[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 255/31 (2006.01)
C07F 9/145 (2006.01)
C07F 9/6574 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610163682.3

[43] 公开日 2007 年 5 月 23 日

[11] 公开号 CN 1966487A

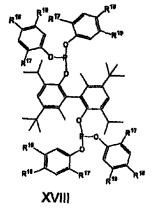
[22] 申请日 2003.12.16
[21] 申请号 200610163682.3
分案原申请号 200380106658.0
[30] 优先权
[32] 2002.12.18 [33] US [31] 10/322273
[71] 申请人 因维斯塔技术有限公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 A·M·阿尔盖尔 C·P·伦格斯
R·夏皮罗 W·谭
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 健 黄可峻
权利要求书 1 页 说明书 23 页

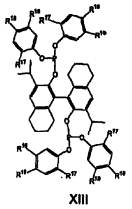
[54] 发明名称

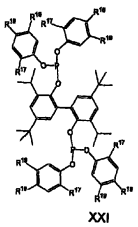
环己烷衍生物及其制备方法

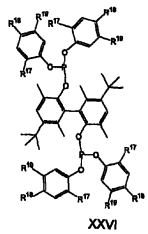
[57] 摘要

本申请公开了包括式 XVIII、XIII、XXI 或 XXVI 的组合物，其中 R^{17} 选自 H、甲基、乙基和异丙基，R^{18} 和 R^{19} 独立地是 H 或甲基，以及包括镍和所述组合物的催化剂组合物。

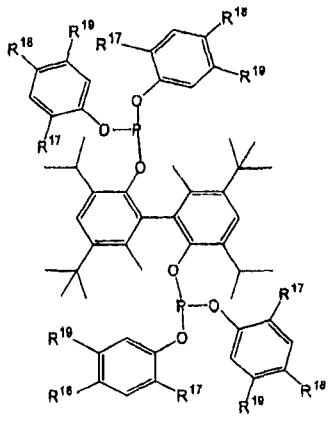

XVIII


XIII

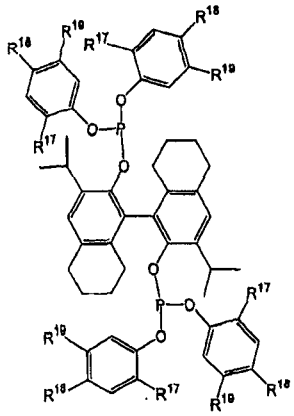

XXI


XXVI

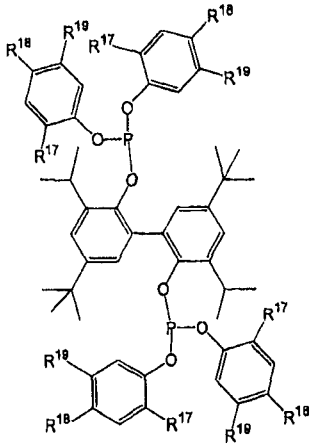
1. 包括式 XVIII、XIII、XXI 或 XXVI 的组合物，



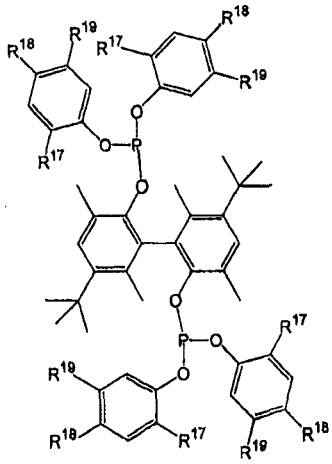
XVIII



XIII



XXI



XXVI

其中 R^{17} 选自 H、甲基、乙基和异丙基，R^{18} 和 R^{19} 独立地是 H 或甲基。

2. 催化剂组合物，所述组合物包括镍和权利要求 1 的组合物。

环己烷衍生物及其制备方法

本申请是申请号为 200380106658.0、发明名称为“环己烷衍生物及其制备方法”的专利申请的分案申请。

发明的领域

本发明公开了新的有机腈和有机胺化合物以及制备它们的方法，包括分别进行氢氰化反应和氢化反应。特别是公开了含有氰基基团的环己烷衍生物和含有氨基基团的环己烷衍生物。

发明的背景

含有氰基基团的环己烷衍生物作为许多有用分子的前体具有重要作用它们作为单体用于生产聚合物，或者作为香料的中间体。

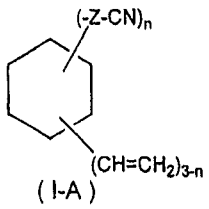
1,2,4－三乙烯基环己烷，作为本发明方法的原料，例如能够按照 Rienaecker，Brennstoff－Chemie，Vol. 45，p. 206 (1964)的方法通过热解 1,5,9－环十二三烯得到。

在本发明之前不知道通过使用氢氰化反应的方法三乙烯基环己烷能够转化为含有氰基基团的环己烷衍生物。也不知道如此形成的含有氰基基团的环己烷衍生物通过氢化反应能够选择性地转化为含有相应氨基基团的环己烷衍生物。目前需要获得含有一个和多个官能团，如氰基、氨基、醇和羧酸的环状脂肪烃。特别优选含有两个和两个以上官能团的环状脂肪烃。

因此需要含有氰基基团的环己烷衍生物，也需要制备含有氰基基团的环己烷衍生物的方法；同时需要含有氨基基团的环己烷衍生物，也需要制备含有氨基基团的环己烷衍生物的方法。本发明满足这些需要。

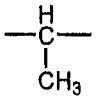
发明的概述

本发明提供环己烷衍生物的组合物，所述组合物包括含有氰基基团的式(I－A)环己烷衍生物：



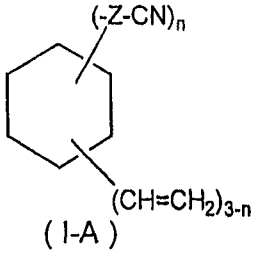
(I-A)

其中(I－A)是单独的或和其异构体的混合物，其中环己烷环上的取代基是在 1－、2－和 4－位，其中 Z 是－CH_2CH_2－基团或



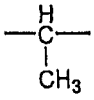
基团，n 是整数 1－3。

本发明还提供制备式(I－A)化合物



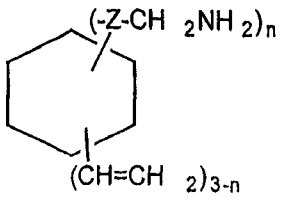
(I-A)

（单独的的或和其异构体的混合物）的方法，其中环己烷环上的取代基是在 1－、2－和 4－位，其中 Z 是－CH_2CH_2－基团或



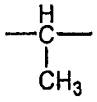
基团，n 是整数 1－3。所述的方法包括在催化剂存在下使 1,2,4－三乙烯基环己烷和氰化氢反应，所述的催化剂包括有机磷配体和第 VIII 族的金属，其中所述的反应在温度约－25℃到约 200℃下进行。

本发明还公开了包括式(I－B)的环己烷衍生物（单独的和和其异构体的混合物）的组合物



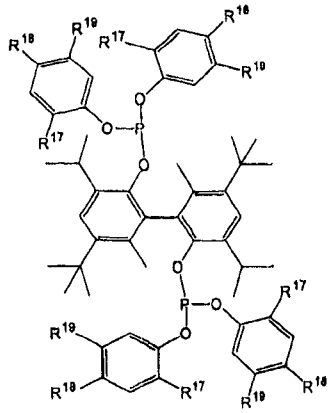
(I-B)

