

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780023877.0

[51] Int. Cl.

C07C 45/28 (2006.01)

C07C 49/607 (2006.01)

C07C 49/413 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 8 日

[11] 公开号 CN 101479225A

[22] 申请日 2007.6.27

[21] 申请号 200780023877.0

[30] 优先权

[32] 2006.6.29 [33] EP [31] 06116261.6

[86] 国际申请 PCT/EP2007/056396 2007.6.27

[87] 国际公布 WO2008/000757 德 2008.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.25

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 J·H·特莱斯 B·勒斯勒尔

R·平科斯 G·特本 C·米勒

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 李小梅

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

制备环酮的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法。该方法至少包括以下步骤：(a)用一氧化二氮氧化至少包含具有 7-16 个碳原子和至少一个 C-C 双键的环烯烃的组合物(I)，得到组合物(A)；(b)用至少一种碱处理所述组合物(A)，得到组合物(B)。

1. 一种制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法，该方法至少包括以下步骤：

(a) 用一氧化二氮氧化包含至少一种具有 7-16 个碳原子和至少一个 C-C 双键的环烯烃的组合物(I)，得到组合物(A)，

(b) 用至少一种碱处理所述组合物(A)，得到组合物(B)。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述步骤(b)包括子步骤(b1)和(b2)：

(b1) 用至少一种碱处理组合物(A)，

(b2) 去除所述碱。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中所述碱选自氢氧化钠和氢氧化钾。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其中步骤(b)中的处理在 100-250°C 的温度下进行 1 分钟-10 小时。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法，其中所述环烯烃具有至少两个 C-C 双键。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的方法，其额外包括步骤(c)：

(c) 在至少一种催化剂存在下氢化组合物(B)，得到组合物(C)。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法，其中未反应的原料或副产物在步骤(a)之后且在步骤(b)之前从组合物(A)中去除，得到组合物(A')。

8. 根据权利要求 6 或 7 的方法，其进一步包括在步骤(c)之后的蒸馏提纯。

9. 根据权利要求 1-8 任一项的方法，其中所述环烯烃为环十二碳三烯。

10. 根据权利要求 1-9 任一项的方法，其中所述环烯烃为由丁二烯通过三聚制备的环十二碳三烯。

11. 根据权利要求 1-8 任一项的方法，其中所述环烯烃为环十二碳烯。

制备环酮的方法

本发明涉及一种制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法,该方法至少包括用一氧化二氮氧化包含至少一种具有 7-16 个碳原子和至少一个 C-C 双键的环烯烃的组合物(I),得到组合物(A),并用至少一种碱处理该组合物(A)得到组合物(B)。

在例如 GB 649,680 或相应的 US 2,636,898 中描述了用一氧化二氮氧化烯属化合物以形成醛或酮。在这两篇文献中概括地公开了氧化原则上可以在合适氧化催化剂存在下进行。

G. I. Panov 等人,“烯烃用一氧化二氮的非催化液相氧化 1. 环己烯到环己酮的氧化”, *React. Kinet. Catal. Lett.* 第 76 卷, 2 (2002), 第 401-405 页和 K. A. Dubkov 等人,“烯烃用一氧化二氮的非催化液相氧化 2. 环戊烯到环戊酮的氧化”, *React. Kinet. Catal. Lett.* 第 77 卷, 1 (2002) 第 197-205 页这些最近科学文献同样描述了用一氧化二氮氧化烯属化合物。E. V. Starokon 等人, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 268-274 中的科学文章“烯烃用一氧化二氮液相氧化为羰基化合物”也报道了在液相中用一氧化二氮氧化烯烃的机理研究。

使用一氧化二氮从烯烃合成羰基化合物也描述于各种国际专利申请中。因此, WO 03/078370 描述了使用一氧化二氮从脂族烯烃制备羰基化合物的方法。该反应在 20-350°C 的温度和 0.01-100 个大气压的压力下进行。WO 03/078374 描述了相应的制备环己酮的方法。WO 03/078372 制备了具有 4-5 个碳原子的环酮。根据 WO 03/078375, 在这些工艺条件下从具有 7-20 个碳原子的环烯烃制备环酮。WO 03/078371 公开了从取代的烯烃制备取代的酮的方法。WO 04/000777 公开了使二烯烃和多烯烃与一氧化二氮反应形成对应羰基化合物的方法。

WO 2005/030690 和 WO 2005/030689 描述了制备环十二酮的方法,其中用一氧化二氮的氧化在一个工艺步骤中进行。WO 2005/030690 描述了

通过用 N_2O 氧化 1,5,9-环十二碳三烯(CDT)形成环十二碳-4,8-二烯酮然后氢化环十二碳-4,8-二烯酮得到环十二酮而制备环十二酮的方法。

在所有方法中,不经另外提纯,粗制产物的纯度不足以用于某些应用。尤其是具有含氧基团的有机化合物通常以过多量包含在获得的产物中。

在用一氧化二氮氧化烯烃中,例如醛可能形成为副产物,如例如 Panov 等人, *Adv. Synth. Catal.* (2004) 346, 268-274 所述。

迄今为止的问题是对于许多应用环酮需要高纯度。因此,例如环十二酮是制备例如月桂内酰胺、十四烷双酸和由其衍生的聚酰胺例如尼龙 12 或尼龙 6.12 的重要中间体。包含在环酮中的杂质例如醛仅通过常规提纯方法例如蒸馏、萃取或重结晶很难除去,因为官能团和碳原子数相似。为此,在这些情况中必须要非常复杂的提纯,例如通过多级的蒸馏或结晶。这些提纯方法因此复杂且昂贵。

因此本发明的一个目的是提供一种方法,通过该方法可以简单方式且低成本获得高纯度环酮。

根据本发明,上述目的通过一种制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法得以实现,该方法至少包括以下步骤:

