[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1087078A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109542.5

[51]Int.Cl[5]

C07C 47/12

[43]公开日 1994 年 5 月 25 日

[22]申请日 93.6.28

[30]优先权

[32]92.6.29 [33]US[31]905,415

[32]93.5.20 [33]US[31]062,475

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料技术公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 D·L·佩克特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

C07C 45/49

说明书页数: 附图页数:

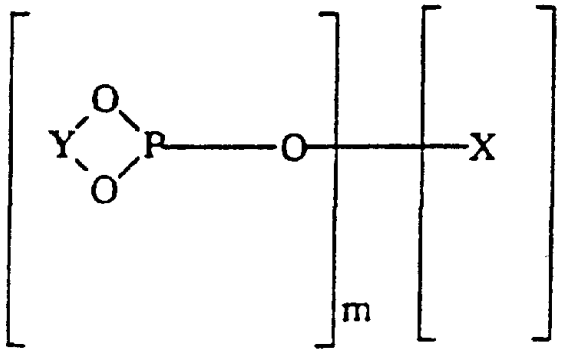
[54]发明名称 制备1，6-己二醛的羰基化方法

[57]摘要

本发明涉及制备 1，6-己二醛的羰基化方法，该方法包括:使丁二烯与氢气和一氧化碳在催化剂铑存在下反应，该铑与某些多亚磷酸酯络合，从而得到丁二烯至 1，6-己二醛的高转化率。

权利要求书

1．制备1，6－己二醛的羰基化方法，该方法包括使用丁二烯与氢气和一氧化碳在催化量的铑存在下进行反应，上述铑与具备下面结构式的多－亚磷酸酯配位体络合：



(I)

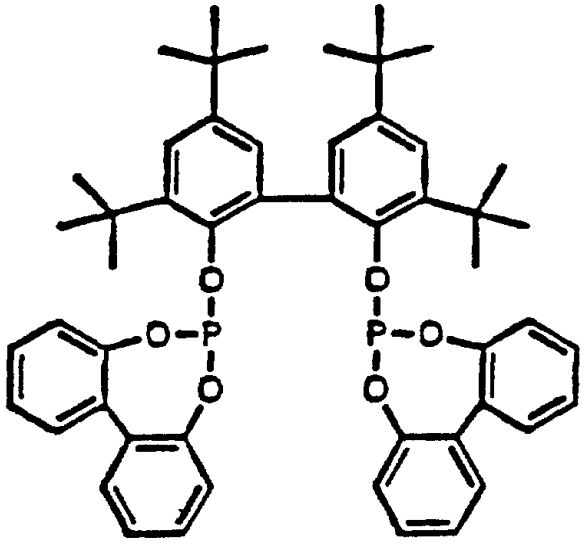
式中Y是含有至少5个碳原子的二价有机基团，X是含有至少12个碳原子、至少两个支链烷基和具有由X基团的碳原子提供的化合价m的有机基团，前提条件是提供X基团化合价的碳原子中的至少两个被不超过10个原子互相分开，m值介于2－6之间，包括2和6。

2．根据权利要求1的方法，其中的丁二烯是1，3－丁二烯，其中的己二醛是1，6－己二醛。

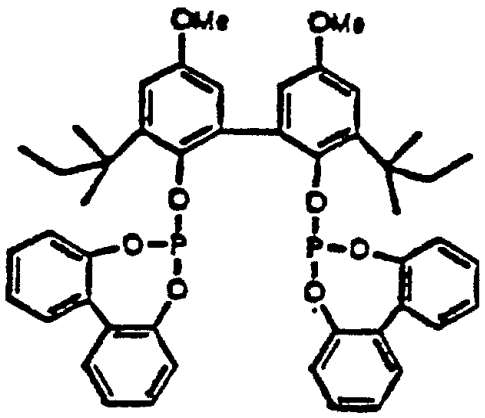
3．根据权利要求1的方法，其中的丁二烯为异戊二烯、1，6－己二醛是2－甲基－己－1，6－二醛。

4．根据权利要求1的方法，其中的丁二烯是二甲基丁二烯，1，6－己二醛是3，4－二甲基－1，6－己二醛。

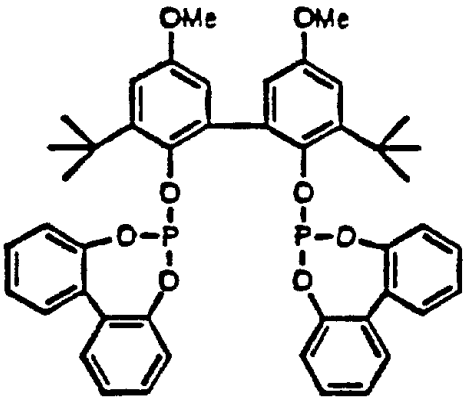
5．根据权利要求1的方法，其中的配位体用下面的结构式表示：



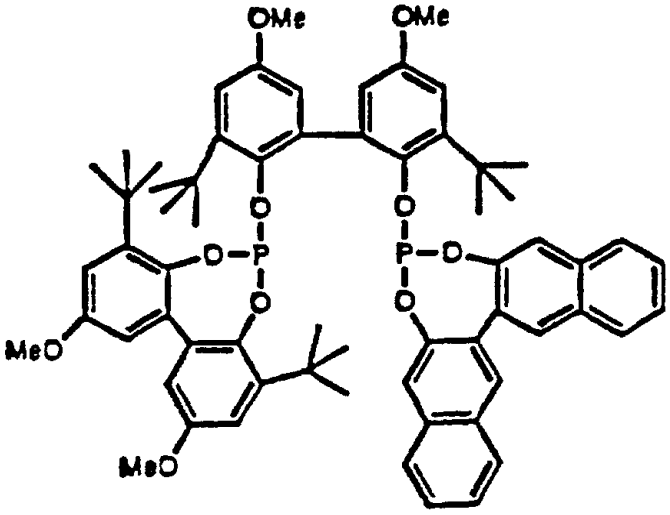
或，



或，

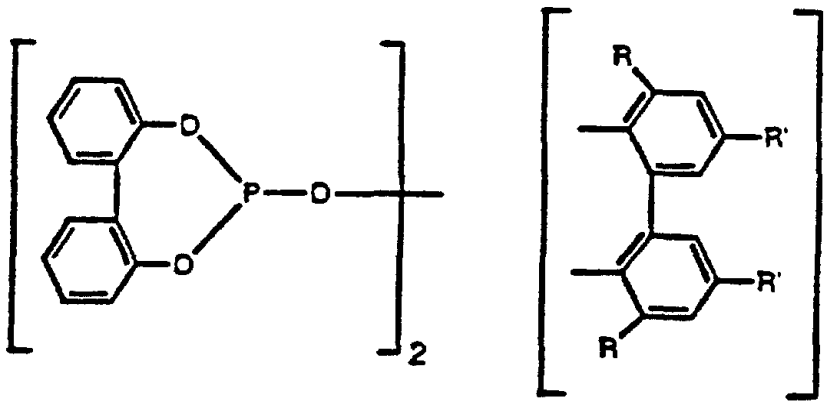


或，



6．根据权利要求1的方法，其中该反应在单烯烃存在下进行，并生成该单烯烃的醛。

7．根据权利要求1的方法，其中的配位体具有下面的结构式：



其中R为支链烷基，R′是支链烷基或烷氧基。

8．根据权利要求1制备1，6－己二醛的羰基化方法，该方法包括如下步骤：

（A）使丁二烯与氢气和一氧化碳在催化量铑存在下反应，该铑按照如权利要求1要求的方式与多－亚磷酸酯络合，从而制得3－戊烯醛；

（B）在任何大量的α，β－戊烯醛形成前将3－戊烯醛与铑催化剂分离；

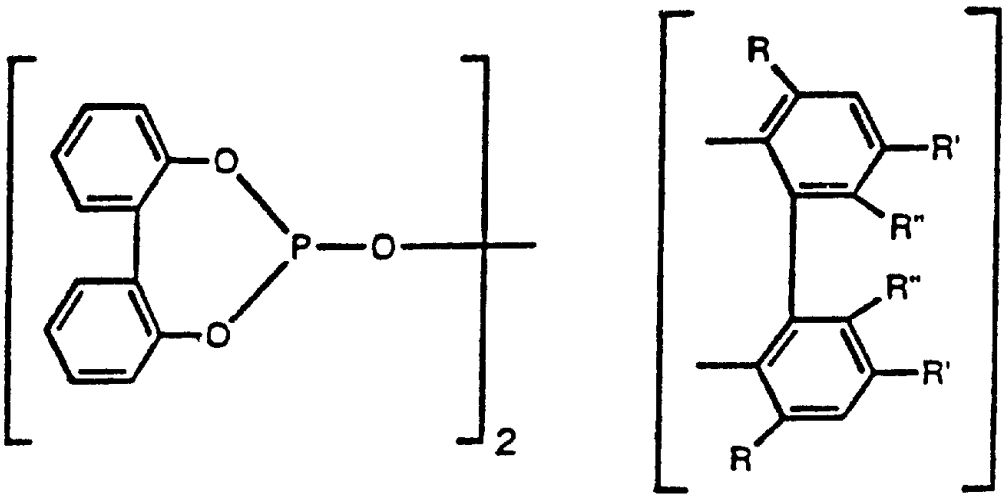
（C）使3－戊烯醛与1，2－二醇、1，3－二醇或2，4－二醇反应制得 3－戊烯醛的缩醛和水；

（D）使该缩醛与氢气和一氧化碳在催化量铑存在下进行反应，该铑与配位体按权利要求1中要求的方式络合，制得1，6－己二醛的单缩醛；和

（E）将单缩醛转化为1，6－己二醛。

9．根据权利要求7的方法，其中步骤（C）中形成的水在步骤（D）中3－戊烯醛进行反应前先从3－戊烯醛中分离出来。

10．根据权利要求1的方法，其中的配位体具有如下结构式：



式中R是支链烷基、R′是氢、烷基或烷氧基，R″是氢或烷基。

说　明　书

制备1，6－己二醛的羰基化方法

本发明涉及在丁二烯铑催化羰基化制1，6－己二醛过程中使用某些多亚磷酸酯配位体。本发明中使用的术语“丁二烯类”是指丁二烯和取代的丁二烯（例如，异戊二烯和二甲基丁二烯）；术语“1，6－己二醛类”是指1，6－己二醛（即己二醛）和取代的1，6－己二醛（例如，2－甲基己－1，6－二醛和3，4－二甲基－1，6－己二醛）。

己二醛是一种有用的中间体，例如可用在Tischenko 反应中制备e－己内酯，用于氧化制备己二酸及加氢制备1，6－己二醇。己二酸和1，6－己二醇还可从其它中间体制得（如己二酸还可通过环己酮氧化制得）。己二醛自身通过例如环己烷臭氧分解间接制得。目前普遍采用的制备己二醛，e－己内酯、己二酸和1，6－己二醇的方法存在各种弊端。例如，氧化反应可能需要使用硝酸，它能产生氧化亚氮，该氧化亚氮是一种臭氧清除剂，因而加剧了温室效应。此外，目前用于制备己二醛、己二酸和1，6－己二醇的原料相当贵。因此，需要从一种相对便宜的原料（如丁二烯）和通过一种没有现有工艺的各种弊端的方法（如羰基化）制备己二醛。然而用于丁二烯羰基化制备己二醛的现有技术方法并不特别令人满意。尤其是在现有的丁二烯羰基化方法中对己二醛的选择性较低。对这类现有的羰基化方法描述如下。

各种报导公开了使用铑催化剂的丁二烯羰基化以制备己二醛，该铑催化剂用仲或叔烷基／芳基膦和亚磷酸酯改性，但是对己二醛的选择性低于１０％，且大部分己二醛产品被支化。采用的条件一般相当苛刻，例如压力超过７５０bar（即压力超过１１，０２５psi）。这类报导有：（１）Tetrahedron Letters，１９６９，３２，２７２１－２７２３，“共轭二烯羰基化制备二醛”；（２）Chemike-Zeitung，１９７５，９９，４５２－４５８，”共轭二烯的羰基化。Ⅱ．１，３－二烯羰基化中的羰基钴和羰基铑催化体系”；（３）Chemike-Zeitung，１９７５，９９，４８５－４９２，”共轭二烯的羰基化。Ⅲ．使用羰基铑／叔膦催化体系的共轭二烯羰基化反应产物”；（４）Journal of Molecular Catalysis，１９７７，２，２１１－２１８，”共轭二烯的羰基化。Ⅴ．脂族叔膦和Ｐ－取代Phospholanes 作为１，３－丁二烯铑催化羰基化的助催化剂”；（５）Symp. Rhodium Homogeneous Catalysis，１９７８，８７－９３。“共轭二烯羰基化制备二醇”；及（６）Journal of Molecular Catalysis，１９８０，８，３２９－３３７，”共轭二烯的羰基化。Ⅵ．在铑催化的共轭二烯羰基化制二醛反应中使用叔－芳基和芳烷基膦和仲－芳基和烷基膦做为配位体”。上述报导（５）在甲醇溶剂中进行羰基化生成缩醛，但对己二醛缩醛的选择性仍低于１０％。