其中环己烷环上的取代基是在 1－、2－和 4－位，其中 Z 是－CH_2CH_2－基团或

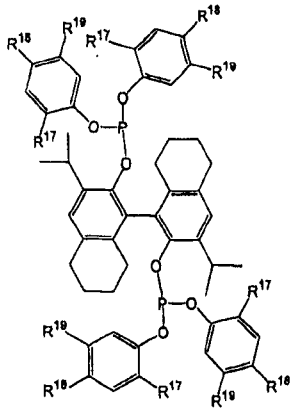


基团，n 是整数 1－3。

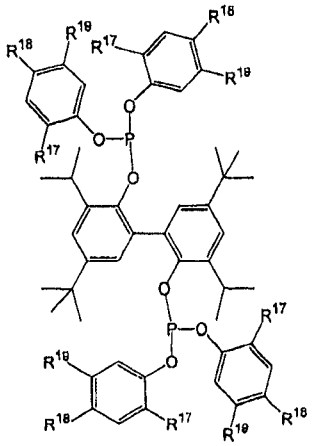
还公开了式 XVIII、XIII、XXI 或 XXVI 的组合物：



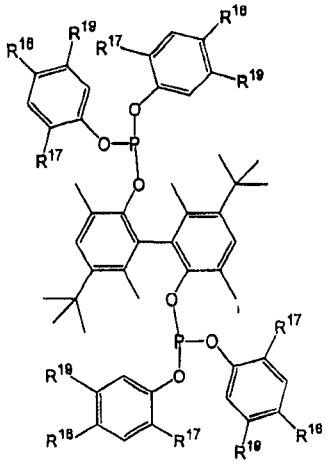
XVIII



XIII



XXI



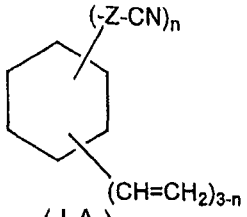
XXVI

其中 R^{17} 选自 H、甲基、乙基和异丙基，R^{18} 和 R^{19} 独立地是 H 或甲基。

发明的详细说明

本发明的目的是提供含有氰基基团的环己烷衍生物，并且通过氢氰化反应及随后的氢化反应得到其相应的胺。本发明的另一目的是提供制备所述环己烷衍生物的方法。上述目的和其他目的通过以下的详细说明是很明显的。

含有氰基基团的式(I－A)环己烷衍生物

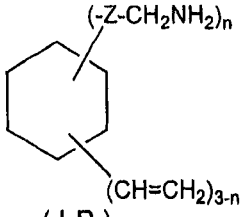


(I-A)

或者是单独的，或者是作为它们和/或其异构体的混合物，其中环己烷环上的取代基是在 1－、2－和 4－位，其中 Z 是－CH_2CH_2－基团或



基团，n 是整数 1－3，通过 1,2,4－三乙烯基环己烷的氢氰化反应得到。所述化合物用作制备聚合物的单体的前体和作为其他有用分子的前体。例如它们能够转化为相应的式(I－B)胺



(I-B)

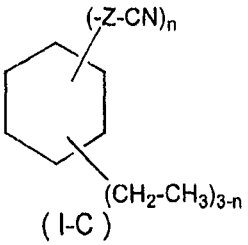
或者是单独的，或者作为它们和/或其异构体的混合物，其中环己烷环

上的取代基是在 1－、2－和 4－位，其中 Z 是 $-CH_2CH_2-$ 基团或

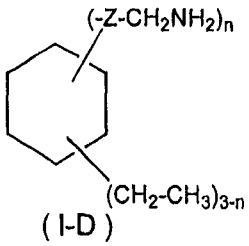


基团，n 是整数 1－3。

本发明公开了 1,2,4－三乙烯基环己烷和氰化氢反应，在催化剂和任选的助催化剂存在下，于温度约－25℃到约 200℃和在任选的溶剂存在下制得式(I－A)环己烷衍生物，其中催化剂包括第 VIII 族金属，优选镍和有机磷配体。另外我们公开了化合物或混合物(I－A)和氢反应可以转化为化合物或混合物(I－B)，反应在过渡金属催化剂存在下于温度 50℃－180℃和压力 50－1500psig (340kPa－10340kPa)下进行，任选在溶剂存在下进行。另外我们发现混合物(I－A)通过氢化烯烃和/或氰基基团，能够选择性地转化为混合物(I－C)和/或(I－D)，并且混合物(I－B)通过氢化烯烃能够选择性地转化为(I－D)。所述氢化反应通过(I－A)和/或(I－B)与氢反应进行，反应在一种或几种过渡金属催化剂存在下，于温度约 50℃到约 180℃和压力约 340kPa 到约 10340kPa 进行，任选存在溶剂。



(I-C)



(I-D)

因此在一个实施方案中，本发明提供制备含有氰基基团的环己烷衍生物的氢氰化方法。通常本发明的方法制备的本发明环己烷衍生物为混合物。该方法产生几种化合物作为主要产品，而其他化合物则为不同数量的副产品。该方法有利于得到一系列化合物作为主要产品，该方法中得到的一系列产品受到加工条件，和/或催化剂或使用的催化剂类型/或使用的配体类型和/或任选助催化剂的使用的影响。但是应该理解单一化合物及其混合物两者都属于本发明的范围。

制备本发明的方法包括在使用配体和第 VIII 金属或化合物的条件下进行氢氰化反应。在氢氰化方法中可以任选使用路易斯酸作为助催化剂，也可以任选使用溶剂。

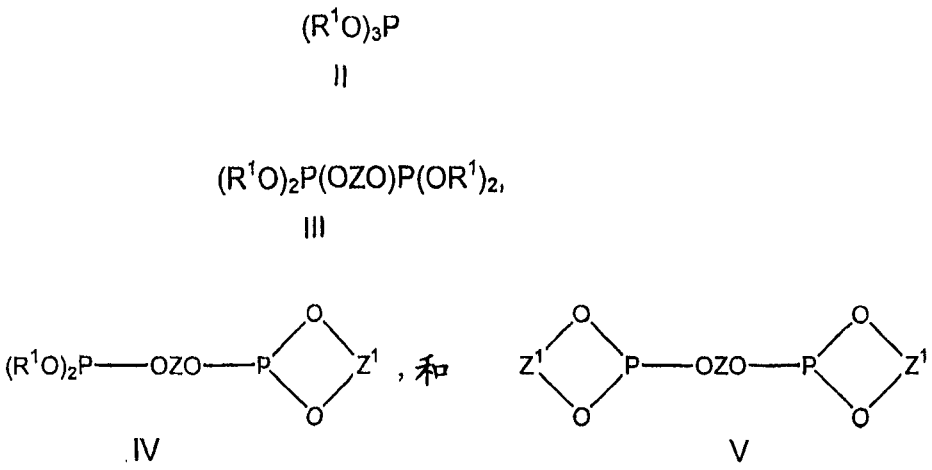
通常第 VIII 金属或化合物至少和一个配体结合形成催化剂。在第 VIII 金属或其化合物中镍、钴和钯化合物对于制备氢氰化催化剂是优选的。更优选镍化合物。含有可被现有技术中的配体取代的配体的零价的镍化合物是第 VIII 金属或第 VIII 金属化合物的最优选的来源。

零价的镍化合物能够按照本领于公知技术制备或产生，三种优选的零价的镍化合物是 $Ni(COD)_2$(COD 是 1,5－环辛二烯)，$Ni(P(O-o-C_6H_4CH_3)_3)_3$ 和 $Ni\{P(O-o-C_6H_4CH_3)_3\}_2(C_2H_4)$；它们是本领域公知的。

