[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1025326C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91103052.2

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1994 年 7 月 6 日

C07C 45／00

[24]颁证日 94.5.1

[21]申请号 91103052.2

[22]申请日 91.5.13

[30]优先权

[32]90.5.14 [33]GB[31]9010785.5

[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 艾特·得林特

[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 C07C 49／04

代理人 徐汝巽

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 酮的制备方法

[57]摘要

制备酮的方法，该方法包括在由（a）和（b）组成的催化剂体系存在下将共轭二烯与水进行液相反应：（a）一Ⅷ族金属化合物，（b）一质子源。

权利要求书

1.制备酮的方法，该方法包括将一共轭二烯在(a)和(b)组成的催化剂体系存在下与水进行液相反应；

a) 一Ⅷ族金属源，

b) 一质子源.

2.权利要求1所述的方法，其中Ⅷ族金属选自钌、铱.

3.权利要求1或2所述的方法，其中Ⅷ族金属是钌.

4.权利要求1所述的方法，其中质子源是PKa＜4（于25℃下在水溶液中测定）的酸.

5.权利要求4所述的方法，其中酸的PKa＜2(于25℃下在水溶液中测定).

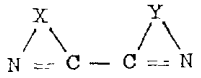
6.权利要求1的方法，其中质子源是选自包括对甲苯磺酸、硫酸、过氯酸、三氟甲磺酸、多氟羧酸的酸和离子交换树脂.

7.权利要求1所述的方法，其中催化剂组分(b)的量应足以提供每克原子Ⅷ族金属3.5—60当量的H^+的比例.

8.权利要求1所述的方法，其中催化剂体系包括配位体.

9.权利要求8所述的方法，其中配位体是二齿配位体.

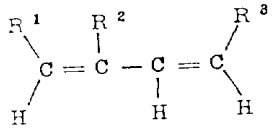
10.权利要求9所述的方法，其中二齿配位体是通式如下的一种化合物:



式中X和Y代表相似或不相同的有机桥基，每个桥连基具有3或4个原子，其中至少有2个是碳原子.

11.权利要求8—10任一项的方法，其中配位体的量相当于每克原子Ⅷ族金属0.5—5摩尔配位体的比例.

12.权利要求1所述的方法，其中共轭二烯是具有下述通式的一化合物:



式中R^1、R^2和R^3各自代表氢或一甲基；R^1和R^2可一起形成含3个碳原子的有机桥连基.

13.权利要求12所述的方法，其中通式Ⅱ中至少R^1或R^3代表氢.

14.权利要求13所述的方法，其中共轭二烯是1，3-丁二烯和异戊二烯.

本发明涉及酮的制备方法，特别是涉及通过共轭二烯烃与水反应的酮的制备方法以及由此制备的酮.

酮在技术上是多方面的和有价值的产品，已知的制备方法是，例如通过二级醇的氧化，不饱和酮的氢化、羧酸的脱羧以及非终端炔烃的水合作用来制备.大多数的反应共同之处是，它们所用的起始原料是较贵的化合物并且常常要在严格的反应条件下和/或经过必须的烦杂的产品分离步骤来制备.

制备酮的一个很大的改进是采用相当便宜或比较容易得到的原料或起始原料.此方法知于日本专利申请73-34728和74-48407，涉及至少是C_5-共轭二烯与水在酸催化剂存在下的气相反应，水与共轭二烯的重量比为0.05∶1至50∶1.从实例可知，似乎酮的得率在很大程度上决定于并正比于水与二烯之比.水/二烯比为41.5∶1时仍然只能得到48.7%得率的酮（基于提供的异戊二烯），水/二烯比为2∶1时，得率仅为16%.从能量消耗的观点上看，在气相进行的反应需要如此大的过量水使此方法变得没有吸引力.不仅水的蒸发需要大量的能量，并且从极稀的混合物中回收酮也需要大量的能量.该方法的另一缺点是此方法限于至少有一个异戊二烯构型的共轭二烯.因此可以说有必要将酮的制备方法进行改进.