另一类报导描述了二齿（即二亚磷的）膦（二膦）配位体改性的铑催化剂催化的丁二烯羰基化。在这些报导中未提及使用亚磷酸酯或双－亚磷酸酯配位体，而且在所有情况下主要产物均为饱和单醛。这类报导有：(a) Journal of Organometallic Chemistry，１９８０，

１８４，Ｃ１７－Ｃ１９，“１，３－二烯经手性二膦铑络合物催化羰基化制备旋光活性醛”；(b) 欧洲专利ＥＰ３３／５５４Ａ$_2$；“共轭二烯的羰基化方法”；和(c) Journal of Molecular Catalysis，１９８５，３１，３４５－３５３，“丁二烯的铑－二膦络合物催化羰基化”。上述报导(b)公开了使用该类催化剂制备戊醛以及将生成的二醛减至最小。上述报导(c)公开了丁二烯与铑络合从而妨碍了铑在１－庚烯羰基化中的活性。

欧洲专利申请３０９，０５６公开了用双（膦烷基）醚配位体（$R_2PCH_2CH_2)_2O$ 改性的铑催化剂催化的Ⅴ－烯烃或Ⅴ，１－烯烃羰基化。但在该专利申请中未提到使用亚磷酸酯或多亚磷酸酯配位体或丁二烯反应物。

美国专利４，５０７，５０８公开了一种在醇和强酸存在下，使用叔膦或亚磷酸酯配位体改性的铑催化剂的丁二烯和其它共轭二烯的羰基化。该亚磷酸酯带有含１０～３０个碳原子的烷基、芳基、芳烷基或烷芳基，该醇含１～４个碳原子。未提到使用二齿亚磷酸酯（双－亚磷酸酯）。在该专利中所有实施例均使用三苯基膦做为配位体，没有实施例使用亚磷酸酯配位体。对二醛的选择性最高可达到８０%，但是二醛的性质，无论是支链的还是直链的，均未被详细列出来。根据其它使用膦配位体的报导（即，Chem. Zeit １９７５，９９，４８５；及同一出处的１９７５，９９，４５２；J Mol Cat １９８０，３２９；及该杂志１９７７，２，２１１和Tet Lett １９６９，３２同一出处２７２１）推测，美国专利４，５０７，５０８中制得的二醛可能是支链的。

美国专利３，９４７，５０３公开了一种丁二烯的两步羰基化方

法。在第一步中使用叔膦或亚磷酸酯改性的铑催化剂，在链烷醇或链烷二醇存在下使丁二烯羰基化制得3－戊烯－1－缩醛。据报导第一步羰基化在50～600atm（700～9000psi）下发生。在第二步中用叔膦改性的钴催化剂使该缩醛羰基化制得二醛的缩醛。据称在该专利第二步中使用的钴催化剂对于制得直链二醛缩醛是关键的。然后将该二醛缩醛加氢制得1，6－己二醇。据报导，根据丁二烯计算的分离产率最高为50%。该专利仅有一个实施例，而且在该实施例中使用了膦配位体。在该专利中未提到多亚磷酸酯。

美国专利4，769，498公开了多亚磷酸酯和它们在铑催化的烯烃羰基化中作为配位体的用途。在这篇专利中被羰基化的烯烃被很宽地描述为“末端或中间不饱和的直链、支链或环状结构的烯烃，该类烯烃可以含有2～20个碳原子并可含有一个或多个烯不饱和基”。该专利指出了一些特定的单烯烃反应物和两种特定的非共轭二烯烃反应物（即，1，4－己二烯和1，7－辛二烯）。共轭二烯，如丁二烯经常被认为是羰基化反应中的特别情况（参见Chem. Zeit. 1975，99，452；同一出处的1975，99，485；及J．Falbe“New Syntheses with Carbon Monoxide” Springer－Verlag NY，1980，P103－105），但在该专利并未对其明确报导，而且没有关于任何丁二烯羰基化的实施例。

美国专利4，599，206公开了在铑催化的烯烃羰基化中使用二－有机亚磷酸酯配位体。在这篇专利中公开的烯烃与上面讨论的美国专利4，769，498中公开的烯烃相近。即没有任何丁二烯羰基化的明确报导。

美国专利4，742，178公开了含有6～10个碳原子的二

烯使用催化剂的低压（15－800psi）羰基化，该催化剂由铑和含有某些联苯基桥键的各种螯合二膦配位体组成。使用其它螯合二膦的实施例也包括在其中用作对比。在实施例中公开了以高转化率和高选择性将1，7－辛二烯羰基化以制备1，10－癸二醛，而且1，7－辛二烯是该专利的实施例中唯一使用的二烯烃。该专利说明了用现有技术的方法可以较容易地将非共轭二烯转化为链烷二醛，但是该专利未提及任何丁二烯的羰基化，也未提及含单一亚磷酸酯或多－亚磷酸酯的催化剂。

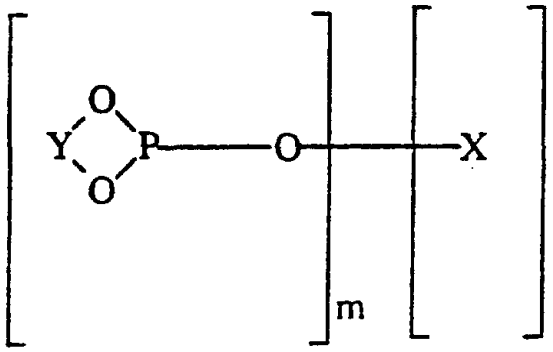
美国专利4，808，756公开了在四氢噻吩砜水溶液中用由铑和单齿的磺化或羧化膦组成的催化剂催化的V，1－二烯烃（含6～10个碳原子）或V，1－链烯醛（含7～10个碳原子）的羰基化，以及用醇或烃萃取反应混合物。实施例中显示了7－辛烯－1－醛，1，7－辛二烯，1，5－己二烯或1，9－癸二烯的羰基化，但没有关于丁二烯羰基化或关于使用单亚磷酸酯或多亚磷酸酯配位体的报导。

美国专利4，248，802公开了用某些磺化叔膦配位体的含铑水溶液组成的催化剂催化的烯烃羰基化，但没有公开亚磷酸酯和多亚磷酸酯配位体。该专利实施例24公开了在80°和735psi下将丁二烯羰基化17小时，制得75%C_5醛类，但只有痕量C_6二醛。

因此，本发明的目的就是提供一种通过丁二烯羰基化制1，6－己二醛的方法，该方法特征在于提高制备1，6－己二醛的选择性。

本发明提供了一种羰基化方法制备1，6－己二醛，该方法包括：在与具有下式结构的多亚磷酸酯络合的铑（催化剂量）存在下使丁二

烯类链二烯与氢和一氧化碳反应：

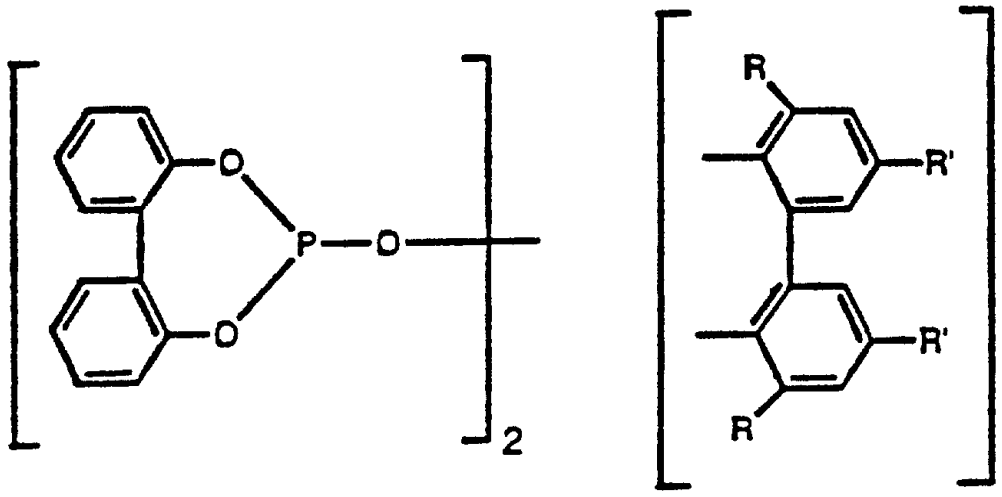


(I)

式中Y是含至少5个（优选6～10个）碳原子的二价有机基团，X是含有至少12个（优选14～20个）碳原子并含有至少两个支链烷基的有机基团，该有机基团的化合价m由X基团的碳原子提供，条件是提供X基团价态的碳原子中的至少两个被不超过10个（优选不超过4个）原子互相分开及m值在2－6之间（包括2和6）。式（Ⅰ）中优选的Y是单环或多环未取代的一价烃基，优选的X是具有上述烷基取代基的单或多环二价烃基。

本发明方法所取得的丁二烯对1，6－己二醛的选择性高于现有技术方法所能取得的选择性。因此，本发明的方法能够取得至少10%，最多为85%的丁二烯对1，6－己二醛的选择性。

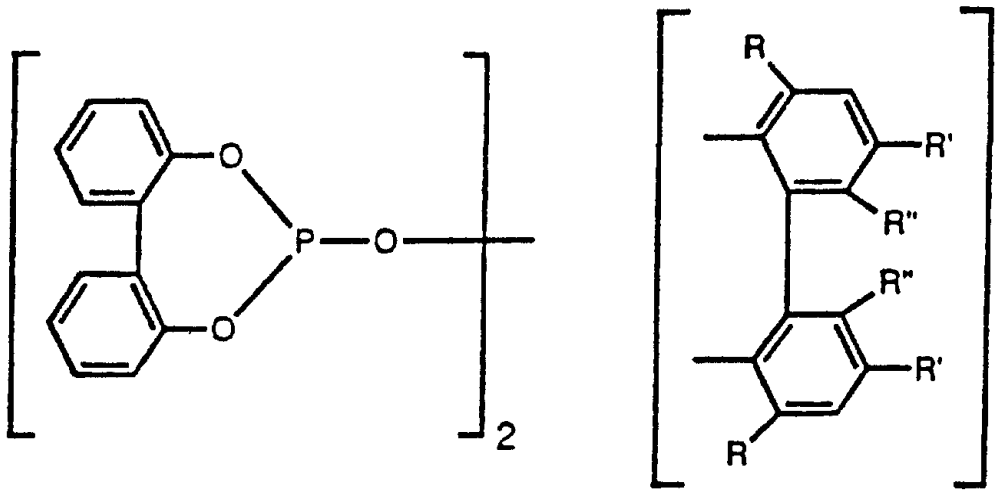
在本发明方法中采用的多亚磷酸酯配位体用上述式（Ⅰ）表示。在本发明方法中优选采用的一类多亚磷酸酯具有下面的结构式：



(IIA)

式中R为支链烷基（如异丙基、叔丁基或叔戊基及类似的基团），R′是烷基或烷氧基（如：甲氧基、丙氧基或丁氧基）。优选R含有3～5个碳原子，R′含有1～4个碳原子。

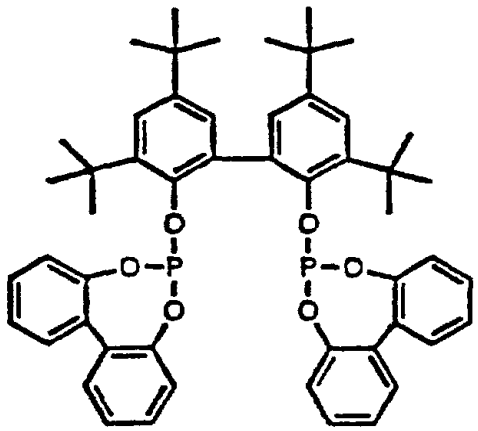
本发明方法中所采用的包括在上述式（Ⅰ）中的另一类优选多亚磷酸酯具有如下结构式：



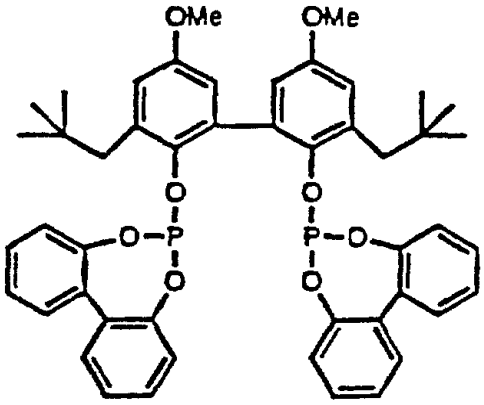
(IIB)

式中R定义同上，R′是氢或烷基或烷氧基（优选含有1～4个碳原子），及R″是氢或烷基。

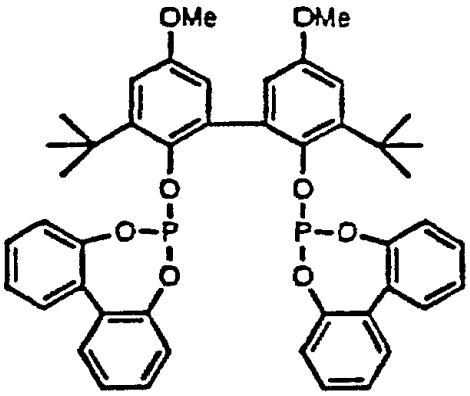
下述配位体A、B、C和G是包括在上述式（Ⅰ）和（ⅡA）中的配位体，并被用于本发明的方法中。下述配位体M至Q是包括在上述式（Ⅰ）和（ⅡB）中的配位体，也被用于本发明的方法中。下述其它配位体用于比较的目的。