另外二价镍化合物能够和还原剂结合，在反应中作为零价镍的来源。合适的二价镍化合物包括化合物式 NiX^2_2，其中 X^2 卤素、羧酸盐或乙酰基丙酮，合适的还原剂包括金属硼氢化物，金属铝氢化物、金属烷基化合物、Li、Na、K、Zn、Al 或 H_2。元素镍，优选镍粉当和卤化催化剂结合时也是零价镍的合适的来源。

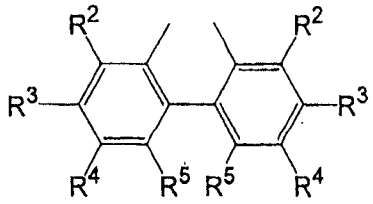
本发明的合适的配体是单齿和/或双齿含磷配体，选自亚磷酸酯或亚膦酸酯（phoshinites），优选的配体是单齿和/或双齿的亚磷酸酯配体。

优选的单齿和/或双齿亚磷酸酯配体有以下结构式：

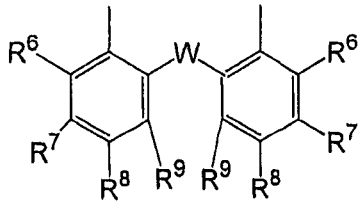


式 II，III，IV 和 V 中 R^1 是被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基未取代或取代的苯基，或者是被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12}

烷氧基未取代或取代的萘基；Z 和 Z'独立地选自结构式 VI，VII，VIII，IX，和 X：

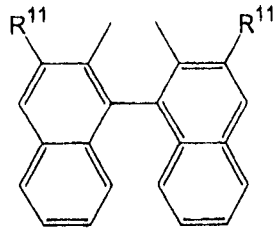


VI

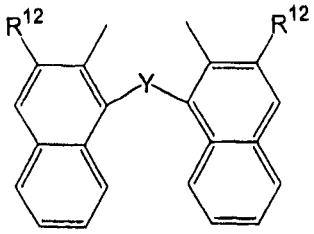


VII

其中：R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8和R^9独立地选自 H、C_1-C_{12}烷基和 C_1-C_{12}烷氧基；W 是 O、S、或 $CH(R^{10})$；R^{10}是 H 或 C_1-C_{12}烷基；



VIII



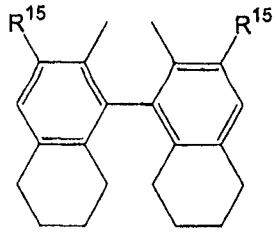
IX

其中 R^{11}和 R^{12}独立地选自 H、C_1-C_{12}烷基和 C_1-C_{12}烷氧基和 CO_2R^{13}，

R^{13}是 C_1-C_{12}烷基或被 C_1-C_4烷基未取代或取代的 C_6-C_{10}芳基，

Y 是 0，S，$CH(R^{14})$；

R^{14}是 H 或 C_1-C_{12}烷基



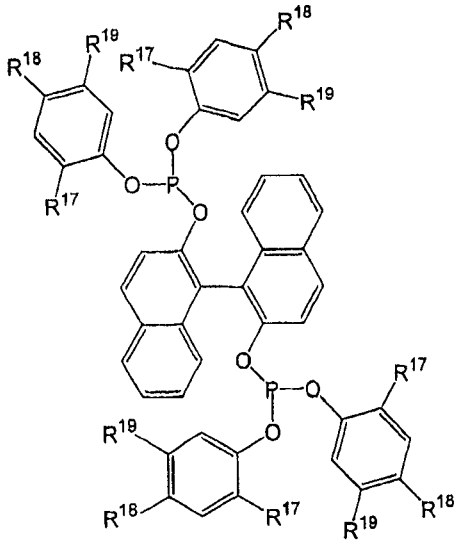
X

其中 R^{15} 选自 H、C_1-C_{12} 烷基和 C_1-C_{12} 烷氧基和 $CO2R^{16}$，

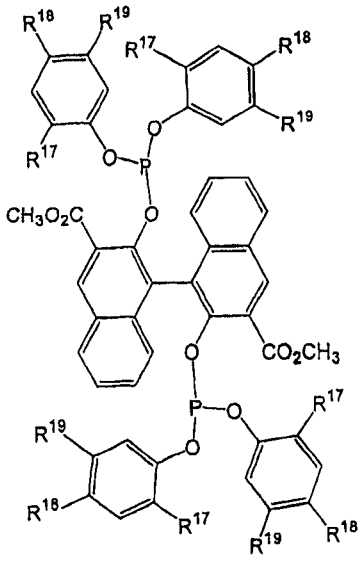
R^{16} 是 C_1-C_{12} 烷基或被 C_1-C_4 烷基未取代或取代的 C_6-C_{10} 芳基，

在结构式 II－X 中，C_1-C_{12} 烷基和 C_1-C_{12} 烷氧基可以是直链或支链的。

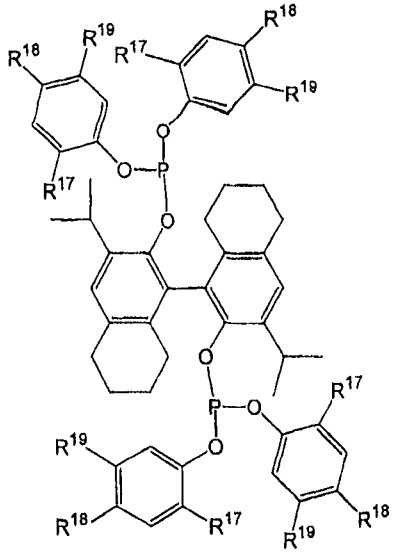
用于本发明中的双齿亚磷酸酯配体的实例包括以下表示的式 XI－XXXIV，其中对于每个结构式 R^{17} 选自 H、甲基、乙基或异丙基，R^{18} 和 R^{19} 独立地选自 H 或甲基：



