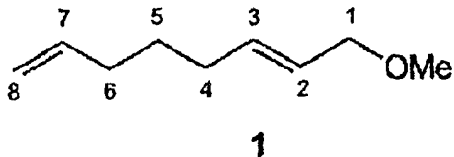
丁二烯借助甲醇的调聚的一般程序:

在 100 mL Schlenk 管中，适当数量催化剂(0.01~0.0001 mol%) 在保护气体下溶解在 56 g(1.75 mol) 甲醇中。该溶液与 5 mmol 三乙胺或氢氧化钠进行掺混。随后，反应溶液被抽吸到抽真空的压热釜中，压热釜冷却至 $T < -10^{\circ}\text{C}$ ，并且丁二烯冷凝在其中(加入量利用丁二烯储瓶的质量减少来确定)。压热釜加热到反应温度，随后，反应冷却至室温。未反应丁二烯冷凝在利用干冰冷却的冷阱中。转化率根据反应溶液质量的增加来确定。为离析出产物，溶液在减压下进行蒸馏。

GC 分析: 反应溶液与 5 mL 异辛烷(a)或 5 mL 二甘醇二甲醚(b)(GC 标样)进行掺混。

2,7-辛二烯-1-基甲基醚:

GC (柱 HP 5/30 m, 升温程序: 35°C, 10 min, 以每分钟 8°C 升至 280°C, 注入: 250°C, 恒流, a). t_R (乙烯基环己烯) = 12.3 min, t_R (辛三烯) = 11.6 min 和 11.7 min, t_R (1) = 19 min, t_R (异辛烷) = 4.5 min.

 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)

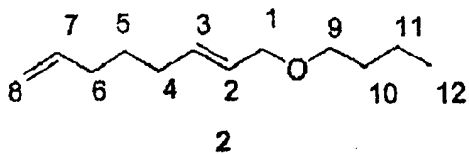
δ = 1.39 (quint, $^3J_{5,4}$ 和 $6 = 8$ Hz, 2H, 5-H), 1.9 (m, 4H, 4-H 和 6-H), 3.2 (s, 3H, OCH_3), 3.7 (d, $^3J_{1,2} = 6$ Hz, 2H, 1-H), 4.75-4.9 (m, 2H, 8-H), 5.35-5.45 (m, 1H, 7-H), 5.5-5.7 (m, 2H, 2-H 和 3-H).

 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ = 28.6 (C-5), 32.0 (C-4), 33.5 (C-6), 57.9 (OCH_3), 73.5 (C-1), 114.9 (C-8), 126.9 (C-2), 134.8 (C-3), 138.8 (C-7).

2,7-辛二烯-1-基-丁基醚:

GC (柱 HP 5/30 m, 升温程序: 35°C, 10 min, 以每分钟 8°C 升至 280°C, 注入: 250°C, 恒流, b). t_R (乙烯基环己烯) = 12 min, t_R (辛三烯) = 11.6 min 和 11.7 min, t_R (2) 24.1 min, t_R (二甘醇二甲醚) = 17.1 min.

 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):

δ = 0.75 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, 12-H), 1.25 (sext, $J = 7.1$ Hz, 2H, 11-H), 1.39 (q, $^3J_{5,4}$ 和 $6 = 7$ Hz, 2H, 5-H), 1.42 (quint, $J = 7.1$ Hz, 2H, 10-H), 1.9 (m, 4H, 4-H 和 6-H), 3.26 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, 9-H), 3.7 (dd, $J = 6$ Hz, $J = 1$ Hz, 2H, 1-H), 4.76-4.9 (m, 2H, 8-H), 5.36-5.45 (m, 1H, 7-H), 5.5-5.7 (m, 2H, 2-H 和 3-H).