本发明的问题是研究一种制备酮的方法而没有上述的缺点.

经深入的研究和进行实验，我们惊人地发现了可以用共轭二烯与水在Ⅷ族金属为基础的催化体系存在下的反应制备酮.

因此，本发明提供了一制备酮的方法，它包括

共轭二烯与水在液相进行反应，其催化体系是 a）和 b）的结合。

a）一Ⅷ族金属源，

b）一质子源。

本文中的"质子源"指质子酸和在水或其他质子给体存在下能产生质子的非质子酸化合物。

适合的催化剂组分（a）包括Ⅷ族金属本身以它们的氧化物、盐（如羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐和卤化物），还有基于取代酸（如卤代羧酸，例如三氟乙酸和卤代磺酸，例如三氟甲磺酸）的Ⅷ族金属盐和Ⅷ族金属配合物，例如Ⅷ族金属膦配合物。用Ⅷ族金属的乙酰基丙酮酸盐已经取得了很好的结果。优先选择的Ⅷ族金属化合物是基于选自包括钌、铑、铱和铁的一组Ⅷ族金属化合物，钌是特别优先选择的。

组分（b）（用于本发明方法的催化体系所基于的，即质子源）常常是 PKa＜4（在 25℃下于水溶液中测定）的酸。适合的酸可选自较广的有机和无机酸范围，如氢卤酸、卤氧酸、羧酸、取代羧酸（如卤乙酸）、正磷酸、焦磷酸、膦酸、取代膦酸（如卤代膦酸）、硫酸、氟硅酸和离子交换树脂，以及含多氧阴离子的酸（如 H_4WO_4 和 $H_3[P(MO_3O_{10})_4]$）。

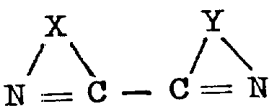
优先选择的有机和无机酸是 PKa＜2（25℃下在水溶液中测定）的酸。组分（b）最好是包括选自对甲苯磺酸、硫酸、过氯酸、三氟甲磺酸、多氟羧酸的一组酸以及离子交换树脂。

一般说来，组分（b）的用量至少是与Ⅷ族金属源等摩尔量，最好是足以提供每克原子Ⅷ族金属 3.5—60 当量 H^+ 的比例。

在一优选的实施方案中，用于本发明方法的催化剂体系也包括配位体。本文中的配位体指含有ⅤA 族和／或ⅥA 族给电子原子的化合物。

用于本发明方法催化剂体系中可以作为配位体的化合物之例有：

1）通式为



（Ⅰ）

的化合物

式中 X 和 Y 代表类似的或不相同的有机桥连基，每一桥连基有 3 或 4 个原子，其中至少有 2 个是碳原子，比较特别的化合物包括由一个或多个键或桥连基连接起来的至少 2 个氮杂环。如 2，2′－联吡啶和其衍生物如 4，4′－二甲基－2，2′－联吡啶、4，4′－二氯－2，2′－联吡啶、4，4′－二甲氧基－2，2′－联吡啶、2，2′－（3，6－二硫代亚辛基）联吡啶、4，4′－二羧基－2，2′－联吡啶；1，10－菲咯啉和其衍生物如 5－氯－1，10－菲咯啉、4，7－二苯基－1，10－菲咯啉、4，7－二甲基－1，10－菲咯啉、2，9－二氯－1，10－菲咯啉、5，6－二甲基－1，10－菲咯啉、1，10－菲咯啉－5－磺酸、4，7－二苯基－1，10－菲咯啉二磺酸和 4，7－二甲基－1，10－菲咯啉二磺酸钠；2，2′－二喹啉、2－（2－联吡啶）苯并咪唑；3－（2－联吡啶）－5，6－二苯基－1，2，4－三嗪和 3－（2－联吡啶）－5，6－二苯基－1，2，4－三嗪－P，P′－二磺酸钠，