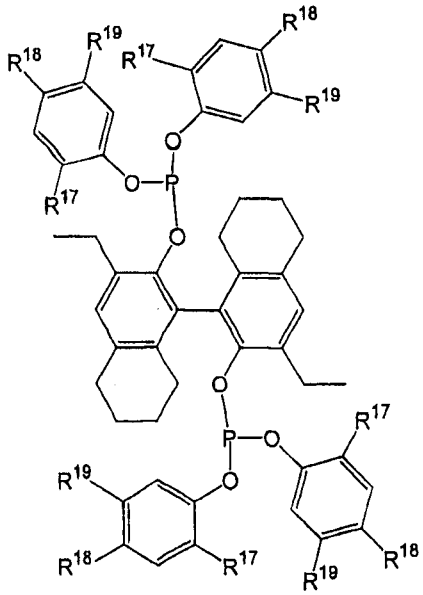
XI



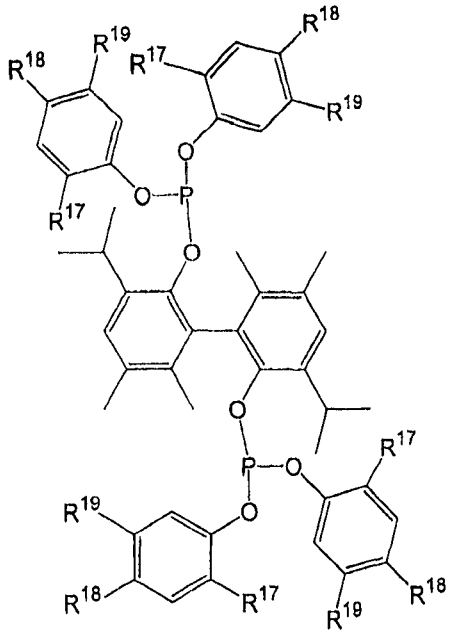
XII



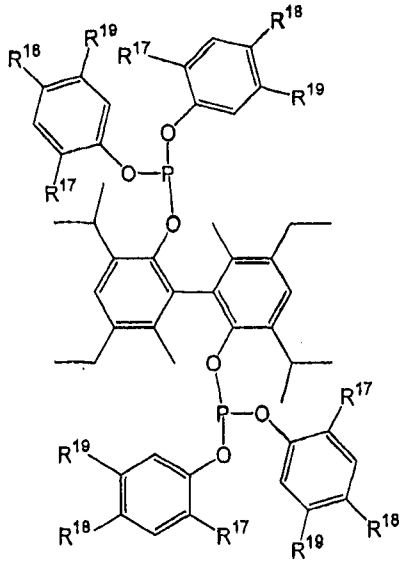
XIII



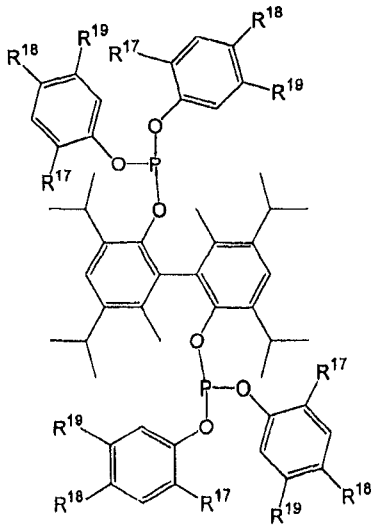
XIV



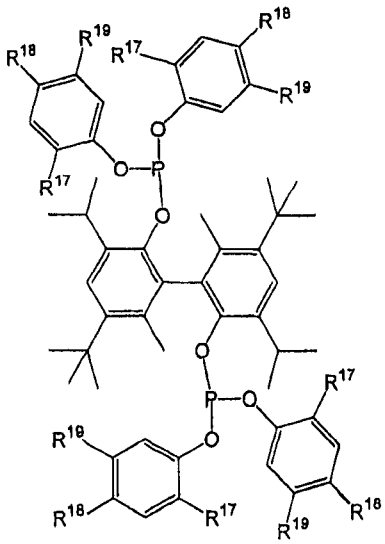
XV



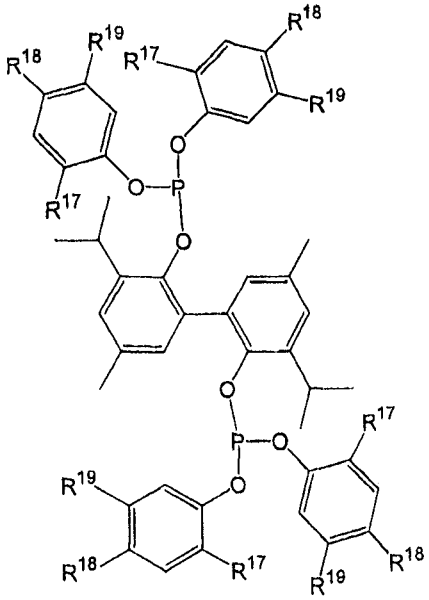
XVI



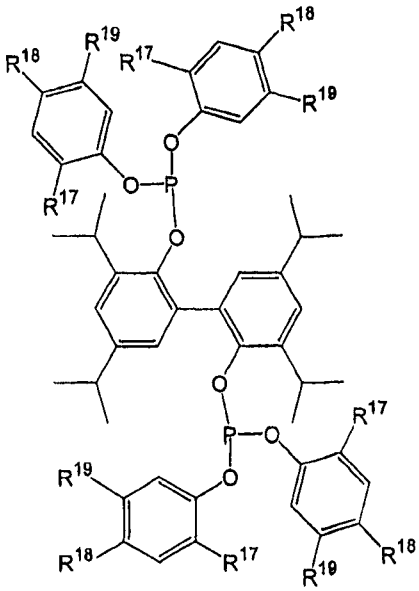
XVII



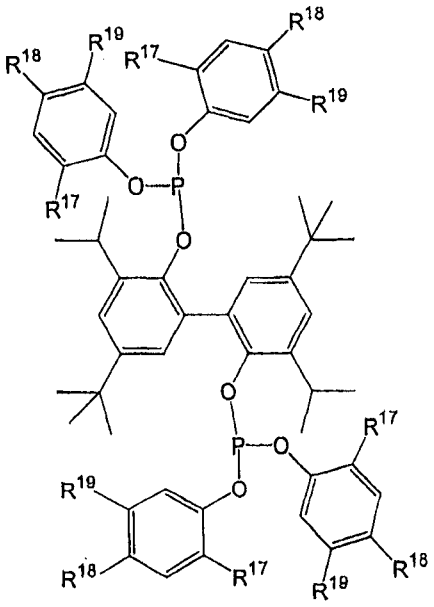
XVIII



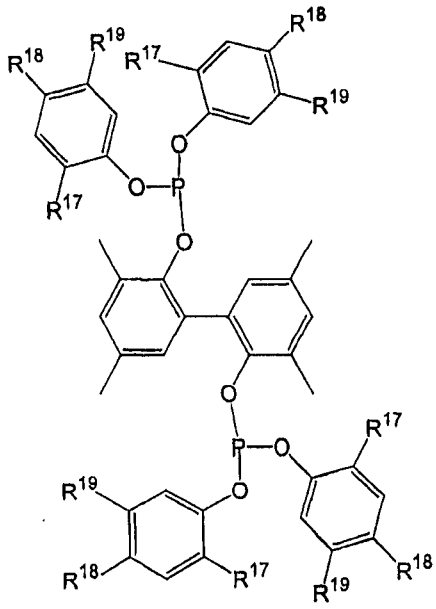
XIX



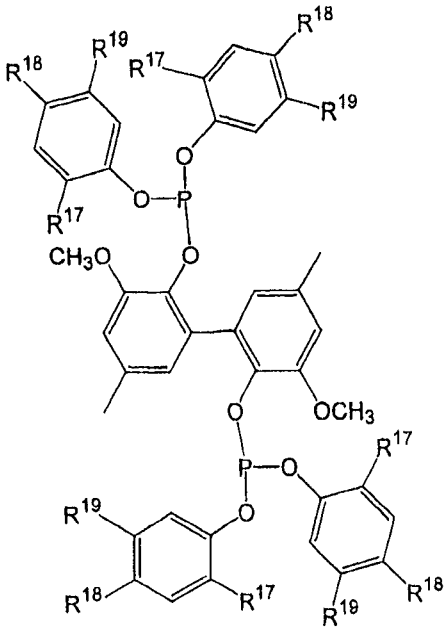
XX



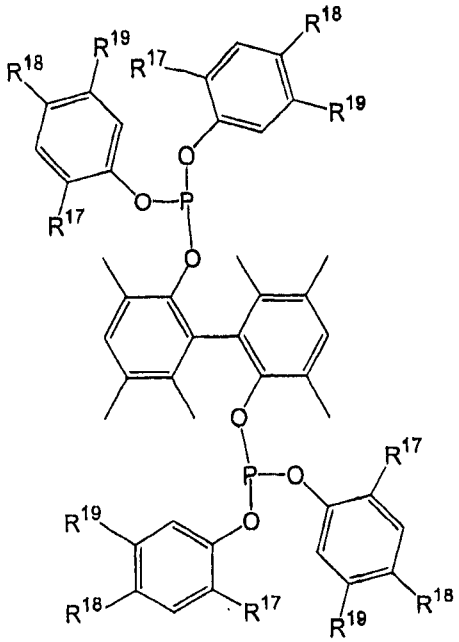
XXI



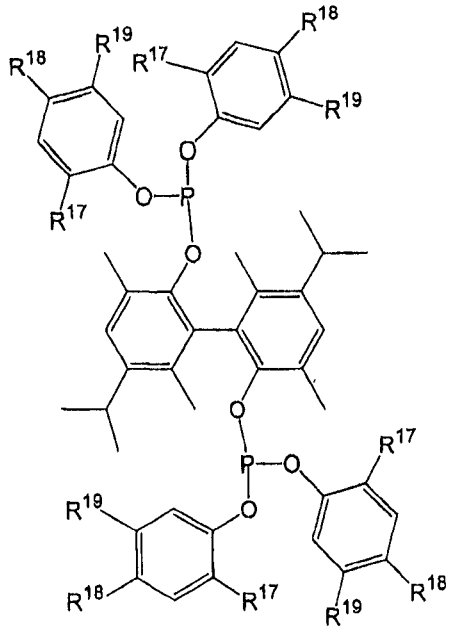
XXII



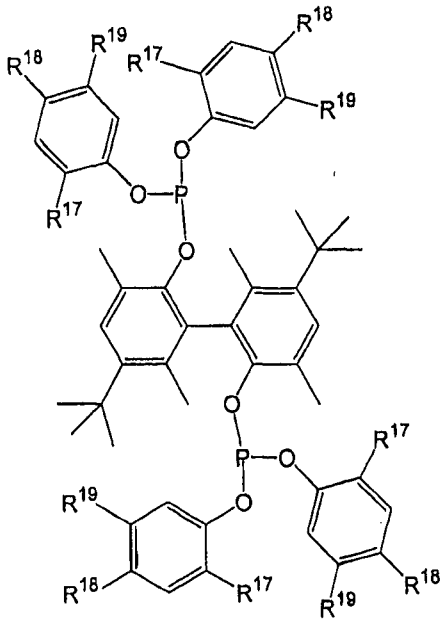
XXIII