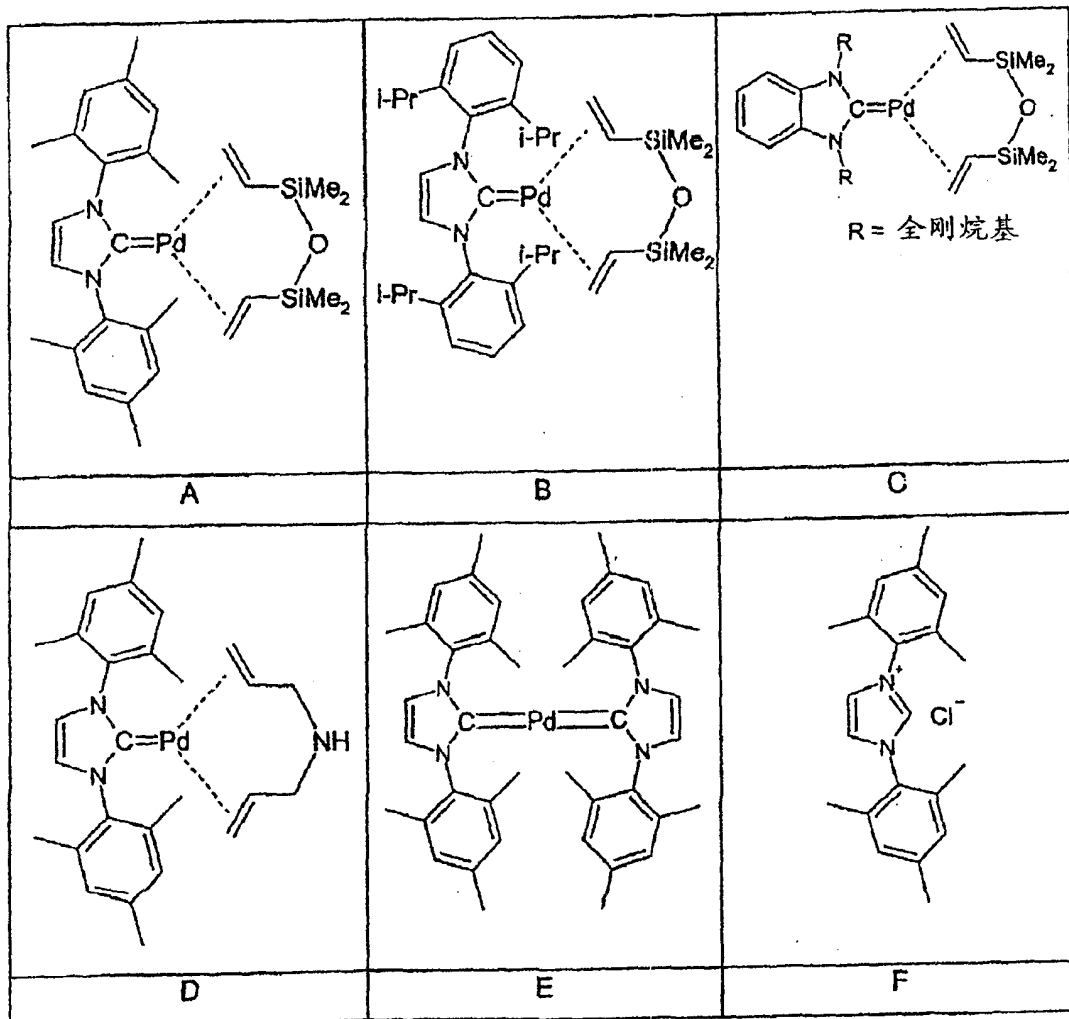
^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 13.6$ (C-12), 19.1 (C-11), 28.05 (C-5), 31.4 (C-10), 31.6 (C-4), 32.9 (C-6), 69.1 (C-9), 71.3 (C-1), 114.3 (C-8), 126.7 (C-2), 133.5 (C-3), 138.2 (C-7).

MS m/e (%): 182 [M^+] (1.4), 139 (4.3), 126 (10.6), 108 (24), 101 (3.9), 97 (11), 93 (27), 82 (35), 67 (72), 57 (100); 高分辨能力质谱仪: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ 计算值: 182.16707, 测定值: 182.16460

实验实例 1 ~ 17:

调聚反应按照类似于丁二烯采用甲醇作醇进行调聚的一般程序实施。当采用其他醇时，醇的质量保持不变，而丁二烯、催化剂等的用量则按照表中所示改变。作为钯化合物，加入络合物 A ~ E。使用的碱是氢氧化钠，反应时间每种情况是 16 h。



实例 18——钯络合物 E 的合成

将 915 mg 1,3-二均三甲苯基咪唑啉-2-叉基在 20 mL 甲苯中的溶液加入到 1 g 双(三-邻甲苯基膦)钯(0)在 20 mL 甲苯中的悬浮体中。反应混合物在室温下搅拌 1 h, 随后在减压下赶出溶剂。以己烷(3 x 10 mL)洗涤残余物并在减压下干燥, 结果获得络合物 E, 后者不经进一步提纯直接用于调聚反应中。

收率 65%, ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta=186.2$ (Pd-CN2)。

实例 19 ~ 20

催化剂由钯前体和卡宾前体 F 就地生成 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2=$ 乙酸钯(II), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3=$ 二(二苄叉丙酮)钯(0)]。化合物 F 可按已知方法(例如, W0 0001739)制取, 也可以从市场(Strem)购得。调聚反应按照丁二烯采用甲醇进行调聚的一般程序实施。所用碱是氢氧化钠, 反应时间每种情况是 16 h。