2）有一个碳原子和一或多个氮原子（不带氢）存在的并且每个氮原子通过至少有一个碳原子的有机桥连基与磷原子相连的化合物，例如，2－氰基乙基－二苯膦，

三（2－氰基乙基）膦，

2－吡啶基－二苯膦，

双（2－吡啶基）苯基膦和

3－（二苯膦基）－N，N－二甲基戊酮－3－酰胺，

3）通式为 $R_1R_2M_1-R-M_2R_3R_4$ 的化合物，式中 M_1 为砷或锑，M_2 为原子序数小于 M_1 的选自砷、磷、氮的元素，R_1、R_2、R_3 和 R_4 代表相似或不相同的烃基，烃基可被极性基团取代或不取代，R 代表有 2—4 个原子的二价桥连基如

1－（二苯膦基）－3－（二苯砷基）丙烷，

1－（二苯膦基）－3－（二苯锑基）丙烷，

1－（二苯膦基）－3－（二苯氨基）丙烷和

1－（二苯膦基）－2－（二苯砷基）乙烷，

4）通式 $R_1R_2M-R-MR_3R_4$ 的化合物（式中 M 是选自磷、砷和锑的元素，R_1、R_2、R_3 和 R_4 的定义如前所述）如

1，3－双（二苯砷基）丙烷，

1，3－双（二苯膦基）丙烷，

1，4－双（二苯膦基）丁烷，

1，2-双（二苯膦基）乙烷，

1，3-双〔二（4-甲氧苯基）膦基〕丙烷，

2-甲基-2-（二苯膦基甲基）-1，3-双（二苯膦）丙烷和 N，N，N′，N′，-四（二苯膦基甲基）亚乙基二胺，

5）通式 $R^1-M^1-R-M^2-R^2$ 的化合物，式中 M^1 和 M^2 为相似或不相同的选自硫、硒和碲的元素，R^1 和 R^2 为相似或不同的可以有极性取代的烃基，R 代表含至少 2 个碳原子的二价桥连基，或者 R^1 和 M^1 和／或 R^2 和 M^2 与一桥连基 R 的碳原子形成一杂环。

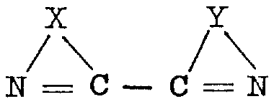
在本发明方法中优先选择的配位体是二齿配位体，特别优先选择的是具有通式 I 的二齿配位体如 2，2′-联吡啶和 1，10-菲咯啉。

优先选择的配位体组分的量相应于每克原子Ⅷ族金属 0.5—5 摩尔范围的配位体的比例。

如上已述，在优先选择的催化剂体系中，组分 (b) 的量应足以提供每克原子Ⅷ族金属 3.5—60 当量 H^+范围的比例。当所说的催化剂系统也包括配位体〔下称组分 (c)〕时，必须认识到，任何非配位的配位体可以降低催化剂体系的总酸度。这是可以用进一步加酸来补救的，其量应足够中和任何非配位的配位体。

在催化体系中使用固定化配位体或载体配位体，即附着在载体物质如硅胶、氧化铝或聚合物质上的配位体，也可提供优点，例如催化剂容易去除或回收或如连续反应步骤，虽然对于本发明方法来说不是主要的。

含钌、铱、铑金属化合物、PKa＜4（于 25℃下水溶液中测定）的酸和通式



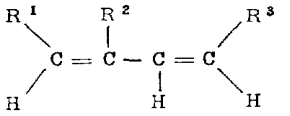
的配位体（式中 X 和 Y 代表相似或不相同的有机桥连基，桥中有 3 或 4 个原子，其中至少有 2 个碳原子）的催化剂体系是新型催化剂体系。这样的催化剂体系，如考虑到它们的高活性，最好是以 1，10-菲咯啉或 2，2′-联吡啶为基础。