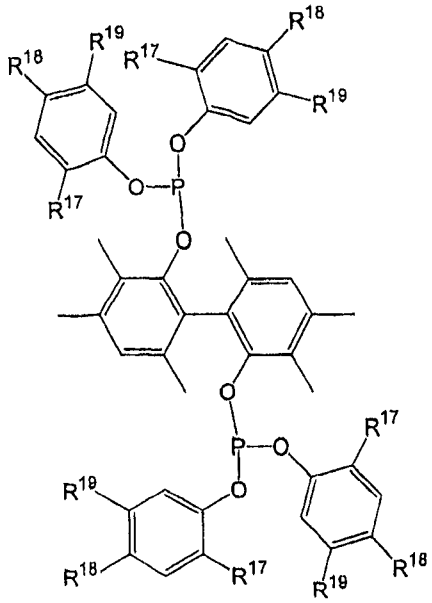
XXIV



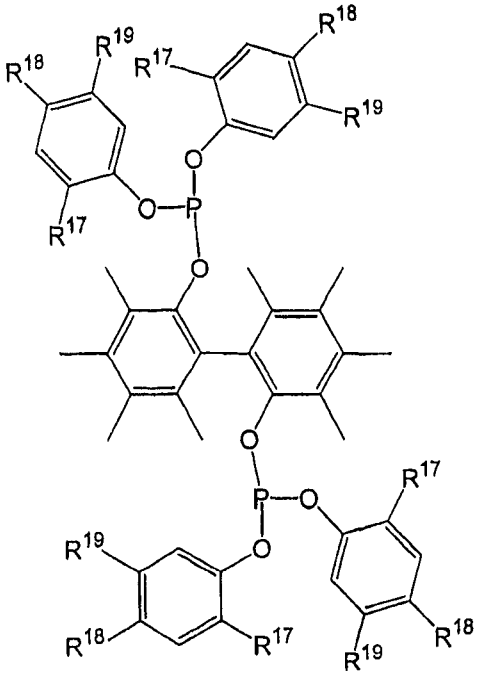
XXV



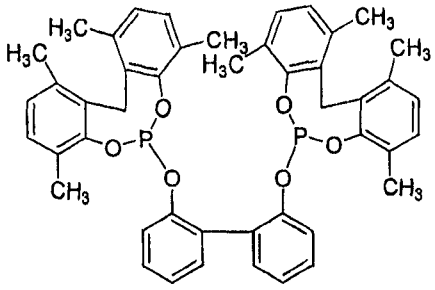
XXVI



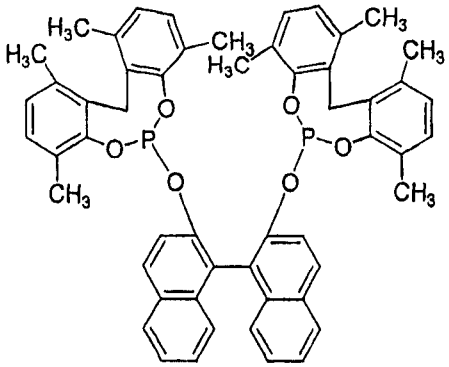
XXVII



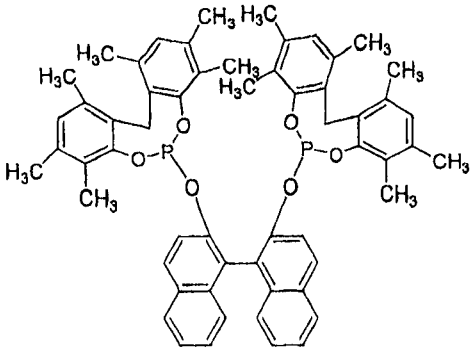
XXVIII



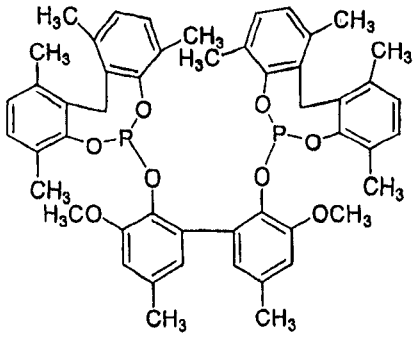
XXIX



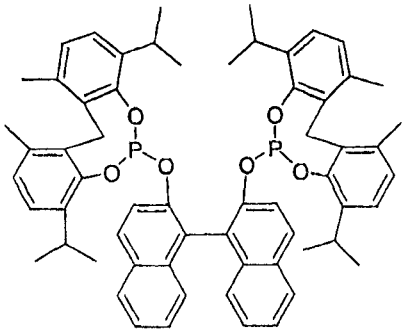
XXX



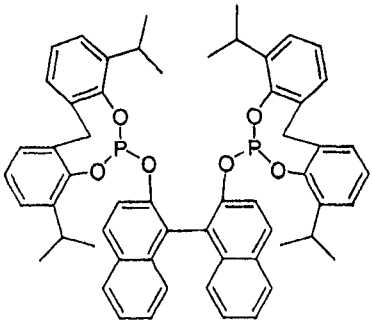
XXXI



XXXIII



XXXIV



XXXV

合适的双齿亚磷酸酯的类型公开在 U.S.专利 5,512,695、5,512,696、5,663,369、5,688,986、5,723,641、5,847,191、5,959,135、6,120,700、6,171,996、6,171,997、6,399,534 中；这些公开的内容在此全文引用作为参考。合适的双齿亚膦酸酯类型公开在 U.S.专利 5,523,453 和 5,693,843 中，其公开的内容在此全文引用约为参考。