(a) 用一氧化二氮氧化包含至少一种具有 7-16 个碳原子和至少一个 C-C 双键的环烯烃的组合物(I),得到组合物(A),

(b) 用至少一种碱处理所述组合物(A),得到组合物(B)。

令人惊奇地发现,尤其是,环酮与副产物,例如与具有相同或类似碳原子数的环状和开链醛的混合物可以通过首先用碱处理该混合物,例如在升高的温度下用碱处理该混合物,而将该副产物选择性地贫化。对本发明而言,术语“贫化”表示醛与环酮的比例减小,而且特别是环酮基本不受影响。

对于本专利申请而言,术语“处理”指使组合物与至少一种碱接触。

本发明方法能够获得纯度例如 > 99.5% 的环酮。本发明方法可以容易地与现有设备结合,从而不必进行昂贵的改变。另外,本发明方法可以提高用一氧化二氮氧化烯烃得到环酮的产率,因为用碱处理通常非常具有选择性,并且因此产物损失更少。

步骤(a)中的反应通常可以使用其中烯烃和一氧化二氮彼此反应的所有程序进行。

在本发明方法的步骤(a)中，环烯烃通过与一氧化二氮反应而被氧化。可以将至少一种合适的溶剂或稀释剂用于环烯烃与一氧化二氮的反应。该溶剂或稀释剂尤其为环烷烃，例如环十二烷，或环十二酮，或饱和脂族或芳族的任选烷基取代的烃。基本上所有的常规溶剂和/或稀释剂均适用，只要它们既没有 C-C 双键也没有 C-C 三键也没有醛基。

通常而言，在环烯烃与一氧化二氮的反应中不必须加入溶剂或稀释剂。

环烯烃与一氧化二氮的反应温度优选为 140-350°C，更优选 180-320°C，特别优选 200-300°C。

可以在两个或更多个温度下或者在两个或更多个温度范围内进行环烯烃与一氧化二氮的反应，前述温度和温度范围各自在上文指出的极值限定的范围内。反应期间的温度变化可以是连续或不连续的。

环烯烃与一氧化二氮的反应压力优选大于原料或产物混合物在选定的反应温度下的自生压力。压力的优选范围为 1-1000 巴，更优选 40-300 巴，特别优选 50-200 巴。

在反应容器中的压力，优选在至少一个管式反应器中的压力通常大于或等于，优选大于反应容器中原料混合物或产物混合物在选定的反应温度下的自生压力。通常而言，该反应压力的范围为 1-14 000 巴，优选从所述自生压力-3000 巴，特别优选从所述自生压力-1000 巴，非常特别优选从所述自生压力-325 巴，例如 50-200 巴。

可以在两个或更多个压力下或者在两个或更多个压力范围内进行环烯烃与一氧化二氮的反应，前述压力和压力范围各自在上文指出的极值限定的范围内。反应期间的压力变化可以是连续或不连续的。

可以用于环烯烃与一氧化二氮反应的反应器无任何特殊限制。尤其是，该反应可以分批或连续进行。因此，可以使用例如至少一个具有至少一个内部热交换器和/或至少一个外部热交换器的 CSTR(连续搅拌釜反应器)，至少一个管式反应器，至少一个壳管式反应器，或至少一个回路反应器作为反应器。同样可以配置这些反应器中的至少一个，使其具有至少两个不

同区。这些区可以例如反应条件不同，例如温度或压力不同，和/或这些区的几何结构不同，例如容积或截面不同。如果上述反应在两个或更多个反应器中进行，可以使用两个或更多个相同类型的反应器或至少两个不同类型的反应器。

环烯烃与一氧化二氮的反应优选在单个反应器中进行。例如反应优选连续进行。

在环烯烃与一氧化二氮的反应中，反应混合物在至少一个反应器中的停留时间通常至多 20 小时，优选 0.1-20 小时，更优选 0.2-15 小时，特别优选 0.25-10 小时。

在供给一氧化二氮与环烯烃的反应的进料中，一氧化二氮与环烯烃的摩尔比通常为 0.05-4，优选 0.06-1，更优选 0.07-0.5，特别优选 0.1-0.4。

环烯烃与一氧化二氮的反应的进行可以使得：在对于环酮的选择性非常高的情况下，环烯烃的转化率至多为 50%，优选为 5-30%，特别优选 10-20%。基于环酮的选择性通常为至少 90%，优选至少 92.5%，特别优选至少 93%。

根据本发明，原则上可以使任何具有 7-16 个碳原子的环烯烃或两种或更多种具有 7-16 个碳原子的不同环烯烃的任何混合物与一氧化二氮反应。合适的烯烃为例如具有一个或多个 C-C 双键的环烯烃。更优选是具有一个或多个 C-C 双键的环烯烃，例如环庚烯、环辛烯、环癸烯、环十一碳烯、环十二碳烯、1,5-环辛二烯、1,5-环十二碳二烯或 1,5,9-环十二碳三烯。

特别优选使用环十二碳烯或 1,5,9-环十二碳三烯作为烯烃。在此可以提及例如 1,5,9-环十二碳三烯，例如顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯、顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯或全反式-1,5,9-环十二碳三烯。

优选使用顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯作为环十二碳三烯。

在优选实施方案中，本发明因此提供一种如上所述的制备酮的方法，其中烯烃选自环十二碳烯和环十二碳三烯，特别是 1,5,9-环十二碳三烯。

环烯烃与一氧化二氮的反应原则上可以在催化剂存在下进行，但是也可以不加催化剂进行。

对本发明而言，可以纯形式或以包含一氧化二氮的气体混合物的形式

使用一氧化二氮。

原则上可以在本发明方法的步骤(a)中使用任何包含一氧化二氮的气体混合物。根据本发明,还可以将该包含一氧化二氮的气体混合物在其用于步骤(a)中的反应前提纯或浓缩。合适的提纯方法包括例如在有机溶剂或水中吸收该气体混合物,从吸收后的有机溶剂或吸收后的水中解吸该气体混合物,并将氮氧化物 NO_x 在该气体混合物中的含量设定为基于该气体混合物的总体积不超过 0.01 体积%至 0.001 体积%。该方法描述于例如 DE 10 2004 046 167.8,该文献的相关内容全文引入本专利申请作为参考。