申请人的具有同一优先权日的共同未决申请，题为"二级胺的制备方法"，要求优选权的是英国专利申请 No.9010784.8，要求保护的是一包括钌阳

离子物、铑阳离子源、芳族 N-杂环配位体和-阴离子源的催化剂体系。

用于制备催化剂体系的方法不是关键问题，因此催化剂可以方便地将组分（a）和（b）或（a）、（b）和（c）分别在反应混合物中就地制备。组分（a）和（b）或（a）、（b）和（c）也可预先合并并在加入一个或多个反应物之前、同时或之后加入反应器、合并组分（a）、（b）和（c）可如上进行或在一适合的媒介物中进行。在制备用于本发明方法的催化剂体系时，组分（b）的一般用量至少应足以提供一致性催化体系，最好是足以提供每克原子Ⅷ族金属 3.5-60 当量 H^+的比例，再加上克服任何非配位的配位体可能的中和作用的量。

可以用于按照本发明方法制备酮作为起始原料的共轭二烯包括如下通式的化合物



（Ⅱ）

式中 R^1、R^2 和 R^3 分别代表氢、烷基、或一单或多个烯属不饱和键的烃基；R^1 和 R^2 可以一起形成含有至少 3 个碳原子的有机桥连基。通式Ⅱ的共轭二烯之例有 1，3-丁二烯、异戊二烯、1，3-戊二烯、1，3-已二烯、2，4-已二烯、1-乙烯基环戊烯-1、1-乙烯基环已烯 1、其他适合的共轭二烯包括 1，3-环已二烯和 1，3-环戊二烯。

优先选择的共轭二烯是那些共轭二烯中的一个烯属不饱和基为 α-烯基的共轭二烯，即式Ⅱ化合物中至少 R^1 或 R^3 代表氢的化合物，特别优先选择的共轭二烯是 1，3-丁二烯和异戊二烯。

本发明的方法可方便地用下述方法进行：将共轭二烯一水和催化剂在一适合的反应器中一般在 60—220℃的温度范围、最好是 100—170℃的范围内在自生压力下进行接触。

催化剂相对于反应物用量不是关键性的，可在很大范围内变动，一般相当于每摩尔转变成酮的共轭二烯 10^{-7}-10^{-1} 克原子的Ⅷ族金属的范围，特别是每摩尔二烯 10^{-5}-10^{-2} 克原子金属范围。

可用于本发明方法的共轭二烯与水之比不是关键性的，可在较大范围内变化。所用的水可以是共轭二烯的 1 摩尔过量。鉴于水和二烯的非互溶性，

反应混合物可为二相体系，此二相体系在酮的合成中可最终转变成单相体系。

虽然本发明的方法可以按上述方法进行，即在主要含二烯、水和任何形成的反应产物的反应介质中进行，但该方法在溶剂存在下进行是有利的。适合的溶剂包括烃溶剂，如正癸烷，以及极性较大的溶剂，如二甘醇的二甲醚及其相应的高级同类物。

当用二相反应介质实施本发明方法的时候，例如无溶剂存在或在前述的非极性溶剂存在下进行，当用水溶性较大的配位体代替常规使用的配位体时，观察到了生产酮时的一有利效果。使用变性的1，10—菲咯啉型化合物如（4，7—二苯基—1，10—菲咯啉）二磺酸钠已经取得了非常好的结果。

用前述的本发明的方法，观察到了下述的情况：在反应中逐渐加入二烯反应物而不是在反应开始时将所有的二烯加入反应器，对于酮的生产有较好的影响。在本方法的一个优选具体方案中，其中使用逐渐加入的步骤，二烯的加入可与其他一般不干扰反应步骤的烃化合物混合。优先选择的这类含共轭二烯的混合物是选择的裂解石油馏份。石油馏份中或石油流中的化合物一般在分子中具有相同的碳原子数，但是它们的饱和程度不同。特别优先选择的是含1，3—丁二烯和其他如丁烷、异丁烯和丁烯—2（顺、反式）的四碳化合物的四碳流以及相应的含异戊二烯作为二烯化合物的五碳流。在本发明方法中采用这样的共轭二烯裂解石油馏份证明，二烯转化为相应的酮的转化率为90%，甚至可以更高。