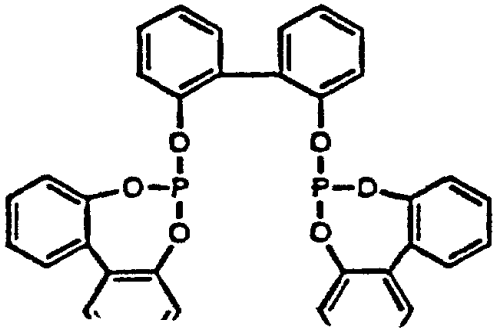
A



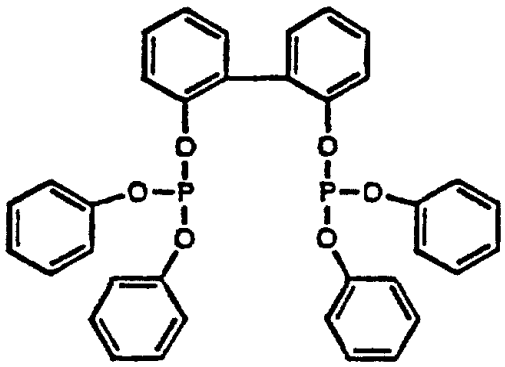
B



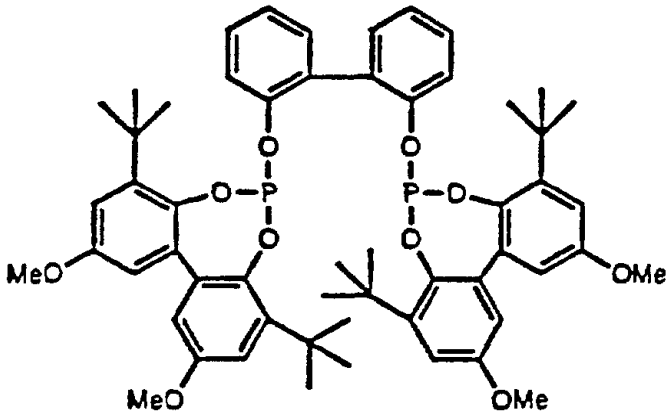
C



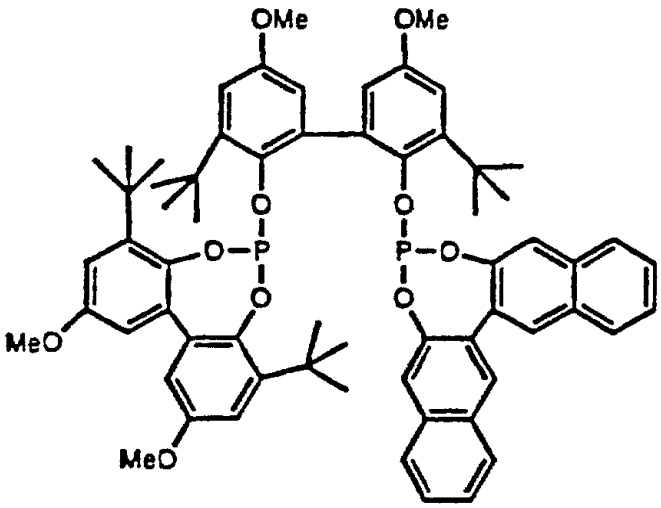
D



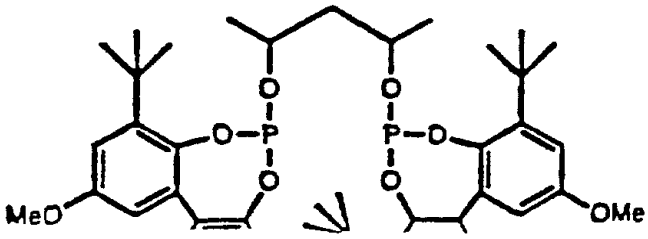
E



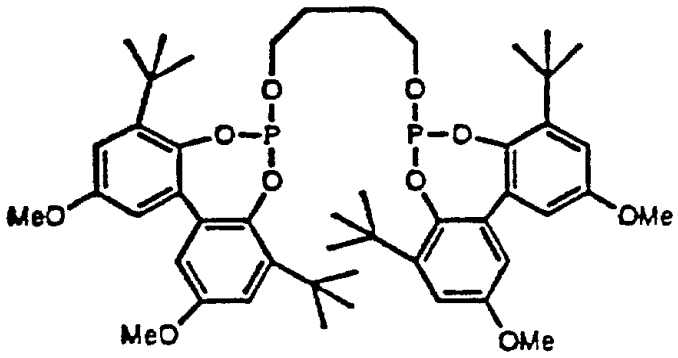
F



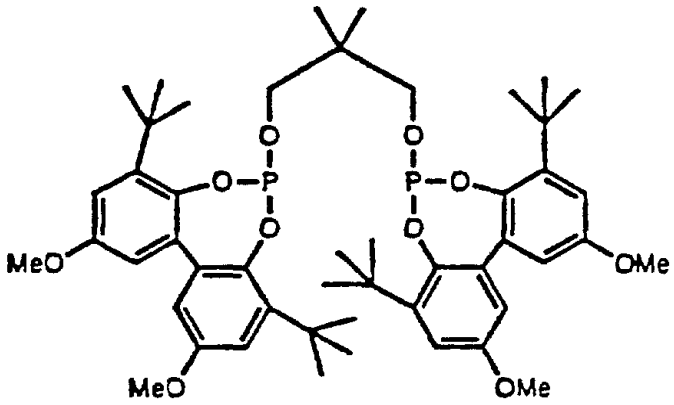
G



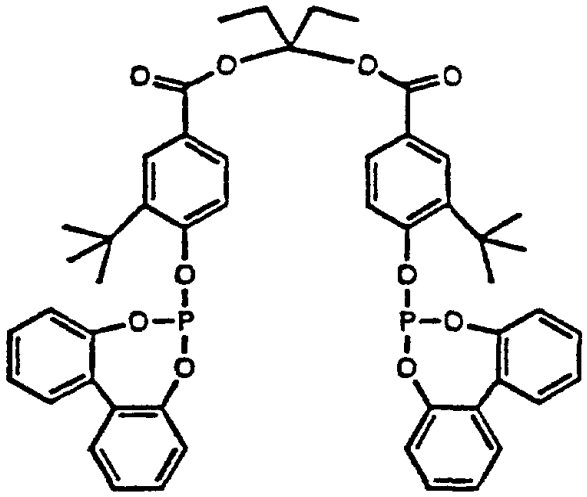
H



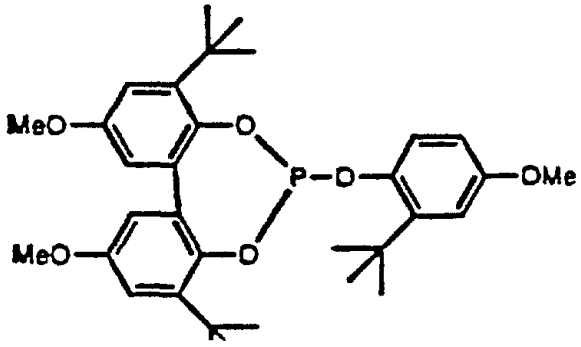
I



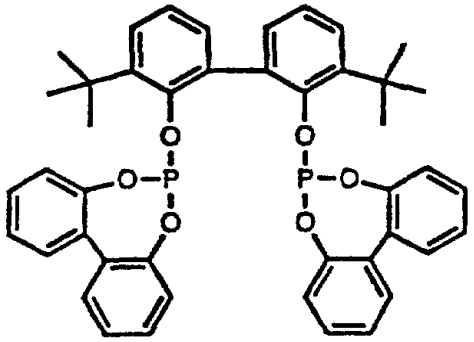
J



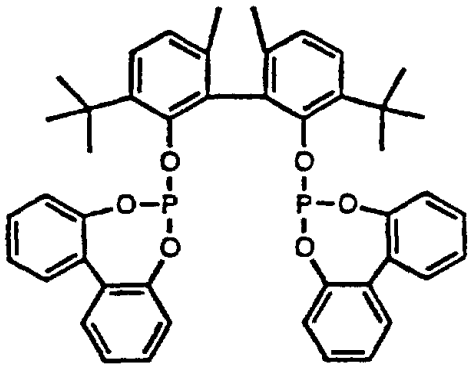
K



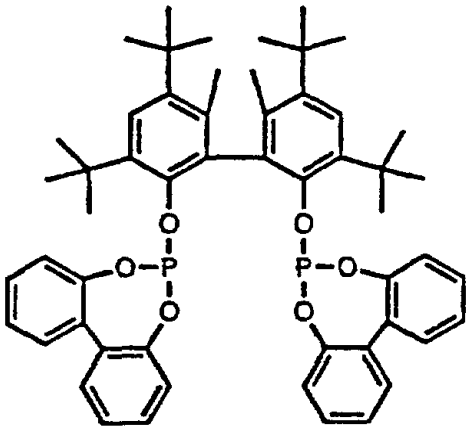
L



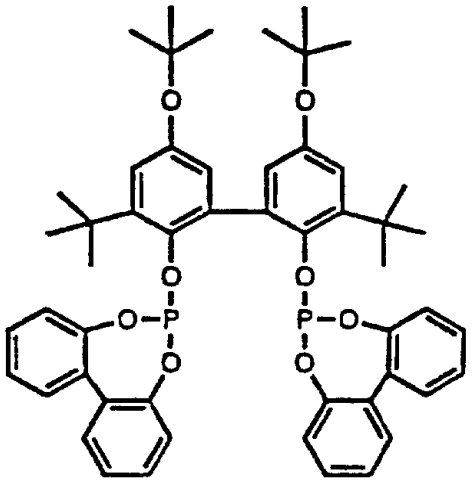
M



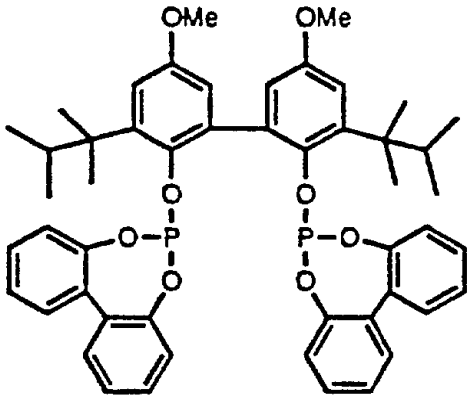
N



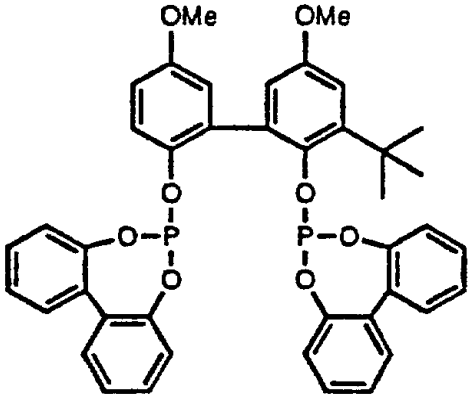
O



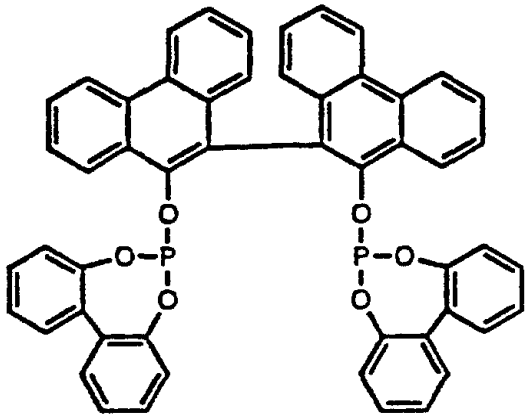
P



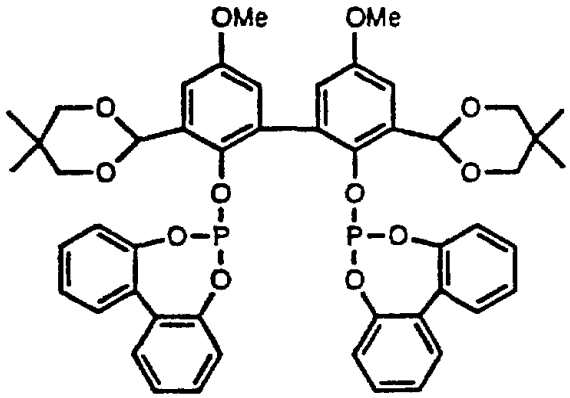
Q



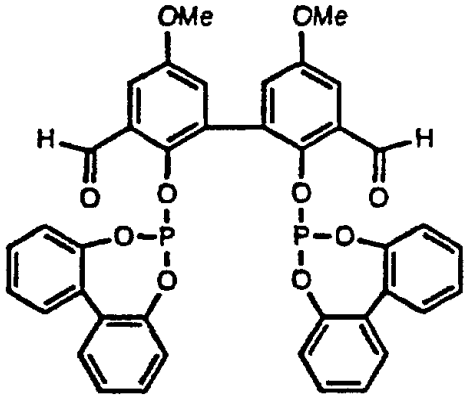
R



S

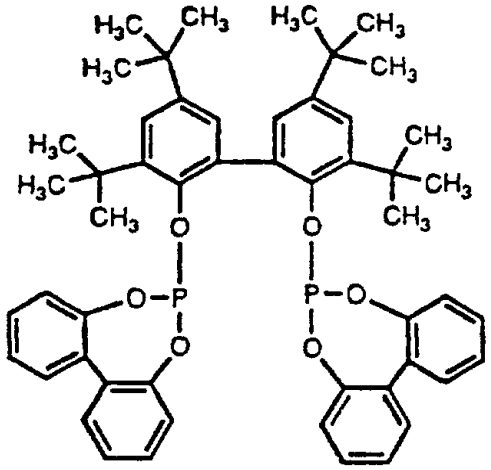


T

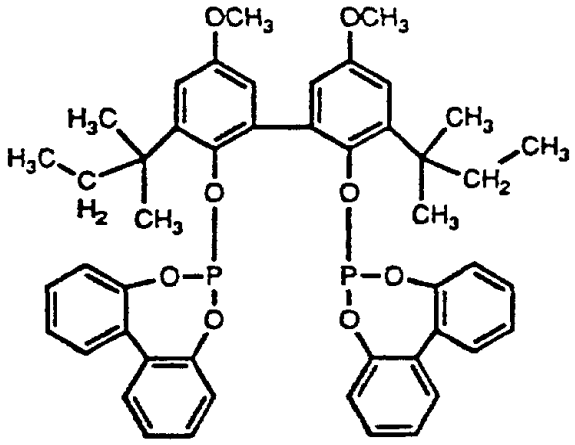


U

如上述结构式所示，配位体A带有叔丁基取代基、配位体B具有叔戊基取代基、配位体N带有叔丁基和甲基取代基、配位体Q带有叔己基取代基，及配位体T带有甲基取代基。这些烷基取代基用通用的特征图形表示。表示这些烷基取代基的另一种方式是指明它们的末端碳原子。因此配位体A和B也可如下表示：



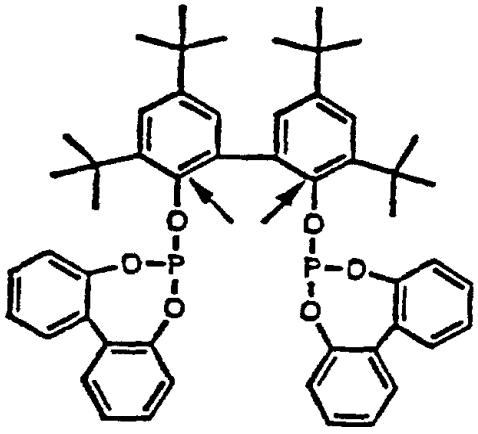
配位体A



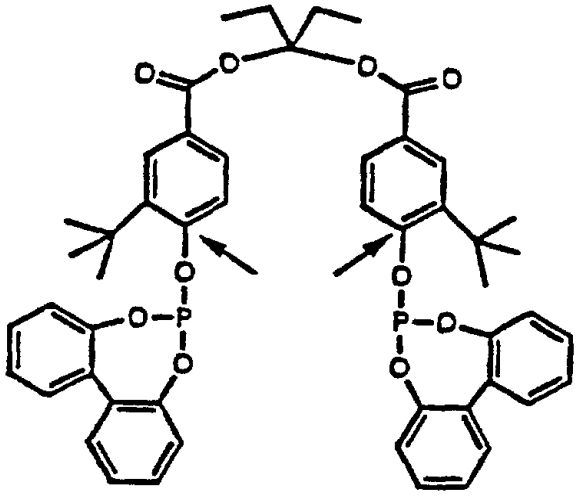
配位体B

在上述式（Ⅰ）中在X基团中的连结X基和Y基的化合价由X基中的碳原子提供。这类碳原子中的至少两个必须被不超过10个（优选不超过4个）原子互相分开。在上述式（Ⅱ）的情况下，带有连接

X基和Y基化合价的X基的碳原子被2个原子分开。用举例说明的方法，在实用配位体A的情况下，上述碳原子被2个原子分开并在下述配位体A的结构式中用箭头指出。做为对比，不实用的配位体K在具有相同化合价的之间存在11个碳原子。举例来说，配位体K中的上述碳原子在下述配位体K结构式中用箭头指出。另外，实用的配位体A、B和C在多价X基上带有支链烷基取代基，反之，不实用的配位体D、E、F、H、I和J在其类似多价态的基上没有此类取代。不实用的配位体L没有将两个或更多个非价基经磷连在氧键上的多价基[例如上述结构式（I）中的X基]。



配位体A



配位体K

在某些情况下，需要常规实验以确定在本发明方法的实际应用中使用具体配位体的最佳条件（比较下述实施例XXVII 和LV 和下述实施例XLIII 和LVI 的结果）。

在本发明中使用的配位体是已知的组合物。这些组合物及其制法已公开在例如美国专利4，769，498中。例如，在三乙胺存在下，两当量1，1′－联苯基－2，2′－二基氯代亚磷酸酯（“联苯酚氯亚磷酸酯”）与将插入双－亚磷酸酯桥键基的二醇，例如1，1′－联苯基－3，3′－二叔丁基－5，5′－二甲氧基－2，2′－二酚（“异－BHA二酚”）或1，1′－联苯基－3，3′，5，5′－四叔丁基－2，2′－二酚（“异－BHT二酚”）反应合成配位体A，B和C。类似地，一当量异－BHA氯亚磷酸酯和一当量联萘酚氯亚磷酸酯与异－BHA二酚反应可合成配位体G。三氯化磷与二醇，例如联苯酚、联萘酚或异－BHA二酚反应制得氯代亚磷酸酯络配位物（“氯亚磷酸酯”）。美国专利4，769，498粗略地公开了，并要求保护其在羰基化方法中使用该类配位体。

上述的多亚磷酸酯配位体在本发明中既用做铑络合催化剂的磷配位体，也是优选存在于本发明方法反应介质中的游离磷配位体。另外，尽管优选存在于本发明所给出的方法中的铑多－亚磷酸酯络合催化剂的磷配位体和过量的游离磷配位体通常是同一种多－亚磷酸酯配位体，但如果需要，不同的多－亚磷酸酯配位体以及两种或两种以上不同的多－亚磷酸酯配位体的混合物也可用于任何给出的方法的任一目的。

本发明中使用的铑金属－多－亚磷络合催化剂可用现有技术中的已知方法制备。例如：可制备成型的铑金属氢化－羰基多亚磷酸酯催化剂并可将其引入羰基化方法的反应混合物中。更优选地，该铑金属