所用的包含一氧化二氮的气体混合物原则上可以源自任何来源。尤其是,可以将如 DE 10 2004 046 167.8 中所述方法的废气用作一氧化二氮源。

在本发明的上下文中,使用的术语“气体混合物”指的是在环境压力和环境温度下呈气态的两种或更多种化合物的混合物。在不同温度或不同压力下,该气体混合物可以呈另一种物质状态,例如液态,对本发明而言这还是称为气体混合物。

本发明可以使用各种废气的混合物。

在本发明另一个优选的实施方案中,所述至少一种包含一氧化二氮的废气源自己二酸车间、十二烷二酸车间、羟基胺车间和/或硝酸车间,后者继而优选使用来自己二酸车间、十二烷二酸车间或羟基胺车间的废气进行操作。

根据本发明,气体混合物可以气态形式使用。但是还可以首先处理该包含一氧化二氮的气体混合物使得该气体混合物以液体或超临界形式存在,然后使用它们。该气体混合物或一氧化二氮可以通过适当选择压力或温度液化。对本发明而言同样可以将该气体混合物溶于溶剂中。

根据本发明,组合物(I)通常包含的环烯烃的量超过 80 重量%,优选为 85-99.999 重量%,特别是 90-99.99 重量%,特别优选 92-99.9 重量%,例如 95-99.8 重量%。除了环烯烃,组合物(I)通常还可以包含另外化合物,特别是有机化合物。

组合物(I)可以包含例如乙烯基环己烯、环辛二烯和例如 1,5,9-环十二碳三烯的双环异构体作为有机化合物。还可以含有痕量的 C_{16} 组分、 C_{24}

组分或更高级低聚物。

在本发明方法步骤(a)的反应中, 组合物(I)中包含的环烯烃用一氧化二氮氧化。这产生包含至少一种环酮的组合物(A)。

本发明方法中的组合物(A)包含至少一种具有 7-16 个碳原子的环酮。根据本发明, 组合物(A)包含的环酮量超过 5 重量%, 优选超过 10 重量%, 更优选为 10-90 重量%, 特别是 11-50 重量%, 特别优选为 12-40 重量%, 非常特别优选为 13-30 重量%, 例如为 14-20 重量%, 或 15-18%。该组合物(A)除了包含环烯烃以外, 通常还包含另外化合物, 尤其是有机化合物, 例如未反应的原料或具有含氧基团的有机化合物, 例如醇、醛或环氧化物。在此, 该有机化合物可以具有特别是与组合物(A)中所包含的环酮的碳原子数相同的碳原子数。

组合物(A)可以直接用于本发明方法的步骤(b)中。但是也可以在步骤(b)之前将组合物(A)进行中间处理。例如, 可以从该组合物(A)中分离未反应的原料。同样可以分离氧化副产物, 例如二酮。根据本发明, 优选可以分离未反应的原料和二酮。该分离可以例如通过在一个或多个塔中蒸馏来进行, 优选在至少两个塔中进行。

根据本发明, 组合物(A)可以在步骤(b)用至少一种碱处理。该处理的工艺条件可以在宽的范围内变化, 只要确保至少一种干扰性次要组分的浓度、特别是至少一种醛的浓度降低即可。

根据本发明, 醛的量在上述处理中减少而环酮基本不受影响。根据本发明, 此处开链醛优选降解程度超过 90%, 特别是超过 95%, 且特别优选 99.99%。具有环外醛基的环醛优选降解程度高达 30%, 特别是高达 35%, 特别优选高达 40%。根据本发明, 环酮的降解程度仅为 0.5-2.0%, 优选为 0.75-1.75%, 特别是 1.0-1.5%。

通常而言, 用碱的处理持续进行直到至少 90%、优选至少 95% 的干扰性次要组分、特别是上述至少一种醛、优选至少一种开链醛已经反应掉。

根据本发明, 步骤(b)中的用至少一种碱的处理优选进行 1 分钟-10 小时, 特别是 5 分钟-5 小时, 特别优选 10-60 分钟, 更优选 20-50 分钟。

本发明方法中的处理可以特别是在 100-250°C、优选 110-220°C、特别

优选 120-200°C、更优选 150-190°C 的温度下进行。

在另一个实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法，其中步骤(b)中的处理在 100-250°C 的温度下进行 1 分钟-10 小时。

所有可能类型的反应器均适用于用碱的处理。对于连续反应，优选使用具有管特征的反应器，例如管式反应器、搅拌容器的级联或类似反应器。对于不连续方法(分批法)，简单的搅拌容器就很合适。反应优选在液相中基本均相地进行。

步骤(b)中的处理优选包括两个子步骤(b1)和(b2)，其中组合物(A)在步骤(b1)中用至少一种碱处理，并且该碱在步骤(b2)中分离出来。

在另一个实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法，其中该步骤(b)包括子步骤(b1)和(b2)：

(b1) 用至少一种碱处理组合物(A)，

(b2) 去除所述碱。

(b2)中碱的去除可以用所有常规方法进行，例如通过蒸馏。特别是如果 NaOH 或 KOH 用作碱，则优选通过蒸发(例如形式为降膜式蒸发器、刮板式薄膜蒸发器或螺旋管式蒸发器)去除，或通过萃取碱去除，例如用水萃取碱去除。