No.	辛核体	辛核体/丁二烯 [mol/mol]	催化剂	Pd [mol%]	碱 [mol%]	温度 [°C]	正构+异构调聚物 [%]	正:异 [%]:[%]	OT+OD+ VCH [%]	TON
1	MeOH	1:2	A	0.01	1	90	≥ 98	96.5:3.5	1.8	>9 800
2	MeOH	1:2	A	0.001	1	90	≥ 98	97.3:2.7	1.2	>98 000
3	MeOH	1:2	A	0.001	1	50	56.5	98.8:1.2	-	56 500
4	MeOH	1:2	A	0.0003	1	90	77	98:2	1.8	256 667
5	BuOH	1:2	A	0.001	1	90	91	98.1:1.9	3.5	91 000
6	BuOH	1:2	A	0.0003	1	90	70	97.2:2.8	4.2	233 333
7	EtOH	1:2	A	0.0003	1	90	75	97:3	2.4	250 000
8	MeOH	1:1	A	0.001	1	70	87	98.2:1.8	0.8	87 000
9	2-EHOH	1:2	A	0.0003	1	90	87	99:1	1.8	290 000
10	MeOH	1:2	B	0.0003	1	90	81	98.2:1.8	1.5	270 000
11	MeOH	1:2	C	0.0003	1	90	90	97.2:2.8	2.2	300 000
12	MeOH	1:2	D	0.0003	1	90	75	97.5:2.5	2.4	250 000
13	MeOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	0.001	1	90	79	92.2:7.8	9.2	79 000
14	MeOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	0.0003	1	90	74	93:7	9.5	246 666
15	BuOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃	0.001	1	90	16.7	94:6	31.2	16 700
16	MeOH	1:2	E	0.001	1	90	90	97.4:2.6	1.8	90 000
17	MeOH	1:2	E	0.0003	1	90	76.3	97.6:2.4	2.5	254 000
19	MeOH	1:2	Pd(OAc) ₂ /3 F	0.001	1	90	86	97.3:2.7	1.3	86 000
20	MeOH	1:2	Pd(dba) ₃ /3 F	0.001	1	90	94.7	97.2:2.8	1.5	94 700

Nu = 辛核体

正+异 = 产物 1 + 2 之和

正:异 = 产物 1 比 2 的比例

OT = 辛三烯

OD = 辛二烯

VCH = 乙烯基环己烯

TON = 转换数

实例 21 ~ 22

在 100 mL Schlenk 管中, 将 70.6 g (0.75 mol) 苯酚和适当数量催化剂 A (mol%Pd, 以丁二烯摩尔数为基准) 在保护气体下溶解在 70 ml 四氢呋喃中。作为碱, 加入苯酚钠, 1 mol%, 以苯酚用量为基准计。随后, 反应溶液被抽吸到抽真空的压热釜中, 压热釜冷却至 $T < -10^{\circ}\text{C}$, 并且丁二烯被冷凝在其中 (加入量利用丁二烯储瓶质量的减少来确定)。苯酚: 丁二烯的摩尔比是 2:1。

压热釜加热到 90°C , 16 h 后冷却至室温。未反应丁二烯冷凝在利用干冰冷却的冷阱中。转化率根据反应溶液质量的增加来确定。为离析出产物, 溶液在减压下进行蒸馏。

No.	碱	Pd [mol%]	正+异调聚物 [%]	正:异 [%]:[%]	OT+VC H [%]	TON
21	NaOPh	0.005	56	89:11	1.3	11 200
22	NaOPh	0.001	6.4	95:5	3.4	6 400

2, 7-辛二烯-1-基苯基醚:

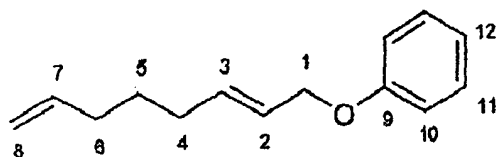
 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz)

$\delta = 1.8$ (quin, $J = 7.5$, 5-H), 2.3-2.4 (m, 4H, 4-H and 6-H), 4.74 (d,d, $J = 5.5$, $J = 1$, 2H, 1-H), 5.2-5.35 (m, 2H, 8-H), 5.9-6.2 (m, 3H, 7-H, 2-H, 3-H), 7.18-7.21 (m, 3H, 10-H, 12-H), 7.5-7.6 (m, 2H, 11-H)

 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz):

$\delta = 28.0$ (C-5), 31.6 (C-4), 33.0 (C-6), 68.4 (C-1), 114.53 (C-8), 120.5 (C-11), 125.1 (C-2), 129.1 (C-12), 129.2 (C-10), 134.8 (C-3), 138.3 (C-7), 158.5 (C-9)

MS m/e (%): $[\text{M}^+]$ 202 (2.5), 108 (9.9), 94 (100), 79 (11), 67 (55), 58 (11), 55 (24), 43 (40), 高分辨能力质谱仪: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ 计算值: 202.13577, 测定值: 202.13485