－多亚磷酸酯络合催化剂可来自于金属催化剂前体，该前体可被引入反应介质中就地生成活性催化剂。例如，铑催化剂前体如二羰基乙酰丙酮铑，Rh_2O_3，$Rh_4(CO)_{12}$，$Rh_6(CO)_{16}$，$Rh(NO_3)_3$ 和类似化合物可与多亚磷酸酯配位体一起被引入反应混合物中就地生成活性催化剂。在本发明的一个优选实施方案中，采用二羰基乙酰丙酮铑做为铑前体，并在溶剂存在下与多亚磷酸酯反应生成铑－多亚磷酸酯络合催化前体，该前体与过量的游离多－亚磷酸酯配位体一起被引入反应器就地生成活化催化剂。无论如何，在下述条件下都将足以达到本发明的目的，即：在羰基化条件下一氧化碳、氢及多亚磷酸酯都是可与铑金属络合的配位体，以及在反应混合物中存在活性铑金属多亚磷酸酯催化剂。

更为详细地，在本发明方法中形成的催化剂前体混合物基本由可溶性铑金属－多－亚磷酸酯络合前体催化剂，有机溶剂及游离的多－亚磷酸酯配位体组成。这类前体混合物可通过形成铑金属起始原料，例如金属的氧化物、氢化物、羰基化物或盐（如硝酸盐）的溶液制得，该原料可以在或不在与本发明多－亚磷酸酯配位体配合的络合物中。可以采用任何适宜的金属铑原料，例如：二羰基乙酰丙酮铑、Rh_2O_3、$Rh_4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$、$Rh(NO_3)_3$ 和多－亚磷酸酯铑羰基氢化物。羰基和多－亚磷酸酯配位体，若尚未与起始的金属铑络合，则可在羰基化过程之前或期间与金属络合。例如，本发明优选的催化剂前体混合物基本由通过形成二羰基己酰丙酮铑、有机溶剂和本发明的多亚磷酸酯配位体的溶剂制得的可溶性铑羰基多－亚磷酸酯络合物前体催化剂、有机溶剂和游离多－亚磷酸酯配位体组成。多－亚磷酸酯易于在室温下取代乙酰丙酮铑络合物中二羰基配位体中

的一个，一氧化碳气体的挥发可以证明这一点。如果需要，加热可促进该取代反应。可同时溶解二羰基乙酰丙酮铑络合物前体和铑多－亚磷酸酯络合物前体的任何适宜的有机溶剂均可被采用。因此，铑络合催化剂前体、有机溶剂及多－亚磷酸酯的量以及它们存在于该催化剂前体混合物中的优选的具体表现显然可以相当于本发明羰基化方法中可使用的量。经验表明，当羰基化方法开始后，前体催化剂的乙酰丙酮化物配位体被不同的配位体如氢、一氧化碳或多－亚磷酸酯配位体取代，从而形成如前所述的活性铑络合催化剂。在羰基化条件下游离于前体催化剂的乙酰丙酮与产物醛一起从反应介质中移出，因此对羰基化方法没有任何不利影响。故而这类优选的铑络合催化前体混合物的使用提供了一种简单经济和有效的方法来处理铑前体金属和解决起动羰基化的问题。

因此，本发明方法中采用的铑金属－多亚磷酸酯络合催化剂基本上由与一氧化碳和多－亚磷酸酯配位体络合的金属铑组成，所述配位体以螯合和／或非螯合形式与铑键合（络合）。此外，本发明所用术语“基本由……组成”不排除其它组成，但主要是包括与金属络合的氢、一氧化碳和多－亚磷酸配位体。另外，该术语不排除其它可与金属络合的有机配位体和／或阴离子的可能性。其含量能使催化剂过度中毒或失活的物质是不希望的，因此催化剂最好不含有如与铑连接的卤素（如氯和类似物质）的污染物，尽管不是必须绝对做到这一点。活性铑－多－亚磷酸酯络合催化剂的氢和／或羰基配位体可作为与前体催化剂相连接的配位体存在，和／或作为就地生成的配位体存在，例如由于在本发明羰基化方法中使用了氢和一氧化碳气体。

本发明方法中采用的反应混合物中存在的络合催化剂的量只需是

足以提供催化羰基化反应所需的铑金属浓度的最小量。通常，对于大多数羰基化方法，计为游离金属的铑金属浓度为约10ppm～1000ppm（重量）范围内就足够了。另外，在本发明的铑催化羰基化方法中通常优选采用的计为游离金属的铑浓度（以反应混合物总重量计算）为100ppm～500ppm（重量）。

用于本发明方法的丁二烯原料是具有如下结构的共轭脂族烯烃：

$$CH_2=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=CH_2$$

该类丁二烯可以是直链或支链的，并可带有取代基（如：烷基、卤原子、氨基或硅烷基）。适宜的丁二烯类原料的例子是丁二烯、异戊二烯和二甲基丁烯。更优选的丁二烯原料是丁二烯自身（$CH_2=CH-CH=CH_2$）。

在本发明的一种实施方案中，V－单烯烃与丁二烯一起经上述铑／配位体络合催化剂羰基化。在这种情况下衍生于2－单烯烃的醛也与1，6－己二醛一起生成。已经发现丁二烯反应形成与铑的络合物的速度比V－单烯烃更快，同时也要求更有力的条件进行丁二烯自身的羰基化。另外，当本发明的方法在95℃和500psi 总压下实施时，V－单烯烃在丁二烯存在下被羰基化，但其速度大大低于按照现有技术预测所应有的速度。在乙烯压力下的丁二烯的羰基化以1.6 mol／l－hr 的速率生成丙醛，然而，根据现有技术推测，在该温度下乙烯的羰基化应快得无法测量。在该反应中（即与乙烯共同反应）丁二烯对己二醛的选择性不变。类似地，含50%丁二烯和50%1－己烯溶液的羰基化生成庚醛的速率为0．6 mol／l－hr，然而，根据现有技术，1－己烯在该条件下的羰基化速度应快得无法测量。同