必须认识到，如前所述，可以使用多组分而且其中只有一个主要组分进行反应和转化的原料混合物并得到高得率的所需化合物一酮，作为一个其中不同的原料组分可选择地反应和分离的完全的整体工艺体系的一部分是十分有价值的。

按照本发明的方法，酮产物可方便地用诸如蒸馏或提取的已知技术从反应混合物中分离出来。

本发明将用下面的实施例进一步说明（所用缩写符号意义如下）：

MEK：甲乙酮

acac：乙酰基丙酮酸盐

PTSA：对甲苯磺酸

配位体a：2，2′—联吡啶

配位体b：6，6′—二甲氧基—2，2′—联吡啶

配位体c：1，10—菲咯啉

配位体d：2，9—二甲基—1，10—菲咯啉

配位体e：4，7—二甲基—1，10—菲咯啉

配位体f：5，6—二甲基—1，10—菲咯啉

配位体g：4，7—二甲基—1，10—菲咯啉二磺酸钠

配位体h：2，2′—双（4，5—二甲基）咪唑

配位体j：2，2′，6′，2″—三联吡啶

配位体k：2，2′—联嘧吩

配位体l：3—（2—联吡啶基）—5，6—二苯基—1，2，4—三嗪

配位体m：2，2′—（3，6—二硫八亚甲基）联吡啶

配位体n：3—（2—吡啶基）—5，6—二苯基—1，2，4—三嗪—p，p′—二磺酸

配位体p：2—吡啶基—二苯膦

配位体q：4，4′—二甲基—2，2′—联吡啶

配位体r：2—（2—吡啶基）苯并咪唑

配位体s：1，2—双（二苯膦基）乙烷

Amberlyst：Amberlyst 252H，Rohm and Haas的商品离子交换树脂

Diglyme：二甘醇二甲醚

实例1—27

将适量的水、溶剂和催化剂组分加入有磁性搅拌器的250ml不锈钢（Hastelloy C）高压釜。然后密闭反应器并抽真空。由此泵入二烯。将反应器内容物在自生压力下加热至所需之温度。5小时后将反应器内容物冷却至室温（20℃）。用气液色谱法（G.L.G.）分析反应器内容物。有关分析数据列于表Ⅰ。每一实例所用化合物的类型和量均列入表Ⅰ。酮的得率是以共轭二烯变成相关的酮的量为基础计算的。

实例28

将下列各化合物加入上述的反应器：

25ml　二甘醇二甲醚

40ml　水

1mmol　$Ru(acac)_3$

2mmol　1，10—菲咯啉

7mmol　对甲苯磺酸

当反应器中的混合物在自生压力下被加热至155℃时，将1，3—丁二烯加入，加入速率为2ml／hr，历时14小时。在加入1，3—丁二烯1小

时后，反应温度降至 130℃．总反应时间进行 16 小时后，将反应器中混合物冷却至 20℃．G.L.C. 分析显示有 25g 甲乙酮存在，相当于 1，3-丁二烯转变成甲乙酮的转化率为 94%．

实例 29

重复实例 28 步骤．但用 25ml 水、反应器温度保持在 155℃并且使用以下述组成之 1，3-丁二烯混合物：

6，1%m 丁烯

19.3%m 反-2-丁烯

4.5%m 顺-2-丁烯

26.0%m 异丁烯

39.1%m1，3-丁二烯

混合物加入反应器的速率为 4ml（液体）／hr，历时 2.5 小时．总反应时间进行 4.5 小时后，将反应器中混合物冷却至 20℃．

G.L.C.分析显示在液体反应混合物中有 5.7%m 的 MEK，相当于＞90%的 1，3-丁二烯转化率．

实例 30

重复实例 29 的步骤，但使用含 50%m1，3-丁二烯的 C_4 一流，C_4-流加入反应器的速率为 2ml／hr，历时 15 小时．再者反应的进行不再增加溶剂．反应完毕后从反应混合物中分离出 15mlMEK，相当于 1，3-丁二烯的转化率为 84%．