实例 23

调聚反应按照类似于丁二烯采用甲醇进行调聚的一般程序实施。络合物 A 作为钯化合物加入。使用的碱是异丙醇钠，1 mol%。反应时间是 16 h，在 90℃，异丙醇:丁二烯的摩尔比是 2:1。

No.	催化剂	Pd [mol%]	正+异调聚物 [%]	正:异 [%]:[%]	OT+VC H [%]	TON
23	A	0.005	72.5	82:18	26.5	14 500

2,7-辛二烯-1-基异丙基醚:

GC (柱 HP 5/30 m, 升温程序: 35℃, 10 min, 以每分钟 8℃ 升至 280℃, 注入: 250℃, 恒流, b). t_R (乙烯基环己烯) = 12 min, t_R (辛三烯) = 11.6 min 和 11.7 min, t_R (2) = 19.2 min, t_R (1) = 16.51, t_R (二甘醇二甲醚) = 17.1 min.

 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)

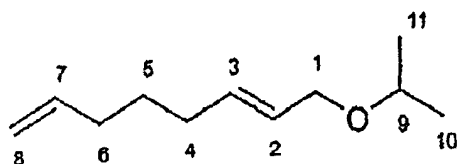
δ = 1.05 (d of s, 6H, 10-H, 11-H), 1.4 (quint, J = 7.5 Hz, 2H, 10-H), 1.9 (m, 4H, 4-H 和 6-H), 3.5 (sept, J = 6.1 Hz, 2H, 9-H), 3.82 (dd, J = 6.2 Hz, J = 1 Hz, 2H, 1-H), 4.76-4.9 (m, 2H, 8-H), 5.36-5.45 (m, 1H, 7-H), 5.5-5.75 (m, 2H, 2-H 和 3-H).

 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz):

δ = 21.7 (C-11, C-10), 27.9 (C-5), 31.3 (C-4), 32.9 (C-6), 69.1 (C-9), 70.8 (C-1), 114.8 (C-8), 127.7 (C-2), 133.5 (C-3), 138.7 (C-7).

MS m/e (%): $[\text{M}^+]$ 168 (0.11), 126 (12.5), 109 (30.6), 97 (13), 93 (25), 82 (68), 67 (95), 55 (76), 43 (100)

EA: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ 计算值: C: 78.51, H: 11.98, 测定值: C: 78.56, H: 11.95



实例 24——1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑鎓的甲苯磺酸盐(G)的合成

1.5 g (4.4 mmol) 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑鎓氯化物(F)在 10 mL 无水甲醇中的溶液与 0.854 g (4.4 mmol) 甲苯磺酸钠进行掺混。甲苯磺酸钠完全溶剂(磁搅拌)后,溶液在减压下蒸发至约 3 mL 的体积,随后加入 50 mL 丙酮。混合物在 40℃下搅拌 2 h,滤掉沉淀的氯化钠,溶液在减压下蒸发至约 10 mL。24 h 后,沉淀出来的白色晶体被滤出并以 5 mL 丙酮洗涤,再在减压下干燥。收率是 1.9 g (90%)。M=476.63 g/mol。该复分解方法可用来以其他阴离子,例如,羧酸根阴离子,取代氯阴离子。

$^1\text{H-NMR}$ (δ [ppm], J[Hz], MeOH- d_4): 2.17 s (12H), 2.29 s (3H), 2.34 s (6H), 3.92 s (2H), 7.1 d (2H, J = 8.5), 7.13 s (4H), 7.6 d (2H, J = 8.5), 8.1 s (2H)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (δ [ppm], MeOH- d_4): 143.1 s, 140.4 s, 138.1 s, 133.6 s, 130.1 s, 128.6 s, 127.3 s, 124.9 s, 124.1 s

实例 25 ~ 28

调聚反应按照类似于丁二烯采用甲醇进行调聚的一般程序实施。每种情况均使用 15.0 g 1,3-丁二烯、17.8 g 甲醇、0.00127 g 三(二苄叉丙酮)二钨(O)和 0.11 g 氢氧化钠。使用的配体是 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑鎓氯化物(F)和 1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑鎓的甲苯磺酸盐(G)。反应在 50℃和 90℃实施,反应时间每种情况是 16 h。

No.	配体	配体/Pd [mol/mol]	温度 [°C]	正+异调聚物 收率 [%]	正:异 [%]:[%]	OT+VCH [%] 收率
25	F	4/1	50	29.6	98.5:1.5	0.3
26	G	4/1	50	35.0	98.5:1.5	0.3
27	F	2/1	90	94.3	97.5:2.5	1.4
28	G	2/1	90	92.0	97.6:2.4	1.0