样，对己二醛的选择性与没有Ⅴ－单烯烃存在时的选择性一样。

然而已经发现，当将２－己烯加至丁二烯羰基化反应混合物中时，２－己烯根本不发生反应而且反应的丁二烯只生成戊醛。在对比实验中，只有２－己烯时的羰基化速度为０．５mol／l－hr。上述发现证明丁二烯是催化剂抑制剂，但仅限于温和条件下。由于丁二烯倾向于与铑配位形成一个相对惰性的络合物，看起来Ⅴ－单烯烃不能发生反应，除非是在促进丁二烯反应的高ＣＯ分压下（如在２５０－５００psi 下）。对上面讨论的报导（ｃ）的公开内容而言，这些结果是出乎意料的，上述的报导（ｃ）是指Journal of Molecular Catalysis，１９８５，３１，３４５－３５３“铑－二膦络合物催化的丁二烯羰基化”。

本发明的羰基化方法优选在金属铑－多亚磷酸酯络合催化剂同有机溶剂存在下进行。任何不严重干扰将进行的羰基化方法的适宜溶剂均可被采用。这类溶剂包括那些在此以前的已知的金属铑催化羰基化方法中通常采用的溶剂。例如，适宜的溶剂包括公开在美国专利３，５２７，８０９和４，１４８，８３０中的那些溶剂。如果需要也可采用一种以上各种不同溶剂的混合物。通常，优选采用相应于需要制备的醛产物的醛和／或这类醛的高沸点的醛液体缩合付产物做为主要溶剂，例如，在羰基化过程中就地生成的醛的高沸点醛液体缩合副产物。尽管在连续法的起始阶段可采用任何适宜的溶剂，但通常主要溶剂最终将包括醛产物和高沸点醛液体缩合副产物，这是由这类连续法的特点决定的。如果需要也可予先制备这类醛缩合副产物。有关高沸点醛缩合副产物的制备方法在美国专利４，１４８，８３０和４，２４７，４８６中有更全面的描述。

在实施例中使用如下描述的条件：

四氢呋喃

甲苯

二甘醇二甲醚

“ＤＭＦ”（即Ｎ，Ｎ－二甲基甲酰胺）

“ＮＭＰ”（即Ｎ－甲基吡咯烷酮），和

叔丁醇

有利于在本发明的方法中获得改善的１，６－己二醛的选择性，而四氢噻吩砜、四甘醇二甲醚和“ＤＭＥＵ”（即：二甲基亚乙基脲）却无助于达到这一目的。

这些具体溶剂的性质如下：

优选的	介电常数（Ｅ）	沸点*（℃）
ＴＨＦ	７．６	６５°
甲苯	２．４	１１１°
叔丁醇	１０．９	８２°
有用的		
二甘醇二甲醚	７．３	１６２°
ＤＭＦ	３６．７	１５３°
ＮＭＰ	３７．７	８１°／１０mmHg
无用的		
四氢噻吩砜	４０．３	２８５°
四甘醇二甲醚	７．７	２７５°
ＤＭＥＵ	２５．０	１０８°／１７mmHg

* 除另有说明均在大气压下测定。

因此，优选溶剂的介电常数小于３０，大气压下沸点低于１５０℃，最优选的溶剂的介电常数小于１５，大气压下沸点低于１２０℃。通常情况下，本发明方法中使用的溶剂量占反应介质总重量的约５％～９５％（重量）或更多。

以连续法实施本发明的羰基化方法通常也是优选的。一般而言，连续羰基化方法在现有技术中是公知的，它包括：(a)烯烃原料与一氧化碳和氢气在液态均相反应混合物中羰基化，该混合物由溶剂、金属铑－多－亚磷酸酯催化剂和游离多亚磷酸酯配位体组成；(b)保持有利于原料烯烃羰基化的反应温度和压力；(c)当反应物烯烃原料、一氧化碳和氢用尽后向反应介质中加入补充量的上述反应物；(d)以任何所需的方法回收所需的醛羰基化产物。可以单通道方式实施该连续法，即将含有未反应的烯烃原料和气化醛产物的气态混合物从回收醛产物的液体反应混合物中分出，并将补充的烯烃原料、一氧化碳和氢经另一单通道供至液态反应介质中，未反应的烯烃原料不经过循环。然而，通常希望使用涉及液体和／或气体循环过程的连续法。这些循环过程的类型在现有技术中是已知的，并可包括从所需醛反应产物中分出金属铑－亚磷酸酯络合催化剂溶液的液体循环步骤，例如公开在美国专利４，１４８，８３０中的内容，或者气体循环步骤，例如公开在美国专利４，２４７，４８６中的内容，以及如果需要的话，包括气体和液体循环过程的联合过程。所述的美国专利４，１４８，８３０和４，２４７，４８６的公开内容在此引作本发明的参考文献。本发明最优选的羰基化方法包括连续液体催化剂循环过程。

在本发明方法结束（或期间）时，可从本发明方法中使用的反应混合物中回收所需的１，６－己二醛产品。例如，可采用公开在美国

专利4，148，830和4，247，486中的回收技术。例如，在连续的液体催化剂循环法中，从反应器中移出的液体反应混合物部分（含有链烷二醛产物、催化剂等）可被转至一个蒸馏／分离器中，在这里可经过一步或多步，于常压、减压或高压下将所需的醛产物经蒸馏从液体反应物溶液中分离出来，再经冷凝收集在产物接收器中，如果需要则进行进一步的纯化。然后可将含有液体反应混合物的剩余的非挥发性催化剂循环至反应器，如果需要，对任何挥发性物质，如未反应的烯烃，和从冷凝的链二醛产物中分离出的（如通过任何常规蒸馏方法）并溶解在液体反应物中的氢和一氧化碳也可进行同样的处理。通常希望使用分子量高于对应于羰基化方法中产物的1，6－己二醛的高沸点三聚醛付产物的分子量，从而在通过蒸馏从反应混合物中移出1，6－己二醛和／或高沸点醛缩合付产物的过程中避免可能的配位体损失，或至少将这一损失降至最少。另一种适宜的回收技术是溶剂萃取。通常优选在低压和低温下从含铑的反应混合物中分离所需的1，6－己二醛，从而避免可能发生的多亚磷酸酯配位体降解和1，6－己二醛产物的反应（如环化）。当还采用Ⅴ－单烯烃反应物时，该烯烃的醛衍生物也可按上述方法分离出来。

本发明的羰基化方法优选在有游离的多亚磷酸酯配位体，即不与所使用的金属铑络合催化剂中的金属铑络合的配位体存在的条件下进行。因此，该游离多－亚磷酸酯配位体可以是对应于如上讨论的所需多－亚磷酸酯配位体中的任何一种。但是，尽管优选采用与金属铑－多亚磷酸酯络合催化剂的多亚磷酸酯配位体相同的游离多亚磷酸酯配位体，但这类配位体在给定的方法中不必要是相同的，如果需要可以是不同的。尽管本发明的羰基化方法可在存在于反应介质中的所需游

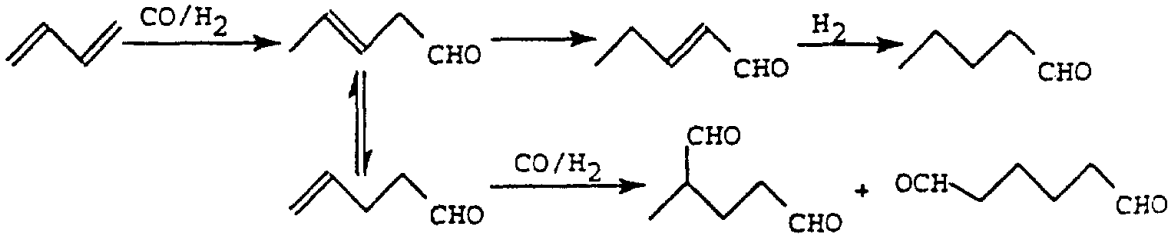
离多－亚磷酸酯配位体过量的情况下进行，如在每摩尔铑金属至少一摩尔游离多－亚磷酸酯配位体的情况下进行，但是并不绝对需要使用游离的多－亚磷酸酯配位体。因此，对于大多数用途而言，多－亚磷酸酯配位体的用量通常在约1～15mol／mol 存在于反应介质中的金属铑是合适的，优选的范围是约5～8mol 多亚磷酸酯配位体／mol 存在于反应介质中的金属铑。上述的多－亚磷酸酯的量是与存在的金属铑相结合（络合）的多－亚磷酸酯的量，和存在的游离（非络合）多－亚磷酸酯配位体的量的总和。如果需要，可在实施羰基化方法期间的任何时刻，以任何适宜的方式向羰基化方法中使用的反应混合物中加入补充的多－亚磷酸酯配位体，从而使反应混合物中的游离配位体含量保持在预定水平上。

影响本发明羰基化方法的反应条件包括反应温度（约50℃～150℃，优选75℃～110℃）、总压（约200～10000psig，优选500～10000psig）。给出方法中采用的反应温度当然要由具体的烯烃原料、使用的金属催化剂以及所需的效率决定。氢气分压为100～500psig（优选200～300psig），一氧化碳的分压为100～10000psig（优选200～700psig）。通常氢气与一氧化碳的摩尔比范围是约1：10～100：1或更高，更优选的氢气与一氧化碳的摩尔比为约1：1～10：1。

特别是当以连续液流循环方式进行本发明的方法时，由于在方法进行过程中亚磷酸酯配位体和1，6－己二醛的反应，会产生人们不期望的酸性副产物（例如，羟基烷基膦酸）。这些副产物的形成会不利地降低配位体的浓度。这些酸在反应混合物中常常不能溶解，而该不溶解性可导致人们不希望的凝胶状副产物沉淀，并且还能促进另外

的酸性副产物的自催化形成。本发明方法中使用的多亚磷酸酯配位体具有好的稳定性，能够防止上述酸的形成。但是，如果这种问题确实发生了，在将所需要的链烷二醛产物从物流中分出之前（或更优选地在分出之后），连续液体循环方法的液态反应流出物流可通过任何适宜的弱碱性阴离子交换树脂，如通过胺大孔树脂（例如Amberlyst® A－21，等）床和类似物，以便在人们不希望的酸性副产物引入羰基化反应器之前将其部分地或全部除去。如果需要，可以使用一个以上这样的碱性阴离子交换树脂床，例如使用一系列这样的床，并且如果需要或按照要求，任一个这样的床都可容易地除去或替换。另外，如果需要，可以周期性地从连续循环操作体系中除去部分或全部被酸污染的催化剂循环物流，并且这样除去的污染物流可按上述的相同方式处理，以便在羰基化方法中再次使用该含催化剂的液流之前除去酸性副产物或降低其含量。而且，如果需要，从本发明羰基化方法中除去这些酸性副产物的任何适宜的方法都可以在本发明中使用，例如，可以用弱碱（如碳酸氢钠）萃取上述的酸。

在本发明的方法中，整个羰基化反应通常分为两个步骤进行。在第一个步骤中，丁二烯被转化为不饱和醛（即3－戊烯醛）。在第二个步骤中，3－戊烯醛异构化为可被进一步羰基化从而变成1，6－己二醛的链烯醛。第一个步骤中生成的3－戊烯醛还可产生副反应，即异构化为α，β－戊烯醛。这些α，β－戊烯醛对进一步羰基化具有相当大的惰性，但却易于氢化产生不需要的戊醛。对于丁二烯自身羰基化的情形，这些反应可通过下列方程式说明：



通过3－戊烯醛与1，2－二醇、1，3－二醇或2，4－二醇的反应，优选地在缩醛化催化剂存在下，将3－戊烯醛转化为缩醛，可以有效地阻止3－戊烯醛形成Ⅴ，β－戊烯醛的不利异构化反应。在缩醛化反应中形成了副产物水，而水会与配位体发生不利的反应，因此优选将缩醛从水中分出。接着缩醛可容易地进一步羰基化得到所需产物1，6－己二醛的单缩醛，该单缩醛可通过使用酸催化剂水解容易地转变为1，6－链烷二醛。用于形成3－戊烯醛缩醛的适宜的二醇有乙二醇、2，3－丁二醇、2，3－二甲基－2，3－丁二醇（频哪醇）和2，4－戊二醇；适宜的缩醛化催化剂是酸性化合物，例如甲苯磺酸吡啶鎓、浓硫酸、Amberlyst® 树脂、磷酸等。并且发现水合氧化锆不是适宜的催化剂。

因此，在一个优选实施方案中，本发明提供制备1，6－己二醛的羰基化方法，该方法包括：

（A）在催化量的与上述式（Ⅰ）表示的多亚磷酸酯配位体络合的铑存在下，使丁二烯与氢气和一氧化碳反应得到3－戊烯醛（即丁二烯的不饱和单醛衍生物）；

（B）在大量的α，β－戊烯醛形成之前（例如，以3－戊烯醛的总量为基础计算，在10%wt、或优选在1%wt 的α，β－戊烯醛形成之前）将3－戊烯醛与铑催化剂相分离；