本发明优选的实施方案使用双齿亚磷酸酯配体式 XVIII, XIII, XXI 或 XXVI 与第 VIII 族金属的结合，优选镍作为氢氰化方法的催化剂。

配体对活性镍的比例的变化为配体对镍比为 0.5:1 到配体对镍比为 100:1，优选配体对镍的比例范围是 1:1 - 4:1。本发明的配体中含有三价磷原子，其中每个三价磷原子作为亚磷酸酯是公知的，用于本发明的配体可以是单齿配体和/或双齿配体，分子中两个三价磷原子分别键合到同一个有机基团上，有机基团将三价磷原子桥联在一起。本发明也可以是和超过 2 个或聚合性质的多个磷原子的多齿配基，其中的配基/催化剂组分不能均相地溶解在过程的混合物中。

本发明的方法任选在一种或几种路易斯酸助催化剂存在下进行，路易斯酸助催化剂影响催化剂体系的活性和选择性、助催化剂可以是无机或有机金属化合物，其中的阳离子选自钪、钛、钒、铬、镁、铁、钴、铜、锌、硼、铝、钇、锆、铌、钼、钙、铼和锡，其实例包括但是不限于 $ZnBr_2$、ZnI_2、$ZnCl_2$、$ZnSO_4$、$CuCl_2$、$CuCl$、$Cu(O_3SCF_3)_2$、$CoCl_2$、CoI_2、FeI_2、$FeCl_3$、$FeCl_2$、$FeCl_2(THF)_2$、$TiCl_4(THF)_2$、$TiCl_3$、$TiCl_3$、$ClTi(OiPr)_2$、$MnCl_2$、$ScCl_3$、$AlCl_3$、$(C_8H_{17})AlCl_2$、$(C_8H_{17})_2AlCl$、$(iso-C_4H_9)_2AlCl$、$(C_6H_5)_2AlCl$、$(C_6H_5)AlCl_2$、$ReCl_5$、$ZrCl_4$、$NbCl_5$、VCl_3、$CrCl_2$、$MoCl_5$、YCl_3、$CdCl_2$、$LaCl_3$、$Er(O_3SCF_3)_3$、$Yb(O_2CCF_3)_3$、$SmCl_3$、$B(C_6H_5)_3$、$R^{20}SnO_3SCF_3$，其中 R^{20} 是烷基或芳基基团)。优选的助催化剂包括 $CdC1_2$、$FeCl_2$、$ZnC1_2$、$CoCl_2$、CoI_2、$AlCl_3$、$B(C_6H_5)_3$ 和 $(C_6H_5)_3Sn(CF_3SO_3)$。助催化剂对反应中的第 VIII 族过渡金属的摩尔比范围约 1:16 到约 50:1，优选 0.5:1 到约 2:1。

本发明配体组合物可以用于形成催化剂，用于 1,2,4 - 三乙烯基环己烷的氢氰化反应，可以使用或不使用路易斯酸助催化剂。

方法包括在催化剂存在下将 1,2,4 - 三乙烯基环己烷和含有氰化氢的流体在足以产生腈的条件下接触。任何含有约 1 - 100%HCN 的流体都可以使用，可以使用纯的氰化氢。

氢氰化方法例如将 1,2,4 - 三乙烯基环己烷、催化剂和任选的溶剂加入到合适的容器如反应釜中，形成反应混合物，氰化氢最初和其它组分结合形成混合物，但是优选在其它组分混合后，将 HCN 慢慢加入到混合物中。氰化氢可以作为液体或蒸汽转移到反应中，因此另外的方法如本领域所公知的那样，可以使用羟腈作为 HCN 的来源。

另一合适的工艺是将催化剂和使用的溶剂(假如需要的话)加入到容器中，再将 1,2,4－三乙烯基环己烷和 HCN 慢慢加入到反应混合物中。

1,2,4－三乙烯基环己烷对催化剂的摩尔比为约 10:1 到约 10,000:1，HCN:催化剂的摩尔比为 5:1－10,000:1。该方法能够以连续或分批的方式进行。

优选搅动反应混合物，例如搅拌或振荡。本发明的化合物能够使用公知的常规方法，例如色谱方法或分馏技术单独从反应混合物中分离出来。

氢氰化反应可以使用或不使用溶剂进行，假如使用，溶剂在反应温度和压力下应该是液体，并且对 1,2,4－三乙烯基环己烷和催化剂是惰性的。

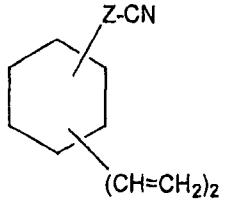
合适的溶剂的实例包括烃类如苯、二甲苯或其混合物；醚类如四氢呋喃(THF)，腈类如乙腈，己二腈或其两种或两种以上的结合，1,2,4－三乙烯基环己烷本身能够作为溶剂。

合理的温度在某些程度上依赖于所使用的特定催化剂以及需要的反应速度，通常使用的温度为－25℃至 200℃，优选范围是约 0℃到约 120℃。

该方法能够在大气压力下进行，优选压力为 50.6－1013kPa。假如需要，可以采用直到 10,000kPa 或更高的高压。

所需的时间范围从几秒到数小时(如 2 秒到 72 小时)，依赖于特定的条件和操作方法。

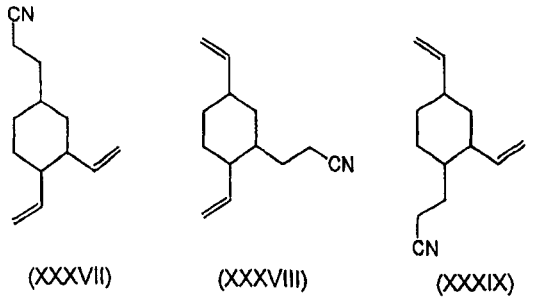
在第一个优选的实施方案中，本发明涉及具有通式(XXXVI)的化合物：



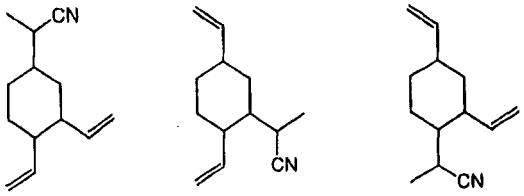
(XXXVI)

单独的化合物或与另一物质的混合，其生产方法和从该化合物得

到的衍生物。对于式 XXXVI 化合物的生产，将 1,2,4－三乙烯基环己烷和氰化氢在第 VIII 族催化剂存在下反应，优选镍、配体和任选的路易斯酸助催化剂。在所述实施方案中，得到的产品混合物通常包括带有直链氰基和两个稀基基团的环己烷衍生物，例如得到的产品包括式 XXXVII，XXXVIII 和 XXXIX 的混合物，同时存在少量以 XL，XLI 和 XLII 表示的异构体。

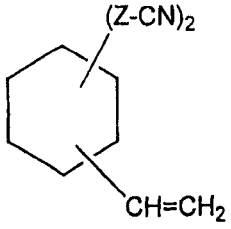


(XXXVII) (XXXVIII) (XXXIX)



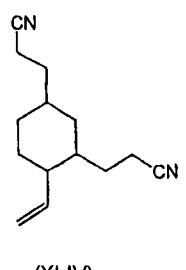
(XL) (XLI) (XLII)