实例 31

重复实例 28 的步骤，但使用 0.5mmolRu $(acac)_3$、1mmoll，10-菲咯啉、45ml 二亚乙基二醇二甲醚、5ml 水和异戊二烯（加入速率为 1ml／hr，历时 5 小时），总反应时间为 7 小时，温度 155℃．异戊二烯转化成甲基异丙基酮的转化率＞95%．

表 1

实例	金属化合物 mmol		催化剂体系质子源 mmol		配位体 mmol		二烯烃 ml		水 ml	溶剂 ml		温度 °C	酮 %得率
1	$Ru(acac)_3$	0.5	CF_3COOH	27	c	0.5	丁二烯	10	5	癸烷	40	130	20 MEK
2	"	0.5	"	27	a	0.5	"	10	5	"	40	130	15 "
3	"	0.5	"	27	g	0.5	"	10	10	"	40	140	50 "
4	"	0.5	CF_3CH_2COOH	5*	"	0.5	"	10	10	"	40	140	80 " **
5	"	1.0	PTSA	5	c	1.0	"	10	10	二甘醇二甲醚	40	140	60 "
6	"	1.0	"	13	"	1.0	"	10	25	"	25	145	80 "
7	"	1.0	"	4	"	2.0	"	10	25	"	25	145	85 "
8	"	0.5	Amberlyst	2.5***	"	0.5	"	10	10	"	40	130	10 "
9	"	1.0	H_3PO_4	13	"	1.0	"	5	5	"	40	145	15 "
10	"	0.5	CF_3CCOH	27	"	0.5	异戊二烯	5	5	"	40	140	30 Methyl isopropyl ketone
11	"	0.5	"	27	"	0.5	1,3-环己二烯	10	5	癸烷	40	140	10 Cyclohexanone
12	Na_3IrCl_6	1.0	PTSA	13	"	1.0	丁二烯	5	5	二甘醇二甲醚	40	140	20 MEK
13	$Ru(acac)_3$	1.0	"	13	p	1.0	"	5	25	"	25	145	30 "

表 1（续）

实 例	金属化合物 mmol		催化剂体系质子源 mmol		配位体 mmol		二烯烃 ml		水 ml	溶 剂 ml		温度 °C	酮 %得率
14	$Ru(acac)_3$	1.0	PTSA	13	k	1.2	丁二烯	10	25	二甘醇二甲醚	25	145	15 MEK
15	"	1.0	"	13	b	1.0	"	5	25	"	25	145	25 "
16	"	1.0	"	13	d	1.0	"	5	25	"	25	145	20 "
17	"	1.0	"	13	e	1.0	"	5	25	"	25	145	75 "
18	"	1.0	"	13	f	1.0	"	5	25	"	25	145	75 "
19	"	1.0	"	13	h	1.0	"	5	25	"	25	145	10 "
20	"	1.0	"	13	j	1.0	"	5	25	"	25	145	60 "
21	"	1.0	"	13	l	1.0	"	5	25	"	25	145	20 "
22	"	1.0	"	13	m	1.0	"	5	25	"	25	145	20 "
23	"	1.0	"	13	n	1.0	"	5	25	"	25	145	20 "
24	"	1.0	"	13	q	1.0	"	5	25	"	25	145	60 "
25	"	1.0	"	13	r	1.0	"	5	25	"	25	145	30 "
26	"	1.0	"	13	s	1.0	"	5	25	"	25	145	20 "
27	"	0.5	CF_3COOH	27	-	-	"	10	5	癸烷	40	130	5 "

* mL

** 3 小时反应

*** g