（C）优选在缩醛化催化剂存在下，使3－戊烯醛与1，2－二醇、1，3－二醇或2，4－二醇反应得到3－戊烯醛的缩醛和水；

（D）（该步骤可有可无）将3－戊烯醛的缩醛从水中分出；

（E）在催化量的与上述式（I）表示的多亚磷酸酯配位体络合的铑存在下，使3－戊烯醛的缩醛与氢气和一氧化碳反应得到1，6－己二醛的单缩醛；以及

（F）将单缩醛转化为1，6－己二醛。

通过减少α，β－戊烯醛（由3－戊烯醛异构化形成）和从该α，β－戊烯醛得到的链烷醇的形成，本发明的上述优选方案可进一步提高丁二烯对1，6－己二醛的转化率。采用该优选方案，对己二醛的转化率可达到约85％。

当本发明的方法分两步进行时（即首先在一组条件下制备3－戊烯醛，再在另一组条件下从3－戊烯醛或其缩醛制备1，6－己二醛），第一步优选地在75℃－110℃的温度和500psi－1000psi的总压下进行，第二步优选地在100℃－120℃的温度和700psi－10000psi的压力下进行。与上述式（I）表示的多亚磷酸酯配位体络合的铑在两步中都使用，两步中的其他条件也可以相同。

在适宜的二醇（见上述）存在下进行第一步羰基化反应，在进行羰基化反应的同时也进行缩醛化作用，从而直接得到1，6－己二醛的缩醛，这样也可以提高丁二烯对所需产物1，6－己二醛的选择性（例如，可获得约45％的选择性）。然后，缩醛可进一步进行上述步骤（D）和（E）所述的反应得到所需的1，6－己二醛。但是，在该种情况下，多亚磷酸酯配位体可在第一步中与缩醛化作用产生的

水发生不利的副反应。

本发明羰基化方法制备的1，6－己二醛产物在本领域中具有众所周知的广泛用途，例如，它们可用作已知方法制备醇（如1，6－己二醇）和酸（如己二酸）的原料。

配位体的制备

通过使1，1′－联苯基－3，3′－二叔丁基－5，5′－二叔丁氧基－2，2′－二酚与两当量的联苯酚氯亚磷酸酯反应制备配位体P。将8ml 甲苯溶剂、2ml 吡啶和0．80g 联苯酚氯亚磷酸酯（2．36mmol）装入100ml Schlenk 烧瓶中，置于氮气氛下，并在干冰／丙酮浴中冷却至－5℃。将8ml 甲苯溶剂和0．50g（1．14mmol）二酚装入另一个100ml Schlenk 烧瓶中，并置于氮气氛下。使用注射器将该溶液在10分钟内加到冰冷的氯亚磷酸酯溶液中。将反应物温热至室温，并搅拌16小时。然后在氮气氛下使反应液通过Schlenk 玻璃料过滤以除去盐酸吡啶镓。在旋转挥发器上浓缩该溶液得一黄色浆液，加入15ml 乙腈，沉淀出双亚磷酸酯配位体。该混合物在室温下再搅拌2小时，然后过滤。得到的固体用乙腈洗涤并在真空下干燥。

按照类似于上述的方法，从下列原料制得了下列配位体：

配位体	二醇	氯亚磷酸酯
A	1,1′-联苯基-3,3′,5,5′-四叔丁基-2,2′-二酚	1,1′联苯基-2,2′-二基氯亚磷酸酯（“联苯酚氯亚磷酸酯”）
B	1,1′-联苯基-3,3′-二叔戊基-5,5′-二甲氧基-2,2′-	联苯酚氯亚磷酸酯

	二酚	
C	1,1′-联苯基-3,3′-二叔丁基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
D	2,2′-联苯二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
E	2,2′-联苯二酚	二苯基氯亚磷酸酯
F	2,2′-联苯二酚	1,1′-联苯基-3,3′-二叔丁基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二基氯亚磷酸酯(“异-BHA氯亚磷酸酯”)
G	1,1′-联苯-3,3′-二叔丁基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	异-BHA 氯亚磷酸酯; 2,2′-联萘基氯亚磷酸酯
H	2,4-戊二醇	异-BHA 氯亚磷酸酯
I	1,4-丁二醇	异-BHA 氯亚磷酸酯
J	2,2-二甲基-1,3-丙二醇	异-BHA 氯亚磷酸酯
K	3,3-二(3-叔丁基-4-羟基苯甲酰基)戊二醇	联苯酚氯亚磷酸酯
L	1,1′-联苯基-3,3′-二叔丁基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	3-叔丁基-5-甲氧基苯基二氯亚磷酸酯
M	1,1′-联苯基-3,3′-二叔丁基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯

N	1,1′-联苯基-3,3′-二叔丁基-6,6′-二甲基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
O	1,1′-联苯基-3,3′,5,5′-四叔丁基-6,6′-二甲基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
P	1,1′-联苯基-3,3′-二叔丁基-5,5′-二叔丁氧基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
Q	1,1′-联苯基-3,3′-二叔己基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
R	1,1′-联苯基-3-叔丁基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
S	2,2′-联菲酚	联苯酚氯亚磷酸酯
T	1,1′-联苯基-3,3′-二[2-(1,3-二氧杂环己烷)]-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯
U	1,1′-联苯基-3,3′-二甲酰基-5,5′-二甲氧基-2,2′-二酚	联苯酚氯亚磷酸酯

下列实施例用来说明本发明，而不应看作是对本发明的限制。

在下面的实施例中，下面的缩写具有后面指定的意义：

速率	克－摩尔每升每小时
ml	毫升
ppm	百万分之一（重量）
%	重量百分数
g	克
acac	乙酰基丙酮酸酯
$CO:H_2$	CO 与H的摩尔比
合成气	CO 和H_2 的混合物
转化率	转化率，即丁二烯转化为醛的百分比
选择性	某一特定醛产物的重量除以所有醛产物的重量再乘以１００
配位体／铑（L／Rh）	配位体与铑的摩尔比
mol／l－hr	摩尔每升－小时
psig	磅每平方英寸的压力
丁二烯	$CH_2=CH-CH=CH_2$
异ＢＨＡ	丁基化羟基茴香醚

实施例Ⅰ

将由０．０１９g Rh(CO)(acac)（３００ppm Rh）、８５g 配位体Ａ（配位体Ａ与铑的比例为１４：１）、２．２g Ｎ－甲基吡咯烷

酮（作为气相色谱的内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100mL Parr 反应器中，在压力下使丁二烯以液体形式加入到上述反应器中。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2（“合成气”）加压至500psig。通过检测合成气的消耗速率来确定反应速率，发现反应速率为1．7mol／l－hr。反应两小时后，用气相色谱分析反应液以确定其组成。92%的丁二烯转化为各种产物，产物含有61%戊醛、1%戊烯醛、11%支链二醛和25%己二醛。

实施例II至XVII

下面表I总结了使用配位体A／铑催化剂进行丁二烯羰基化的其他羰基化反应。所有反应都是按照上面实施例1使用的一般方法在四氢呋喃溶剂中进行的。除三个实施例（在表I中以** 表示）外，在其他所有的实施例中，对己二醛的选择性都高于上述现有技术方法中所获得的己二醛选择性。

表 I

实施例	Rh (ppm)	配位体/铑	温度 (℃)	总压 (psig)	$CO-H_2$	速率	转化率	选择性 戊烯醛	己二醛
II	150	12	95°	500	1	0.6	82%	71%	16%
III	600	14	95°	500	1	2.8	90%	--	16%
IV**	300	1	95°	500	1	0.2	77%	85%	6%
V	300	4	95°	500	1	2.2	97%	68%	19%
VI	300	40	95°	500	1	*	79%	60%	13%
VII**	300	14	50°	500	1	0.5	99%	96%	0%
VIII	300	14	75°	500	1	1.0	99%	4%	26%
IX	300	14	120°	500	1	*	95%	1%	17%
X**	300	14	95°	100	1	*	<5%	0%	0%
XI	300	14	95°	1000	1	6.3	90%	43%	24%
XII	300	14	95°	500	1.9	1.1	99%	34%	21%

表 I（续）

实施例	Rh (ppm)	配位体／铑	温度 (℃)	总压 (psig)	$CO-H_2$	速率	转化率	选择性 戊烯醛	选择性 己二醛
XIII	300	14	95°	500	4	0.9	90%	84%	10%
XIV	300	14	95°	500	0.5	1.3	98%	0%	19%
XV	300	14	95°	700	1.8	4.8	99%	21%	25%
XVI	300	14	95°	900	4	2.7	95%	43%	25%
XVII	300	14	110°	900	4	3.0	99%	10%	30%

* 未测定

** 与上述现有技术（对比实施例）相比对己二醛的选择性没有改进。

实施例XVIII 至XXV

下列表II给出了使用下述的羰基化条件在溶剂中的反应结果。羰基化条件：300ppm Rh，配位体A与Rh 的比例为14，95℃的反应温度，500psi 的总压，1：1 CO：H_2 和2小时反应时间。

表II

实施例	溶剂	转化率*	选择性 戊烯醛	己二醛
XVIII	甲苯	98%	7%	23%
XIX	二甘醇二甲醚	97%	36%	12%
XX	DMF	99%	3%	15%
XXI**	环丁砜	42%	80%	2%
XXII**	四甘醇四甲醚	91%	80%	4%
XXIII**	DMEU	67%	86%	2%
XXIV	NMP	95%	28%	11%
XXV	叔丁醇	98%	1%	26%

* 丁二烯对单或二醛的转化率

** 对比实施例。己二醛选择性比上述现有技术的为低。

下面的实施例XXVI 至XXIX 说明了使用各种配位体的丁二烯羰基化方法。

实施例XXVI

使用配位体B／铑催化剂使丁二烯羰基化

将0.0122g $Rh(CO)_2(acac)$（200ppm Rh）、0.47g配位体B（配位体与铑的比例为12：1）和15ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（2

ml）以液体形式也加到上述反应器中。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。通过检测合成气（CO和H_2）的消耗速率来确定反应速率，发现反应速率为0．4mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应液确定产物的组成。丁二烯的转化率为95%，产物的组成为7%戊醛、82%戊烯醛、1%支链二醛和10%己二醛。

实施例XXVII（对比例）

使用配位体C／铑催化剂使丁二烯羰基化

将由0.012g $Rh(CO)_2$ (acac)（200ppm Rh）、0.47g配位体C（配位体C与铑的比例为14：1）和15ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（2ml）以液体形式也加入上述反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。通过检测合成气的消耗速率来确定反应速率，发现反应速率为1．2mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应液确定产物组成。丁二烯的转化率为68%，产物含有8%戊醛、72%戊烯醛、1%支链二醛和5%己二醛。在下面实施例LV的条件下配位体C给出较好的转化率。

实施例XXVIII（对比例）

使用（异BHA－P）（联萘基－P）（异BHA二酚）

[配位体G]／铑催化剂使丁二烯羰基化

将由0．019g $Rh(CO)_2$ (acac)（300ppm Rh）、0.88g配位体G（配位体G与铑的比例为11：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到1000ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入上述反应器中。反应物加热至95℃，并

用1：1 CO：H_2 加压至500psig。只有少量的合成气被溶液吸收。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成，丁二烯的转化率为33%，产物含有4%戊醛和75%戊烯醛。分析中没有发现二醛。

实施例XXIX

用（异BHA－P）$_2$－1，4－丁二醇［配位体I］／铑催化剂使丁二烯羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.88g配位体I（配位体I与铑的比例为13：1）、2.5g NMP（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到上述反应器中。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。只有少量的合成气被溶液吸收。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成，丁二烯的转化率小于5%，产物仅由戊烯醛组成，分析中没有发现二醛。

下面的实施例XXX 至XXXIII 说明了使用各种二醇形成缩醛的方法。所有的反应中都使用300ppm Rh，并且配位体A：铑＝14。

实施例XXX

在THF／乙二醇中的丁二烯羰基化

在12.5ml THF、12.5ml 乙二醇（7mol 二醇／mol丁二烯）中制备的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热至110℃，并用4：1 CO：H_2 加压至850psi。通过检测吸收的合成气确定反应速率，将合成气（1：1 CO：H_2）周期性地

加到反应器中，从而维持压力恒定在８５０psi。发现开始时的反应速率为４．５mol／l－hr。反应２小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。产物含有３２％Ｃ５缩醛、１５％支链Ｃ６二醛的二缩醛和４９％己二醛缩醛。

实施例XXXI

在ＴＨＦ／１，３－丙二醇中的丁二烯羰基化

在１３ml ＴＨＦ、１２ml １，３－丙二醇（５mol 二醇／mol 丁二烯）中制备的催化剂溶液加到１００ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（３ml）以液态也加入该反应器中。混合物加热至１１０℃，并用４：１ ＣＯ：H_2 加压至９００psi。通过检测吸收的合成气确定反应速率。将合成气（１：１ ＣＯ：H_2）周期性地加到反应器中，从而维持压力恒定在９００psi。发现开始时的反应速率为８．３mol／l－hr。反应２小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。产物含有３９％缩醛、９％支链Ｃ６二醛的二缩醛和３６％己二醛缩醛。