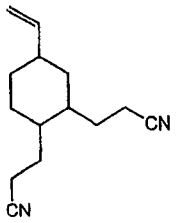
在另一优选实施方案中，本发明涉及具有通式(XLIII)的化合物：

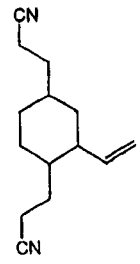


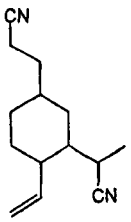
(XLIII)

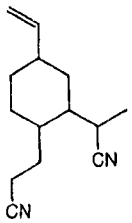
单独的化合物或与另一物质的混合物，其生产方法和从该化合物得到的衍生物。对于生产化合物式 XLIII，将 1,2,4－三乙烯基环己烷和氰化氢在第 VIII 族催化剂存在下反应，优选镍，配体和任选的路易斯酸助催化剂。在所述实施方案中，得到的产品混合物包括式 XLIV，XLV 和 XLVI 的混合物，同时存在少量以 XLVII－LV 表示的异构体。

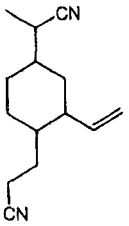

(XLIV)

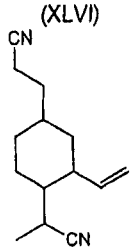

(XLV)

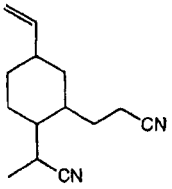

(XLVI)

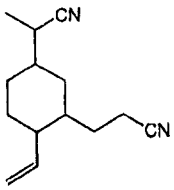

(XLVII)

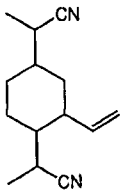

(XLVIII)

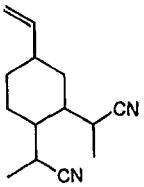

(XLIX)

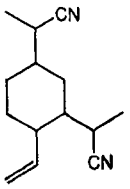

(L)


(LI)

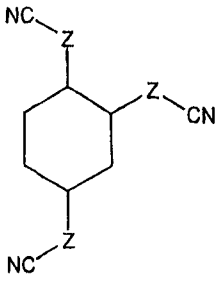

(LII)


(LIII)

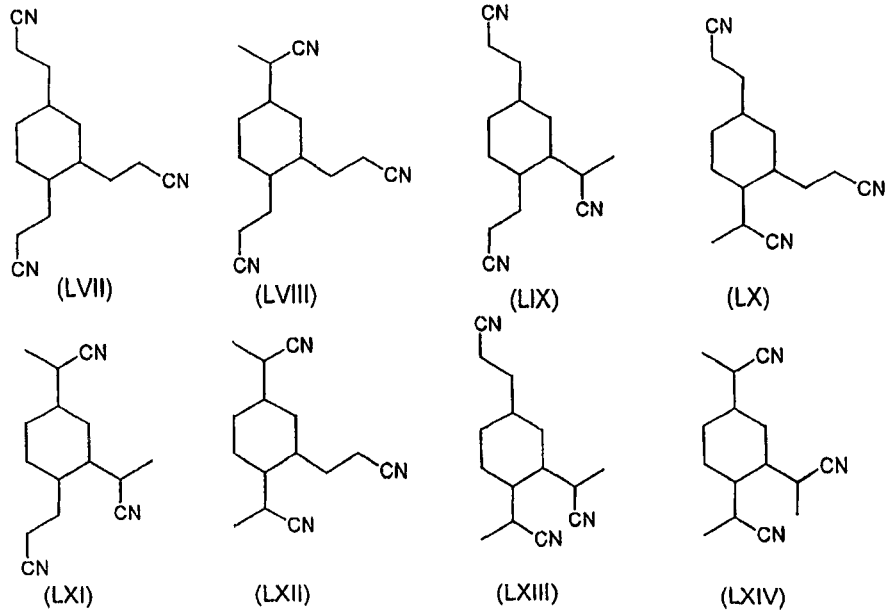

(LIV)


(LV)

在另一优选实施方案中，本发明涉及具有通式（LVI)的化合物:


(LVI)

单独的化合物或与另一物质的混合物，其生产方法和从该化合物得到的衍生物，其中 Z 的定义如上。对于生产化合物式 LVI，将 1,2,4－三乙烯基环己烷和氰化氢在第 VIII 族催化剂存在下反应，优选镍，配基和任选的路易斯酸助催化剂。在所述实施方案中，得到的产品混合物包括式 LVI 和少量的化合物 LVIII－LXIV。



含有氰基基团的环己烷衍生物能够以单独或混合物的形式通过进一步官能化用于其它方面，例如它们能够通过氢化反应转化为其相应的胺，因此(I－A)化合物（单一或与其异构体的混合物）在催化剂存在下和氢接触，任选存在溶剂，可以转化产生化合物胺(I－B)。

在氢化方法中，原料(即化合物(I－A)，单一或与其异构体的混合物)和氢接触。氢对原料的摩尔比不是重要的，只要有足量的氢存在产生所需的衍生物(I－B)，但是优选使用过量的氢。氢压通常范围是约340kPa－10340kPa，优选约1480到约7000kPa。氢化方法在温度约50℃到约180℃进行，优选65℃到约100℃。

将腈转化为胺的优选催化剂包括一种或几种的一系列过渡金属元素，优选使用铁、钴、镍、铑及其结合。氢化催化剂还可以包括除了上述过渡金属以外的一种或几种元素，例如第IA族元素(包括锂，钠和钾)、第IIA族(包括镁和钙)元素、钛、第VI族(包括铬，钼和钨)元素、第VIII族(包括钯)元素和/或铝、硅、硼和/或磷。

氢化催化剂也能够以合金的形式使用，包括两种或多种元素的固体溶液。

用于氢化的过渡金属也可以载于无机载体上，例如氧化铝、氧化镁及其结合，所述金属能够通过本领域技术人员公知的任何方法载于无机载体上，例如浸渍、共沉淀、离子交换或其两种或两种以上方法

的结合。在氢化反应以前可以通过本领域技术人员公知的任何方法将金属还原，例如使用氢、甲醛或肼预处理。

氢化催化剂能够以任何合适的物理形状或形式存在。它们可以是可流动的形式、粉末、挤出物、片剂、小球或两种或两种以上形式的结合。氢化催化剂也可以是海绵金属形式，例如 Raney®镍和 Raney®钴。氢化催化剂对原料(即化合物(I－A)（单一的或混合物形式和/或异构体)）的摩尔比可以是任何比例，只要其比例能够催化其氢化反应。氢化催化剂对原料的重量比通常的范围约 0.0001:1 到约 1:1，优选约 0.001:1 到约 0.5:1。假如催化元素载于无机载体上，或者是合金或固体溶液的一部分，存在的催化剂元素的范围基于氢化催化剂的总量通常为约 0.1 到约 60，优选约 1 到约 50，最优选 2 到约 50 重量百分数。

优选的腈氢化催化剂是海绵状金属类型的催化剂，其金属组分是铁、钴、镍或其结合。市场上买到的这种催化剂是助催化或非－助催化的 Raney® Ni 或 Raney® Co 催化剂，它们能够从 W. R. Grace 和 Co.(Chattanooga，TN)得到，或者任选的海绵金属催化剂例如能够从 Activated Metals Corporation (Sevierville，TN) 或 Degussa (Parsippany，NJ)得到。