对于本发明，原则上可以使用所有合适的碱。优选使用其共轭酸的相对于水的 $pK_a > 9$ 的有机或无机碱。对于本发明，优选例如三烷基胺，碱金属醇盐或碱土金属醇盐，以及四烷基铵，碱金属或碱土金属氢氧化物。非常特别优选氢氧化钠和氢氧化钾。

在另一个实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法，其中所述碱选自氢氧化钠和氢氧化钾。

根据本发明，上述碱可以作为纯物质或作为溶液使用。液态碱优选不加溶剂使用。固体碱优选作为溶液使用。共轭酸优选用作溶剂。特别优选的碱 NaOH 和 KOH 优选作为浓水溶液使用。作为溶液使用的碱优选浓度至少为 25 重量%，特别是至少 40 重量%，特别优选约 50 重量%。

步骤(b)中使用的碱的量可以在宽范围内变化。可以使用 0.01-5mol 碱

/mol 醛。优选使用 0.05-2 mol 碱/mol 醛。特别优选使用 0.1-1mol 碱/mol 醛。

用碱的处理在 100-250°C 的温度下进行。反应优选在 110-220°C 下进行。反应特别优选在 150-190°C 下进行。处理的持续时间取决于所选的温度、碱的类型和量以及所需的醛贫化程度。条件的选择应优选使得处理的持续时间为 1 分钟-10 小时，例如 10 分钟-5 小时，尤其是 20 分钟-2 小时，特别是 30 分钟-1.5 小时，特别优选 40 分钟-1 小时。

在优选实施方案中，用碱的处理在 160-185°C 的温度下进行 30-40 分钟。处理优选使用基于整个组合物为 0.1-0.15 重量%的氢氧化钠进行。在特别优选的实施方案中，用碱的处理在 160-185°C 的温度下使用基于整个组合物为 0.1-0.15 重量%的氢氧化钠进行 30-40 分钟。

根据本发明，组合物(B)包含至少一种环酮。该组合物(B)通常包含的环酮量超过 40 重量%，优选为 50-99.9 重量%，特别是 55-99 重量%，特别优选 60-95 重量%。

组合物(B)可以例如还包含其它有机化合物，例如 1,5,9-环十二碳三烯、1,2-环氧环十二碳-5,9-二烯、环十一碳二烯甲醛、C₁₂-二酮或痕量低聚化合物。组合物(B)可以包含例如 0.2-0.6 重量%的 1,5,9-环十二碳三烯、0.01-0.1 重量%的 1,2-环氧环十二碳-5,9-二烯、0.5-1.2 重量%的环十一碳二烯甲醛、0.5-3.0 重量%的 C₁₂-二酮或痕量低聚化合物。

在至少部分碱已经分离后，组合物可以进行中间处理。

本发明方法中使用的环烯烃优选具有至少两个 C-C 双键，例如具有 2、3、4 或 5 个 C-C 双键。

在另一个实施方案中，本发明因此提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法，其中该环烯烃具有至少两个 C-C 双键。

如果环烯烃具有超过一个 C-C 双键，则优选仅一个 C-C 双键在本发明方法步骤(a)的氧化过程中被氧化。

根据本发明，步骤(a)中氧化的进行应使得在反应中发生非常少的回混，特别理想的是没有回混。

如果在步骤(a)中组合物(I)包含的环烯烃仅一个 C-C 双键被氧化，则对

于本发明，在步骤(b)之后组合物(A)或组合物(B)中包含的环酮的至少一个剩余 C-C 双键可以在其它反应步骤中反应。为了本发明，该至少一个剩余 C-C 双键优选被氢化。

根据本发明，步骤(b)中获得的组合物(B)在步骤(c)中氢化。

在步骤(c)的氢化中，包含在组合物(B)中的环酮被氢化。这产生包含优选不再有任何 C-C 双键的环酮的组合物(C)。

在另一个实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法，其还包括步骤(c)：

(c) 在至少一种催化剂存在下氢化组合物(B)得到组合物(C)。

组合物(C)通常包含的环酮量超过 80 重量%，优选为 85-99.9 重量%，特别是 88-99.9 重量%，特别优选 90-99.6 重量%，更优选 92-99.0 重量%。除了环酮，组合物(C)通常还包含其它化合物，特别是有机化合物，优选具有含氧基团的那些，例如醇、醛或环氧化物。该有机化合物可以特别是与组合物(C)所含环酮具有相同的碳原子数。

特别是，组合物(C)中的次要组分含量尤其是少于 20 重量%，特别是少于 15 重量%，特别优选少于 12 重量%。例如，次要组分含量为 0.001-10 重量%，特别是 0.1-9 重量%，优选 0.5-5 重量%，特别优选 1-4 重量%。

根据本发明，组合物(B)可以直接用于步骤(c)。但是对于本发明同样可以先处理组合物(B)然后将其用于步骤(c)。

所有合适的催化剂都可以用于步骤(c)中的氢化。尤其是，可以使用至少一种均相催化剂或至少一种非均相催化剂，或既使用至少一种均相催化剂又使用至少一种非均相催化剂。

可以使用的催化剂优选包含至少一种元素周期表第 7、8、9、10 或 11 过渡族的金属。可用于本发明的催化剂更优选包含至少一种选自 Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu 和 Au 的元素。尤其是，可用于本发明的催化剂含有至少一种选自 Fe、Ni、Pd、Pt 和 Cu 的元素。可用于本发明的催化剂特别优选含有 Pd、Pt、Ru 或 Ni。