实施例XXXII（对比例）

在ＴＨＦ／１，４－丁二醇中的丁二烯羰基化

在１８ml １，４－丁二醇（２mol 二醇／mol 丁二烯）中制备的催化剂溶液加到１００ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（３ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热至９５℃，并用１：１ ＣＯ：H_2 加压至５００psi。通过检测吸收的合成气确定反应速率。发现开始时的反应速率为３．０mol／l－hr。反应２小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。产物含有７６％戊醛、１３％支链Ｃ６醛的和１１％戊醛缩醛。

实施例XXXIII

在THF／2，3－丁二醇中的丁二烯羰基化

在13ml THF、12ml 2，3－丁二醇（4mol 二醇／mol 丁二烯）中制备的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器中。混合物加热至110℃，并用4：1 CO：H_2 加压至800psi。通过检测吸收的合成气确定反应速率。将合成气（1：1 CO：H_2）周期性地加到反应器，从而维持压力恒定在900psi。发现开始时的反应速率为5．0mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。产物的约47%是醛，其中61%是戊醛、6%是支链二醛，以及13%是己二醛。产物的约53%是缩醛、其中62%是戊醛缩醛，32%己二醛缩醛。

下列实施例XXXIV 至XXXVI 说明了在较低二醇／丁二烯比例下使用缩醛化催化剂提高缩醛产率的方法。这些实施例中所用的反应条件是300ppm 铑和14：1的配位体A：铑。

实施例XXXIV

在THF／乙二醇、甲苯磺酸吡啶鎓中丁二烯的羰基化

在22ml THF、4ml 乙二醇（2mol 二醇／mol 丁二烯）中制备含有8．2mg 甲苯磺酸吡啶鎓（1mol／mol 铑）的催化剂溶液，将该溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器中。混合物加热至110℃，用4：1 CO：H_2 加压至900psi。通过检测吸收的合成气确定反应速率。将合成气（1：1 CO：H_2）周期性地加到反应器从而维持压力

恒定为900psi。发现开始时反应速率为4．8mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。产物由35%C5缩醛、13%支链C6二醛的二缩醛、36%已二醛缩醛和17%二醛单缩醛组成。

实施例XXXV

在THF／2，3－丁二醇、甲苯磺酸吡啶鎓中的丁二烯羰基化

在13ml THF、12ml 2，3－丁二醇（4mol 二醇／mol 丁二烯）中制备含有8．4mg 甲苯磺酸吡啶鎓（1mol／mol 铑）的催化剂溶液，将该溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psi。通过检测吸收的合成气来确定反应速率，发现反应速率为2．5mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。所有的羰基产物都转化为缩醛、其含有33%C5醛缩醛、8%支链C6二醛的二缩醛和57%已二醛缩醛。

实施例XXXVI

在THF／2，3－丁二醇、甲苯磺酸吡啶鎓中的丁二烯羰基化

在19ml THF、6ml 2，3－丁二醇（2mol 二醇／mol 丁二烯）中制备含有8．2mg 甲苯磺酸吡啶鎓（1mol／mol 铑）的催化剂溶液，将该溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热至110℃，并用4：1 CO：H_2 加压至900psi。通过检测吸收的合成气来确

定反应速率。将合成气（1：1 CO：H_2）周期性地加入反应器从而维持压力恒定为900psi。发现开始时的反应速率为8．1mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。所有的羰基产物都已转化为缩醛、其包括35%C5醛缩醛、14%支链C6二醛的二缩醛和47%己二醛缩醛。

实施例XXXVII

该实施例说明在有利于形成3－戊烯醛中间体条件（即CO分压较高）下的丁二烯羰基化、3－戊烯醛的移出、3－戊烯醛缩醛的形成以及缩醛的进一步羰基化得到己二醛单缩醛。

（A）将由0．016g $Rh(CO)_2$(acac) 和2．089g 配位体A（配位体A与铑的比例为3．6）和160ml 四甘醇四甲醚溶剂组成的催化剂溶液加到300ml Parr 高压釜中，在压力下将丁二烯（35ml）以液体形式也加入该高压釜。反应物加热至95℃，并用4：1 CO：H_2 加压至900psi。用1：1合成气周期性地再加压至900psi 以补偿被溶液吸收的那部分合成气。2．5小时后，将反应器冷却，再加入35ml 丁二烯，并重复刚才的反应。为了提供足够的待蒸馏物质，总共有三次35－ml 丁二烯进料参加了反应。用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。羰基化产物包括53%戊烯醛、27%戊醛和12%己二醛。

（B）通过25－塔板Oldershaw 蒸馏塔在260mmHg 压力下蒸馏产物混合物。在釜温225℃收集最佳馏分，其由含77%戊烯醛的溶液组成。

（C）向园底烧瓶中加入5．2g 上述步骤（B）制得的溶液（约0．06mol 戊烯醛）、4．99g 2，3－丁二醇（1mol／

mol 戊烯醛）、75ml 苯和1.53g 甲苯磺酸吡啶镒。该混合物在25℃下搅拌16小时，再在60℃下加热1小时，从而完成反应。混合物中还剩下少量的未反应丁二醇，加入0.2g 戊烯醛溶液，混合物在60℃再搅拌1小时，直至气相色谱不能检测出溶液中的丁二醇。

（D）向100ml Parr 反应器中加入0.019g $Rh(CO)_2$ acac、0.88g 配位体A（配位体A与铑的比例为14：1）、15ml 苯和10ml 上面步骤（C）制备的戊烯醛缩醛溶液。该混合物加热至85℃，并用合成气（1：1 $CO:H_2$）加压至500psig 周期性地加入合成气以维持反应器中的压力恒定为500psig。4小时后，用气相色谱分析反应混合物。有80%的戊烯醛缩醛转化为二醛单缩醛，N：I为3.5，相当于79%的己二醛单缩醛。

（E）用酸性催化剂水解可将上述步骤（D）的己二醛单缩醛产物方便地转化为己二醛。

实施例XXXVIII

该实施例说明使用Rh／配位体A催化剂的异戊二烯的羰基化。将由0.019g $Rh(CO)_2$ (acac)（300ppm Rh）、0.89g配位体A（配位体与铑之比为14：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将异戊二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器中。反应物加热至95℃，并用1：1 $CO:H_2$ 加压至500psi。通过检测合成气的消耗速率来确定反应速率，测得反应速率为1.7mol／l－hr。周期性地加入合成气以维持压力恒定为500psi。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。异戊二烯的转化率为89%，产物包括20%2－

甲基－4－戊烯醛、27%4－甲基－4－戊烯醛、9%支链的甲基己二醛和33%2－甲基－1，6－己二醛。

下列对比实施例XXXIX 和XL 说明，在上述实施例Ⅰ条件下使用Rh／三苯基膦或Rh／双（二苯基膦基）丙烷化合物进行的丁二烯羰基化仅得到了C5醛而没有得到己二醛。

实施例XXXIX（对比例）

用三苯基膦／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.29g三苯基膦配位体（配位体与铑之比为15：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃并用1：1 CO：H_2 加压至500psi。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率约为30%，产物仅由C5醛组成，没有发现己二醛存在。

实施例XL（对比例）

用双（二苯基膦基）丙烷基／铑催化剂

进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.24g双（二苯基膦基）丙烷配位体（配位体与铑之比为8：1）和25ml四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式加入。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psi。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为50%，产物仅由C5醛组成，没有发现二醛存在。

实施例XLI

在ＴＨＦ／甲醇中的丁二烯羰基化

该实施例说明，在甲醇存在下的丁二烯烯基化比在１，２－、１，３－或２，４－二醇存在下的丁二烯羰基化得到较少的缩醛。反应在３００ppm Rh、配位体Ａ／铑＝１４的条件下进行。将在１５ml ＴＨＦ、１０．８ml 乙二醇（７mol 二醇／mol 丁二烯）中制备的催化剂溶液加到１００ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（３ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热至９５℃，并用１：１ ＣＯ：H_2 加压至５００psi。通过检测吸收的合成气来确定反应速率。周期性地将合成气（１：１ ＣＯ：H_2）加到反应器中，从而维持压力恒定在５００psi。测得开始时的反应速率为４．５mol／l－hr。反应２小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。丁二烯的转化率为９２％。产物由６３％Ｃ５醛和３７％Ｃ５醛缩醛组成，没有二醛或二醛缩醛形成。

下面的实施例XLII 至XLVI 说明，用不属于上述式（Ⅰ）范围的几个Rh／双亚磷酸酯化合物进行丁二烯羰基化时丁二烯的转化度较低，并且没有二醛生成。除了配位体外，所使用的反应条件类似于上述实施例Ⅰ使用的反应条件。

实施例XLIII（对比例）

使用（异ＢＨＡ－Ｐ）（联萘基－Ｐ）（异ＢＨＡ－二酚）／铑催化剂（配位体Ｇ）进行丁二烯的羰基化

将由０．０１９g $Rh(CO)_2(acac)$（３００ppm Rh）、０．８９g 配位体Ｇ（配位体Ｇ与铑的比例为１０－１５：１）、２．１９g Ｎ－甲基吡咯烷酮（作为内标）和２５ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加

到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psi。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为33%。产物由4%戊醛和96%戊烯醛组成，没有发现二醛存在。在下列实施例LVI的条件下配位体G给出了较好的转化率。

实施例XLIV（对比例）

使用（异BHA－P）$_2$（1，4－丁二醇）／铑催化剂（配位体I）进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.88g配位体I（配位体I与铑之比为10－15：1）、2.52g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率小于5%。

实施例XLV（对比例）

使用（异BHA－P）$_2$（2，2－二甲基－1，3－丙二醇）／铑催化剂（配位体J）进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.88g配位体J（配位体J与铑之比为10－15：1）、2.19g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加

压至500psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为33%。产物由8%戊醛和92%戊烯醛组成，没有发现二醛存在。

实施例XLVI（对比例）

使用（联苯酚－P）$_2$（HO－(C_6H_3－tB7)－O_2C－$C(C_2H_5)_2$－CO_2－(C_6H_3－叔丁基)－OH）／铑催化剂（配位体K）进行丁二烯的羰基化

将由0.0198g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.88g配位体K（配位体K与铑之比为10－15：1）、2.40g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为71%。产物由6%戊醛和94%戊烯醛组成，没有发现二醛存在。

实施例XLVII（对比例）

用配位体L／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.0198g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.86g配位体L（配位体L与铑之比为22：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率小于5%。

上述几个实施例的结果列在表Ⅲ中。

表Ⅲ

实施例	配位体	丁二烯转化率	速率	戊醛	己二醛
I	A	92%	1.7	61%	26%
XXVI	B	95%	0.4	7%	10%
XXVII*	C	68%	1.2	8%	5%
XLIII*	G	33%		4%	0%
XLIV*	I	<5%			
XLVI*	K	<5%			
XLV*	J	33%		8%	0%

* 对比实施例（注意：配位体C在下列实施例LV 的条件下给出较好的转化率；配位体G在下列实施例LVI 的条件下给出较好的转化率）。

在上述实施例Ⅰ的条件下，即使在１００℃和１０００psi 合成气条件下三苯基亚磷酸酯和配位体L也完全没有活性。在类似条件下，非碱性膦$P(CH_2\ CH_2\ CN)_3$ 产生大部分是支链二醛（即４－甲基戊二醛）的产物。

实施例XLVIII

3－戊烯醛的２，４－戊二醇缩醛的合成和羰基化

Ａ．　向园底烧瓶中加入６．６g 按实施例XXXVII 制备的３－戊烯醛溶液（约０．０８mol 戊烯醛）、１０．０３g ２，４－戊二醇（１mol／mol 戊烯醛）、１００ml 甲苯和３．１６g 甲苯磺酸吡啶鎓。混合物在２５℃下搅拌１６小时，然后在７０℃加热２小时，从而完成反应。溶液用三份１００ml 水萃取以除去未反应的二醇，

然后通过回流和用Dean－Stark 分水器收集水进行干燥。产物的组成为８．６%戊醛缩醛、６３．０%戊烯醛缩醛以及２８．４%重产物，该重产物由２，４－戊二醇对戊烯醛缩醛双键的Michael 加成得到。

Ｂ．　向１００ml Parr 反应器中加入０.019g $Rh(CO)_2$ acac、０．４９g 配位体Ａ（配位体Ａ与铑之比为８：１）、１２ml 甲苯和１３ml 上面步骤Ａ制备的３－戊烯醛缩醛溶液。混合物加热至１１０℃，并用１：１ $CO:H_2$ 加压至５００psig。周期性地加入合成气以维持压力恒定为５００psig。３小时后，用气相色谱分析反应混合物。８４%的戊烯醛缩醛已转化为二醛单缩醛，其含有１５．９%支链二醛缩醛和８４．５%己二醛单缩醛。

实施例XLIX

３－戊烯醛的频哪醇缩醛的合成和羰基化

Ａ．　向园底烧瓶中加入１５．４g 按上述实施例XXXVII 制备的戊烯醛溶液（约０．１８mol 戊烯醛）、２１.７g 频哪醇（１mol／mol 戊烯醛）、９５ml 甲苯和１２．７８g 甲苯磺酸吡啶鎓。烧瓶装上回流冷凝器和用于除去水的Dean－Stark 分水器。将混合物加热回流１小时。气相色谱分析显示戊烯醛已完全转化。溶液用三份１００ml 水萃取以除去所有未反应的二醇，然后通过３０分钟回流和用Dean－Stark 分水器收集水进行干燥。产物组成为８．２%戊醛缩醛、７３．４%戊烯醛缩醛和１８．５%重产物，该重产物由频哪醇对戊烯醛缩醛双键的Michael 加成得到。