氢化反应任选在溶剂存在下进行，合适的溶剂包括本领域技术人员公知的用于氢化反应的溶剂。它们的实例是胺类、脂肪醇、芳香化合物、醚类、酯类(包括内酯)和酰胺(包括内酰胺)。溶剂的具体实例包括：氨、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、任何异构的丙醇、任何异构的丁醇和水。优选的溶剂包括氨，甲苯和甲醇。应该认识到溶剂的作用是降低体系的粘度，改进催化剂在反应容器中的流动性，以及移去来自原料和产品的反应热。存在的溶剂数量范围是反应混合物总量的 1%－75%重量（不包括催化剂），优选 10%－50%。

任选的助催化剂在氢化方法中用于改变反应速度和/或改变反应的选择性。合适的助催化剂包括水、碱金属或碱土金属氢氧化物、季铵氢氧化物、季铵氰化物、季铵氟化物及其它们的结合。存在的助催化剂数量是反应混合物总量的 10ppm－3%重量（不包括催化剂），优选 50ppm－1.5%。

应该理解，产品(I－A)或(I－B)中的任何烯类含量(即任何碳－碳双键)可以使用本发明的氢化反应使其饱和，进一步说明的是对于烯类氢

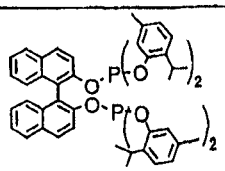
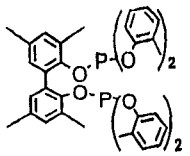
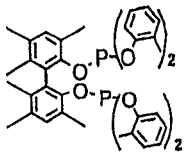
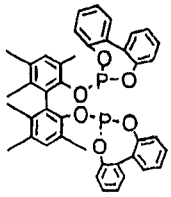
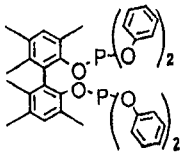
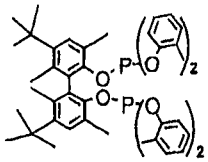
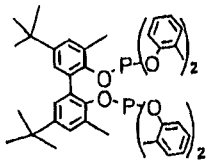
化反应的优选催化剂包括钯、铑、镍和/或钌，烯类成分的氢化反应能够在将腈氢化为胺的之前，期间或以后进行。所述方法产生化合物(I－C)和/或化合物(I－D)。本发明的产品能够用作聚合物产物的单体，或者作为香料中间体。

在一般性地描述了本发明之后，通过参考某些具体实施例可以进一步理解本发明，除非另有说明实施例的目的仅仅是为了说明本发明，而不是用于限制本发明。

实施例

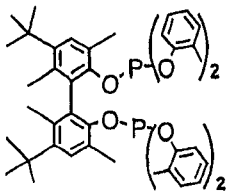
实施例 1－8－氢氰化反应

通过在甲苯中结合 $Ni(COD)_2$ 和亚磷酸酯配体制备催化剂溶液，比例为 Ni:配体 = 1:1.1。将该溶液加入到反应容器中，再加入 1,2,4－三乙烯基环己烷到反应容器中，1,2,4－三乙烯基环己烷对催化剂的比例是 70:1。通过将 $ZnCl_2$ 加入到乙腈中制备助催化剂溶液，比例为 Ni:Zn = 1:1。将该溶液加入到反应容器中。氰化氢通过蒸气管加入到反应容器中，氰化氢储罐处于室温，反应容器保持在 50℃。反应进行 24 小时，此后样品通过标准 GC 方法进行分析，所有产品都通过 MS 和 NMR 光谱进行分析，并且和分馏得到的数据进行比较。

实施例	配体	助催化剂	组成 [%]	化合物 [%] (XXXVI)	(XLIII)	(LVI)
1		$ZnCl_2$	99.7	1.3	15.5	82.8
2		$ZnCl_2$	99.3	8.6	39.0	51.7
3		$ZnCl_2$	84.7	41.8	33.1	9.9
4		无	88.7	62.0	25.2	1.5
5		$ZnCl_2$	87.1	44.2	34.2	8.7
6		$ZnCl_2$	87.4	41.7	35.3	10.4
7		$ZnCl_2$	76.6	47.9	24.9	3.8
8		$ZnCl_2$	84.5	45.4	30.6	8.5

实施例 9－氢氰化反应

在 500 ml 烧瓶中将 1,2,4－三乙烯基环己烷(100g，0.62mol)与 $Ni(COD)_2$(0.85g，3.1mmol)和以下配体 XXVI 的(2.58g，3.4mmol)甲苯(10g)溶液混合，其中 R^{17}=Me，R^{18}、R^{19}=H。



往其中加入 $ZnCl_2$(0.46g，3.4mmol)在乙腈(10ml)中的溶液。制备氰化氢(52g，1.91mol)在乙腈(77.6g)中的溶液，使用注射泵加入到上述混合物中。在 1 小时 45 分钟期间加料速度为 115.6ml/小时，并且维持在 50℃。产品组分分析结果如下:

	(XXXVI)	(XLIII)	(LVI)
60 分钟	13.15%	43.2%	40.4%
120 分钟	0.95%	12.66	85.23%

实施例 10－氢氰化反应

在烧瓶中混合 1,2,4－三乙烯基环己烷(50g，0.31mol)和 $Ni(COD)_2$(0.42g，1.6mmol)和以下配体$(R^1O)_3P$，II，(4.78g，15.4mmol)的甲苯(25g)溶液，其中 R^1=－C_6H_5。往其中加入 $ZnCl_2$(0.21g，1.5mmol)在乙腈(10ml)中的溶液。制备氰化氢(8.3g，0.31mol)在乙腈(12.5g)中的溶液，使用注射泵加入到上述混合物中。17 小时以后于 50℃加料，速度为 1.5ml/小时，产品组分分析如下:

	(XXXVI)	(XLIII)	(LVI)
17 小时	15.0%	0.8%	－

实施例 11－氢化反应

往 100cc 带搅拌的压力釜中加入 21.18g(LVI)，4g 甲醇和 2g Raney® Co 2724 的浆状物(Grace Davison Catalysts，Chattanooga，TN)。密封反应器，检查漏泻情况，然后加入 30g 干燥的氨，将反应器用氢加压到 250psig，然后加热到 75℃，此时压力用氢提高到 900psig。反应进行 12 小时，在此期间将氢补充到反应器，以维持反应器的压力

900psig。反应完成后过虑混合物，真空蒸馏得到 18.45g 无色产品。产品显示的红外和核磁共振光谱和不存在腈而存在胺一致。

实施例 12－氢化反应

往 100cc 带搅拌的压力釜中加入 22.3g(XLIII)，2.0g 甲醇和 2g Raney® Co 2724 浆状物，密封反应器，检查漏泻情况，然后加入 30g 干燥的氨，将反应器用氢加压到 250psig，然后加热到 75℃，此时压力用氢提高到 900psig。反应进行 6 小时，在此期间将氢补充到反应器，以维持反应器的压力 900psig。反应完成后过虑混合物，蒸发除去溶剂。产品显示的红外(IR)和核磁共振(NMR)光谱和不存在腈而存在胺和烯烃一致。即烯烃残留在分子中，并且可以进一步官能化或氢化。产品再次加入到 100cc 带搅拌的压力釜中，同时加入 2g 5% Pd/C 催化剂和 30g 四氢呋喃，加热到 75℃，用氢加压到 500psig 4 小时。由于产品的 NMR 显示产品中还残留烯烃，再使用 5% Pd/C 催化剂进行再氢化，最后过滤产品混合物，于真空下蒸馏，得到 14.51g 无色产品，NMR 和 IR 光谱和不存在腈和烯烃，而存在胺一致。