合适的均相催化剂为例如含有至少一种第 8、9 或 10 过渡族元素的均相催化剂。进一步优选含有 Ru、Rh、Ir 和/或 Ni 的均相催化剂。可以提

及的实例为 $\text{RhCl}(\text{TTP})_3$ 和 $\text{Ru}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}$ 。特别优选包含 Ru 的均相催化剂。例如使用如描述于 US5,180,870、US5,321,176、US5,177,278、US3,804,914、US5,210,349、US5,128,296、US B316,917 以及 D.R. Fahey, J. Org.Chem. 38(1973)第 80-87 页中的均相催化剂,这些文献的相关公开内容作为参考全部引入本专利申请中。这类催化剂例如 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_3\text{Ru}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ 、 $(\text{TPP})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuH}_2$ 、 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuH}_2$ 、 $(\text{TPP})_2(\text{CO})_2\text{RuClH}$ 或 $(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{RuCl}_2$ 。

另一种的合适催化剂特别是至少一种非均相催化剂,在此情形下,至少一种上述金属可作为金属本身使用,或作为阮内催化剂使用和/或施用到常规载体上。优选的载体材料例如活性炭或氧化物,如氧化铝、氧化硅、氧化钛或氧化锆。同样可以尤其提及膨润土作为载体材料。如果使用两种或更多种金属,这些金属可以独立存在或以合金的形式存在。在此可以使用至少一种金属作为金属本身而至少一种其它金属作为阮内催化剂,或者使用至少一种金属作为金属本身而至少一种其它金属施用到至少一种载体上,或者使用至少一种金属作为阮内催化剂而至少一种其它金属施用到至少一种载体上,或者使用至少一种金属作为金属本身而至少一种其它金属作为阮内催化剂和至少一种其它金属施用到至少一种载体上。

使用的催化剂也可以例如是沉淀催化剂。该催化剂可以通过下述方式来制备:从催化活性组分的盐溶液中、特别是从其硝酸盐溶液和/或乙酸盐溶液中沉淀催化活性组分,例如通过添加碱金属和/或碱土金属的氢氧化物和/或碳酸盐的溶液进行前述沉淀,例如以微溶性的氢氧化物、水化氧化物、碱式的盐或碳酸盐沉淀出来,随后干燥获得的沉淀,然后通过一般在 $300-700^\circ\text{C}$ 、特别是 $400-600^\circ\text{C}$ 下煅烧将这些沉淀转化为对应的氧化物、混合氧化物和/或混合价态氧化物,将这些氧化物通过用氢气或含氢气气体在通常 $50-700^\circ\text{C}$ 、尤其是 $100-400^\circ\text{C}$ 的温度下处理而还原成各自的金属和/或具有较低氧化态的氧化化合物,并转化成实际催化活性形式。通常而言,还原通常要持续到不再形成水。在包含载体材料的沉淀催化剂的制备中,催化活性组分的沉淀可以在各自的载体材料存在下进行。催化活性组分可以有利地从各自的盐溶液中与载体材料同时沉淀出来。

优选使用包含沉积在载体材料上的催化氢化的金属或金属化合物的氢化催化剂。

除了上述包含载体材料以及催化活性组分的沉淀催化剂外，其中催化氢化活性组分已经通过例如浸渍施用于载体材料的载体材料通常也适用于本发明方法。

催化活性金属施用于载体的方式通常并不关键，并且可以以各种方式进行施用。催化活性金属可以例如通过下述方式施用于这些载体材料：用各自元素的盐或氧化物的溶液或悬浮体浸渍载体材料，干燥，并随后通过还原剂、优选通过氢气或配位氢化物还原前述金属化合物以形成各自的金属或具有较低氧化态的化合物。将催化活性金属施用于这些载体的另一种可能方式是：用催化活性金属的容易热分解的盐(例如硝酸盐)的溶液或者用催化活性金属的容易热分解的配合物(例如羰基或氢化配合物)的溶液浸渍该载体，并将已经以该方式浸渍的载体加热到 300-600℃ 的温度，以热分解吸附的金属化合物。该热分解优选在保护气氛下进行。合适的保护气体为例如氮气、二氧化碳、氢气或稀有气体。此外，催化活性金属可以通过气相沉积或通过火焰喷涂施用于催化剂载体。这些负载催化剂中的催化活性金属的含量对于本发明方法的成功原则上并不关键。通常而言，在这些负载催化剂中催化活性金属的较高含量比较低含量产生更高的时空产率。通常而言，使用其催化活性金属基于催化剂总重量的含量为 0.1-90 重量%、优选 0.5-40 重量%的负载催化剂。由于这些含量数据是基于包括载体材料在内的整个催化剂，并且各种载体材料具有非常不同的比重和比表面积，因此还可以想象得到的是，可以使用低于或高于这些数据的值而不会不利影响本发明方法的结果。当然还可以将多种催化活性金属施用于各自的载体材料。此外，催化活性金属可以通过 DE-A 25 19 817、EP 1 477 219 A1 或 EP 0 285 420 A1 的方法施用于载体。在根据前述文献的催化剂中，催化活性金属以合金形式存在，该合金通过例如将已经用上述金属的盐或配合物浸渍过的载体材料热处理和/或还原而产生。

沉淀催化剂和负载催化剂的活化均还可以在反应开始时通过存在的氢气原位进行。优选在使用前单独活化这些催化剂。

作为载体材料,通常可以使用铝和钛的氧化物、二氧化锆、二氧化硅,粘土矿例如蒙脱石,硅酸盐例如镁或铝的硅酸盐,沸石如 ZSM-5 或 ZSM-10 结构类型,或活性炭。优选的载体材料为氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、二氧化锆和活性炭。当然,还可以使用各种载体材料的混合物作为载体用于可用于本发明方法的催化剂。

根据本发明,非常特别优选的催化剂是包含 Ni、Pt 和/或 Pd 并且施用于载体的那些。非常优选的载体是活性炭、氧化铝、二氧化钛和/或二氧化硅,或包含活性炭、氧化铝、二氧化钛和/或二氧化硅。