Ｂ．　向１００ml Parr 反应器中加入０.019g $Rh(CO)_2$ acac、０．４９g 配位体Ａ（配位体Ａ与铑之比为８：１）、１２ml 甲苯和１０ml ３－戊烯醛缩醛溶液。混合物加热至１１０℃，并用１：

2 CO：H_2 加压至500psig。周期性地加入合成气以维持压力恒定为500psig。2小时后用气相色谱分析反应混合物。戊烯醛缩醛已100%地转化为二醛单缩醛，其含有14.9%支链二醛单缩醛和81.3%己二醛单缩醛。

实施例L（对比例）

从理论上说，水和亚磷酸对本发明方法的副作用可通过使用添加剂予以克服。该理论用上述实施例I给出的反应条件证实。将原甲酸三乙酯和分子筛加到反应混合物中用来吸收缩醛合成中产生的水。将氧化环己烯和环脂族环氧化物加到反应混合物中，以便在亚磷酸催化配位体A降解之前将亚磷酸除去。在所有情况下，当使用这些添加剂中的一种时，就没有缩醛形成，主要反应产物是戊醛。通过上述实施例XXXVII 说明的本发明的优选实施方案成功地避免了水和亚磷酸的副作用。

实施例LI （对比例）

A． 向上述实施例I中使用的反应混合物引入几种添加剂（例如，烯烃异构化催化剂，如$PdCl_2$，其可以促进3－戊烯醛向4－戊烯醛的异构化，从而增加转化为己二醛的第二个羰基化反应机会），试图提高1，6－己二醛的选择性。但没有产生效果。

B． 此外，向上述实施例I的反应混合物加入（通常与铑成1：1的比例）“共生金属”（钴和钌），得到的产物大部分是戊醛。单独的和用配位体A改性的$Ru_2(CO)_{12}$在95℃和500psig 合成气下不能使丁二烯羰基化。

C． 由于在丁二烯向己二腈转化的镍催化氢氰化作用中，Lewis 酸显示出能够提高链状二腈的选择性，因此，也向实施例I所

用的反应混合物中加入Lewis 酸（三苯基硼和氯化铝）。但是，即使比铑过量得多的Lewis 酸对选择性也不产生作用。添加阴离子助催化剂（即乙酸四丁基铵）可得到低于正常情况下的反应速率，在2小时反应时间内，产物大部分是戊烯醛，当然也产生了少量的己二醛。

下列实施例LII 和LIII 说明了按照本发明的方法使丁二烯和单烯烃共同羰基化。

实施例LII

丁二烯／乙烯羰基化

将由0．019g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.88g配位体A（配位体A与铑之比为14：1）、2．6g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100 ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物由乙烯加压至1000psig，加热至95℃，然后再用1：1 $CO:H_2$ 加压至总压为6000psi。通过用气相色谱检测丙醛和丁二烯的羰基化产物的形成来确定乙烯和丁二烯的反应速率。反应10分钟后，发现乙烯的反应速率为2．9mol／l－hr；1小时后，乙烯羰基化的速率降至1．6mol／l－hr。丁二烯羰基化反应的速率为0．7mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为99%。羰基产物由2．6g 戊醛、0．1g 戊烯醛、0．3g 支链二醛、0．8g 己二醛和2．9g 丙醛组成。

实施例LIII

丁二烯／1－己烯的羰基化

将由0．019g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.99g

配位体A（配位体A与铑之比为14：1）、2．2g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）、2ml 1－己烯和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物用1：1 CO：H_2 加压至500 psi。通过用气相色谱检测1－己烯的转化率和丁二烯的反应速率。反应20分钟后，发现1－己烯的转化率已达84%，相当于1.39 mol／l－hr 的反应速率。丁二烯羰基化的速率为1．0mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为96%。羰基产物由0．7g 戊醛、0．1g 戊烯醛、0.1g 支链二醛、0．2g 己二醛和1．8g 庚醛组成。

实施例LIV

丁二烯羰基化形成戊烯醛，采用较大投料量的丁二烯

该实施例表明，当开始投以较大量的丁二烯合成戊烯醛时，与上述实施例XXXVII（其中丁二烯的投料量分为三份，每份35ml）相比，转化为戊烯醛的效果更好。

将由0．136g $Rh(CO)_2(acac)$ 3．00g 配位体A（配位体A与铑之摩尔比为3．6：1）和150ml 四氢呋喃溶剂组成的催化剂溶液加到300ml Parr 高压釜中，压力下将丁二烯（100ml）以液体形式也加入该高压釜。反应物加热至95℃，并用4：1 CO：H_2 加压至800psi。反应物用1：1 CO：H_2 周期性地加压至900psi 以补充被溶液吸收的合成气。4小时后，用气相色谱分析混合物以确定产物组成。羰基化产物包括80%戊烯醛、11%戊醛和4%己二醛。

实施例LV

在ＴＨＦ／乙二醇中丁二烯的羰基化

将在１３ml ＴＨＦ、１２ml 乙二醇（７mol 二醇／mol 丁二烯）中制备的由０．０１９g $Rh(CO)_2(acac)$和０．８８g 配位体Ｃ（配位体Ｃ／铑之比为１４：１）组成的催化剂溶液加到１００ml Parr反应器中，在压力下将丁二烯（３ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热至１１０℃，并用４：１ ＣＯ：H_2 加压至９００psi。反应２小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。丁二烯的转化率为９８％。产物组成为５１％Ｃ５醛缩醛、１１％支链Ｃ６二醛的二缩醛和３７％己二醛缩醛。

实施例LVI

以Rh／（异ＢＨＡ－Ｐ）（联萘基－Ｐ）（异ＢＨＡ二酚）［配位体Ｇ］为催化剂、在ＴＨＦ／乙二醇中的丁二烯羰基化

将在１３ml ＴＨＦ、１２ml 乙二醇（７mol 二醇／mol 丁二烯）中制备的由０．０１９g $Rh(CO)_2(acac)$和０．８８g 配位体Ｇ（10－１５mol 配位体／mol Rh）组成的催化剂溶液加到１００ml Parr反应器中，在压力下将丁二烯（３ml）以液体形式也加入该反应器。混合物加热１１０℃，并用４：１ ＣＯ：H_2 加压至９００psi。反应２小时后，用气相色谱分析反应混合物以确定产物组成。丁二烯的转化率为７４％。产物组成为４８％Ｃ５醛缩醛、２３％支链Ｃ６二醛的二缩醛和２８％己二醛缩醛。

下列实施例LVII 至LXII 说明使用上述式（Ⅰ）范围外的配位体通常得到较差的结果（即低的丁二烯转化率和／或低的己二醛选择

性）。

实施例LVII（对比例）

使用配位体D／铑催化剂的丁二烯羰基化

将由0.0195g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.36g配位体D（配位体A与铑之比为8：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至96℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。在这些条件下没有观察到丁二烯的羰基化。

实施例LVIII（对比例）

使用配位体E／铑催化剂的丁二烯羰基化

将由0.0195g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.50g配位体E（配位体E与铑之比为8：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。在这些条件下没有观察到丁二烯的羰基化。

实施例LIX（对比例）

使用配位体F／铑催化剂的丁二烯羰基化

将由0.0195g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm）、0.42g配位体F（配位体F与铑之比为6：1）、2.32g N－甲基吡咯烷酮（做为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100 ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500

psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为65%。产物仅由戊烯醛组成。

实施例LX（对比例）

使用配位体F／铑催化剂的丁二烯羰基化

将由0.0195g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm）、0.42g配位体F（配位体F与铑之比为6：1）、2.32g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100 ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至110℃，并用1：1 $CO:H_2$ 加压至1000psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为65%。产物由53%戊醛、14%戊烯醛、29%支链二醛和仅仅4%己二醛组成。

实施例LXI（对比例）

使用配位体H／铑催化剂的丁二烯羰基化

将由0.0195g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.13g配位体H（配位体H与铑之比为2：1）、2.35g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100 ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加入该反应器。反应物加热至95℃，并用1：1 $CO:H_2$ 加压至500 psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为63%。产物由6%戊醛和94%戊烯醛组成。

实施例LXII（对比例）

使用配位体H／铑催化剂的丁二烯羰基化

将由0.0195g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.13g

配位体H（配位体H与铑之比为2：1）、2.35g N－甲基吡咯烷酮（作为内标）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100 ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至110℃，并用1：1 CO：H_2 加压至1000psig。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为100%。产物由38%戊醛、15%2－甲基丁醛、39%支链二醛和7%己二醛组成。

实施例LXIII

使用配位体A／铑催化剂的二甲基丁二烯的羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2$(acac)（300ppm Rh）、0.49g配位体A（配位体A与铑之比为8：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至110℃，并用1：1 CO：H_2 加压至1000psig。反应4小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。（由于二甲基丁二烯峰与溶剂峰重合，不能确定二甲基丁二烯的转化率。）产物组成为22%3，4－二甲基－4－戊烯－1－醛、5%3，4－二甲基戊醛、43%3，4－二甲基－2－戊烯－1－醛和28%3，4－二甲基－1，6－己二醛。

实施例LXIV（对比例）

使用配位体A／铑催化剂进行1，3戊二烯（戊间二烯）的羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2$(acac)（300ppm Rh）、0.49g配位体A（配位体A与铑之比为8：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，将戊间二烯（3ml）以液

体形式也加到该反应器中。反应物加热至１００℃，并用１：１ CO：H_2 加压至１０００psig。反应２小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。戊间二烯的转化率为９８%。产物由１４%２－甲基戊醛、２０%己醛、３５%己烯醛、２２%支链二醛和８%１，７－庚二醛组成。

实施例LXV

使用配位体M／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由０．０１９g $Rh(CO)_2(acac)$（３００ppm Rh）、０.１１g配位体M（配位体M与铑之比为２：１）和２５ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到１００ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至１１５℃，并用１：１ CO：H_2 加压至１０００psig。测得反应速率为２．５mol／l－hr。反应２小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。产物由68%戊醛、７%支链二醛和２１%己二醛组成。

实施例LXVI

使用配位体N／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由０．０１９g $Rh(CO)_2(acac)$（３００ppm Rh）、０.１１g配位体N（配位体N与铑之比为２：１）和２５ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到１００ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至１１５℃，并用１：１ CO：H_2 加压至１０００psig。反应２小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。产物由６８%戊醛、１０%支链二醛和２２%己二醛组成。

实施例LXVII

使用配位体O／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.51g配位体O（配位体O与铑之比为8：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至95℃，并用1：1 CO：H_2 加压至500psig。通过检测合成气（CO和H_2）的消耗速率来确定反应速率。测得反应速率为1.8mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。产物由47%戊醛、8%戊烯醛、14%支链二醛和18%己二醛组成。

实施例LXVIII

使用配位体P／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.26g配位体P（配位体P与铑之比为4：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。产物由56%戊醛、2%戊烯醛、14%支链二醛和27%己二醛组成。

实施例LXIX

使用配位体Q／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.0199g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.12g配位体Q（配位体Q与铑之比为2：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至115℃，并用1：1

CO：H_2 加压至10000psig。通过检测合成气（CO和H_2）的消耗速率来确定反应速率，测得反应速率为2.5mol／l－hr。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。产物由63%戊醛、9.2%戊烯醛、7%支链二醛和21%己二醛组成。

实施例LXX（对比例）

使用配位体R／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.22g配位体R（配位体R与铑之比为2：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至110℃，并用1：1 CO：H_2 加压至10000psig。反应90分钟后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为79%。产物由4%戊醛、77%戊烯醛、4%支链二醛和7%己二醛组成。

实施例LXXI（对比例）

使用配位体S／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2(acac)$（300ppm Rh）、0.12g配位体S（配位体S与铑之比为2：1）和25ml 四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr 反应器中，在压力下将丁二烯（3ml）以液体形式也加到该反应器中。反应物加热至110℃，并用1：1 CO：H_2 加压至10000psig。反应90分钟后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。丁二烯的转化率为33%。产物由C5醛组成。

实施例LXXII（对比例）

使用配位体T／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2$(acac)(300ppm Rh)、0.26g配位体T(配位体T与铑之比为4:1)和25ml四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr反应器中，在压力下将丁二烯(3ml)以液体形式也加到该反应器中。反应2小时后，用气相色谱分析反应液以确定产物组成。产物由13%戊醛、60%戊烯醛、2%支链二醛和8%己二醛组成。

实施例LXXIII(对比例)

使用配位体U／铑催化剂进行丁二烯的羰基化

将由0.019g $Rh(CO)_2$(acac)(300ppm Rh)、8mol配位体U／mol铑和25ml四氢呋喃组成的催化剂溶液加到100ml Parr反应器中，在压力下将丁二烯(3ml)以液体形式也加入该反应器中。反应物加热至100℃，并用1:1 $CO:H_2$加压至1000psig。反应4小时后，测得66%的丁二烯转化为C5醛。