上述至少一种非均相催化剂可以例如用作悬浮催化剂和/或用作固定床催化剂。

如果例如本发明方法步骤(c)中的氢化使用至少一种悬浮催化剂进行,则该氢化优选在至少一个搅拌反应器中进行或在至少一个泡罩塔中进行或在至少一个填充的泡罩塔中进行或在两个或更多个相同或不同反应器的结合中进行。

对于本发明,术语“不同反应器”既指不同类型的反应器,也指类型相同但是例如它们的几何结构(如它们的容积和/或它们的截面)不同和/或反应器中氢化条件不同的反应器。

如果例如本发明方法步骤(c)中的氢化使用至少一种固定床催化剂进行,则优选使用至少一个管式反应器,例如至少一个竖式反应器和/或一个壳管式反应器,其中单个反应器可以以上向流模式或下向流模式操作。如果使用两个或更多个反应器,则至少一个可以以上向流模式操作而至少一个可以以下向流模式操作。

如果例如在氢化中非均相催化剂用作悬浮催化剂,则对本发明而言其优选通过至少一个过滤步骤分离出来。以该方式分离出来的催化剂可以再循环到氢化或通到至少一个其它所需方法。同样可以将该催化剂后处理,例如为了回收包含在催化剂中的金属。

如果例如在步骤(c)的氢化中使用均相催化剂,则对本发明而言其优选通过至少一个蒸馏步骤分离出来。该蒸馏可以使用一个或两个或更多个蒸馏塔进行。用此方法分离出来的催化剂可以再循环到氢化或通到至少一个

其它所需方法。同样可以将该催化剂后处理，例如为了回收包含在催化剂中的金属。

在用于任何所需方法前，例如在再循环到本发明方法前，至少一种均相催化剂和至少一种非相催化剂都可以——如果这是必须的话——通过至少一种合适的方法再生。

从本发明使用的反应器中，热量可以以内部方式除去，例如通过冷却旋管，和/或以外部方式除去，例如通过至少一个热交换器。如果例如将至少一个管式反应器优选用于氢化，则优选将反应混合物经由除热整合到其中的外部回路循环输送。

如果在本发明方法的优选实施方案中，氢化连续进行，则更优选使用至少两个反应器，更优选使用至少两个管式反应器，更优选使用至少两个串联的管式反应器，特别优选使用精确地两个串联的管式反应器。所用反应器中的氢化条件可以各自相同或不同，并且各自在上述范围内。

如果步骤(c)中的氢化在至少一种悬浮催化剂上进行，则停留时间通常为 0.05-50 小时，例如 0.5-50 小时，优选 1-30 小时且特别优选 1.5-25 小时，非常特别优选 1.5-10 小时。此处，是否是使用主反应器和后反应器或者额外其它反应器根据本发明并不重要。在所有这些实施方案中，总停留时间都在上述范围内。

如果本发明方法中的氢化是在至少一种固定床催化剂上连续进行，则催化剂上的空速(kg 进料/升催化剂 x h)通常为 0.03-20，优选 0.05-5 和特别优选 0.1-2。是否是使用主反应器和后反应器或者额外其它反应器根据本发明并不重要。在所有这些实施方案中，总空速都在上述范围内。

通常而言，主反应器中的氢化温度为 0-350℃，优选 20-300℃，更优选 50-250℃，特别优选 80-220℃。

在本发明的氢化中，主反应器中的氢气压力通常为 1-325 巴，优选 5-300 巴，更优选 10-250 巴，特别优选 15-150 巴。

在本发明步骤(a3)中的氢化中，可以使用至少一种合适的溶剂或稀释剂。作为溶剂或稀释剂，原则上可以提及所有在氢化条件下不会氢化或以其它方式反应的所有溶剂和稀释剂，例如醇、醚、烃、水、芳族化合物或

酮，尤其是甲苯或环十二烷。

在本发明方法的优选实施方案中，步骤(c)中的氢化不加溶剂或稀释剂而进行。

在本发明方法中，可以在步骤(a)和(b)之间或在步骤(b)和(c)之间或在步骤(a)和(b)以及(b)和(c)之间进行至少一种中间处理。例如，在中间处理中可以完全或部分除去未反应的原料或副产物。如果组合物(A)的中间处理在步骤(a)之后进行，则根据本发明这样得到组合物(A')，该组合物(A')然后用于步骤(b)。同样可能的是，根据本发明，在步骤(b)之后进行组合物(B)的中间处理，该处理根据本发明于是得到组合物(B')，该组合物(B')然后用于步骤(c)。

在另一个实施方案中，本发明因此还提供一种如上所述的制备具有7-16个碳原子的环酮的方法，其中未反应的原料或副产物在步骤(a)之后且在步骤(b)之前从组合物(A)中去除，得到组合物(A')。

对于本发明而言，中间处理同样可以包括多个可以相同或不同的步骤。

另外的可能的中间处理为例如：

- 加热反应混合物；
- 改变反应混合物所处的压力。在本文中，优选例如通过例如至少一个泵和/或至少一个压缩机升高压力；
- 引入至少一种原料。特别地，可以引入溶剂。
- 通过至少一种合适措施取出形成的产物，例如优选通过至少一个蒸馏步骤。
- 通过至少一种合适措施取出未反应的原料，例如优选通过至少一个蒸馏步骤。

对于本发明而言，本发明方法可以在步骤(c)之后包括其它步骤，例如提纯步骤或分离不需要的副产物的步骤。

步骤(c)之后，可以例如用至少一种酸或至少一种包含至少一种过渡金属的催化剂对组合物(C)进行热处理，或可以通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进行进一步提纯。

但是根据本发明，优选的是，在步骤(c)中的氢化之后获得的组合物(C)

不进行包括如下步骤的任何处理:

(i) 用至少一种酸或至少一种包含至少一种过渡金属的催化剂对组合物(C)进行热处理, 和

(ii) 通过选自蒸馏、萃取和结晶的方法进行进一步提纯。

在本发明的特别优选实施方案中, 组合物(C)的蒸馏提纯在步骤(c)之后进行。

在另一个实施方案中, 本发明因此还包括一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法, 该方法包括在步骤(c)之后的蒸馏提纯。

在本发明优选的实施方案中, 环十二碳三烯, 优选 1,5,9-环十二碳三烯用作包含在组合物(I)中的环烯烃。

在另一个实施方案中, 本发明因此还提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法, 其中所述环烯烃为环十二碳三烯。

如果使用环十二碳三烯, 则对于本发明而言优选包括步骤(c)的本发明方法。

环十二碳三烯优选通过丁二烯的三聚获得。

在另一个优选的实施方案中, 本发明因此还提供一种如上所述的制备具有 7-16 个碳原子的环酮的方法, 其中所述环烯烃为由丁二烯通过三聚制备的环十二碳三烯。

如例如在 T. Schiffer, G. Oenbrink, “环十二碳三烯、环辛二烯和 4-乙烯基环己烯”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 2000, Electronic Release, Wiley VCH 中所述, 1,5,9-环十二碳三烯可以例如通过纯 1,3-丁二烯的三聚制备。在该方法中, 例如在齐格勒催化剂存在下的三聚中, 形成顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯、顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯和全反式- 1,5,9-环十二碳三烯, 如例如在 H. Weber 等人, “Zur Bildungsweise von cis, trans, trans-Cyclododecatrien-(1.5.9) mittels titanhaltiger Katalysatoren”, Liebigs Ann. Chem. 681 (1965) 第 10-20 页中所述。环十二碳三烯可以通过使用钛催化剂进行 1,3-丁二烯的三聚来制备。

虽然所有合适的钛催化剂原则上都可以用于上述三聚, 但是特别合适

的是由 Weber 等人在其论文中描述的四氯化钛/三氯化乙基铝催化剂。

用于三聚的丁二烯特别优选具有的气相色谱法测定的纯度为至少 99.6%，更优选至少 99.65%。所用的 1,3-丁二烯特别优选不包含位于检测极限内的 1,2-丁二烯和 2-丁炔。

上述三聚通常产生包含至少 95 重量%、优选至少 96 重量%、更优选至少 97 重量%的顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的混合物。例如，该混合物特别优选包含约 98 重量%的顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯。

该含顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的混合物可以以其本身用于步骤(a)中的反应。同样也可以通过至少一种合适方法，例如优选通过至少一种蒸馏，将顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯从混合物分离出，并将其用于步骤(a)中的反应。

对于本发明而言，原则上在步骤(a)中可以使任何环十二碳三烯或两种或更多种不同环十二碳三烯的任何混合物与一氧化二氮反应。可以提及的实例尤其是 1,5,9-环十二碳三烯，例如顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯、顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯或全反式-1,5,9-环十二碳三烯。

在本发明方法特别优选的实施方案中，顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯用作所述的环十二碳三烯。

在本发明方法特别优选的实施方案中，使用主要包含顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯、反,反,反-1,5,9-环十二碳三烯或顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯的异构体混合物作为环十二碳三烯。优选使用基于异构体混合物包含超过 60 重量%，更优选超过 70 重量%，特别是超过 80 重量%，特别优选超过 90 重量%，例如超过 91 重量%、超过 92 重量%、超过 93 重量%、超过 94 重量%、超过 95 重量%、超过 96 重量%、超过 97 重量%或超过 98 重量%的顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯的异构体混合物。

一般而言，根据本发明顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯与一氧化二氮在步骤(a)中的反应产生环十二碳-4,8-二烯酮异构体混合物，该混合物包含异构体顺,反-环十二碳-4,8-二烯酮、反,顺-环十二碳-4,8-二烯酮和反,反-环十二碳-4,8-二烯酮中的至少两种。根据本发明，优选这样的异构体混合物，其中形成的反,顺异构体和顺,反异构体大约为相等量而形成的反,反异构体与

获得的其它两种异构体相比仅为少量。因此，通常的异构体混合物的实例包含例如摩尔比约为 1:1:0.08 的异构体。

根据本发明在步骤(a)中的包含环十二碳三烯的组合物(I)与一氧化二氮的反应产生作为组合物(A)的包含环十二碳二烯酮、优选环十二碳-4,8-二烯酮和可能的未反应原料和/或可能的至少一种副产物的混合物。根据进一步的用途和/或后处理，所述环十二碳二烯酮、优选环十二碳-4,8-二烯酮，可以从前述混合物中分离。

环十二碳-4,8-二烯酮可以通过至少一种合适方法从上述混合物中分离。优选蒸馏分离。在此该蒸馏通常在 0.001-2 巴、优选 0.01-1 巴和特别优选 0.02-0.5 巴的压力下进行。

在本发明方法特别优选的实施方案中，包含环十二碳-4,8-二烯酮的组合物(B)在步骤(c)中氢化得到包含环十二酮的组合物(C)。

在本发明另一个优选的实施方案中，在步骤(a)中使用包含环十二碳烯的组合物(I)。在这种情况下，本发明方法优选不包括步骤(c)。

根据本发明环十二碳烯在步骤(a)中的氧化通常产生产物混合物。该产物混合物优选包含 5-95 重量%，特别优选 7-80 重量%和非常特别优选 10-75 重量%的环十二酮，每种情况下均基于在冷却至 20°C 并降压至大气压之后产物混合物的总重量。

用作原料的环十二碳烯—其可以以顺式异构体或反式异构体或以顺式和反式异构体的混合物使用—原则上可以源自任何希望的来源。

对于本发明而言，环十二碳烯非常特别优选通过至少一种环十二碳三烯的部分氢化制备，优选通过至少一种 1,5,9-环十二碳三烯，例如顺,反,反-1,5,9-环十二碳三烯或顺,顺,反-1,5,9-环十二碳三烯或全反式-1,5,9-环十二碳三烯的部分氢化制备。

在本发明特别优选的实施方案中，本发明方法的步骤(a)和(b)以及如果合适的话，(c)与多个中间处理步骤结合。

本发明的优选实施方案通过以下实施例进行描述，本发明方法不限于所给出的实施方案。

在本发明方法的优选实施方案中，包含 1,5,9-环十二碳三烯的组合物(I)

相应地在步骤(a)中用一氧化二氮氧化, 得到作为组合物(A)的包含未反应的环十二碳三烯以及作为主产物的环十二碳-4,8-二烯酮和作为副产物的十二碳-4,8,11-三烯醛、环十一碳-3,7-二烯甲醛和环十二碳烯二酮的混合物。

将环十二碳三烯从上述混合物中分离, 优选通过蒸馏分离, 得到基本上由环十二碳-4,8-二烯酮组成并还有作为次要组分的十二碳-4,8,11-三烯醛、环十一碳-3,7-二烯甲醛和环十二碳烯二酮的混合物。该混合物优选通过蒸馏贫化十二碳-4,8,11-三烯醛。然后优选分离环十二碳烯二酮, 优选通过蒸馏分离, 得到作为组合物(A')的基本上包含环十二碳-4,8-二烯酮和环十一碳-3,7-二烯甲醛以及少量伴随的十二碳-4,8,11-三烯醛的混合物。

在本发明方法的步骤(b)中, 将所得组合物(A')然后优选与碱掺混并处理直到其中的醛已经贫化到所需程度。在该处理后, 将碱分离, 优选通过蒸馏分离。该蒸馏可以例如通过分隔壁塔进行。

以这种方式获得的组合物(B)然后可以优选在步骤(c)中氢化, 得到基本上由环十二酮组成的组合物(C)。步骤(c)之后可以进行进一步的精制, 例如蒸馏。

在上述优选实施方案中, 优选副产物通过蒸馏从组合物(A)中分离。在该方法的特别优选实施方案中, 环十二碳三烯在第一个塔的顶部蒸馏出, 而包含环十二碳-4,8-二烯酮、十二碳-4,8,11-三烯醛、环十一碳-3,7-二烯甲醛和环十二碳烯二酮的混合物在底部获得。在第二个塔中, 将底部产物优选分离成基本上包含十二碳-4,8,11-三烯醛的顶部馏分和包含其它组分的底部馏分。该底部产物然后优选在第三个塔中进一步分馏, 得到作为顶部产物的基本为环十二碳-4,8-二烯酮和环十一碳-3,7-二烯甲醛的混合物, 以及基本为环十二碳烯二酮的底部产物。来自最后一个塔的顶部产物然后根据本发明作为组合物(A')在步骤(b)中用碱处理。

在该方法另外优选的实施方案中, 中间处理通过在第一个塔的顶部蒸馏出环十二碳三烯并在底部获得包含环十二碳-4,8-二烯酮、十二碳-4,8,11-三烯醛、环十一碳-3,7-二烯甲醛和环十二碳烯二酮的混合物来进行。在第二个塔中, 将前述底部产物分馏成基本包含十二碳-4,8,11-三烯醛的顶部馏分, 基本包含环十二碳烯二酮的底部馏分, 以及基本包含环十二碳-4,8-二

烯酮和环十一碳-3,7-二烯甲醛的侧排料馏分。然后,将第二个塔的侧排料馏分根据本发明作为组合物(A')在步骤(b)中用碱处理。

但是根据本发明还可以以不同顺序进行中间处理的各个步骤,或不进行所有上述分离步骤。

尤其是,从步骤(a)中获得的产物可以直接在步骤(b)中用碱处理。

以下通过实施例阐述本发明。

实施例

实施例 1:

根据 WO 2005/030690 的实施例 7 所述,将 1,5,9-环十二碳三烯用 N_2O 氧化并进行后处理。将所得产物蒸馏使得第二个蒸馏塔的顶部产物具有如下组成:环十二碳-4,8-二烯酮(98 重量%)、十二碳-4,8,11-三烯醛(0.2 重量%)和环十一碳-3,7-二烯甲醛(0.7 重量%)。

在搅拌烧瓶中将 500g 上述顶部产物在保护气氛(N_2)下加热到 $160^\circ C$ 。随后用注射器加入 5.0g 浓度为 25%的 NaOH 水溶液。反应混合物保持透明均匀。以规则时间间隔取样并用 GC 分析。35 分钟后,溶液包含少于 20 重量 ppm 的十二碳-4,8,11-三烯醛和仅约 0.2 重量%的环十一碳-3,7-二烯甲醛。90 分钟后,溶液包含少于 10 重量 ppm 的十二碳-4,8,11-三烯醛和 400 重量 ppm 的环十一碳-3,7-二烯甲醛。相比之下,环十二碳-4,8-二烯酮的含量几乎不变(97 重量%)。

实施例 2:

根据 WO 2005/030690 的实施例 7 所述,将 1,5,9-环十二碳三烯用 N_2O 氧化,并且如所述那样在第一个塔中分离未反应的 1,5,9-环十二碳三烯。来自第一个塔的底部产物具有如下组成:环十二碳-4,8-二烯酮(90 重量%)、十二碳-4,8,11-三烯醛(2.2 重量%)、环十一碳-3,7-二烯甲醛(0.9 重量%)和环十二碳烯二酮(2.1 重量%)。将 550g 该混合物置于搅拌烧瓶并在保护气体(N_2)下加热到 $160^\circ C$ 。随后用注射器加入 2.75g 浓度为 25%的 NaOH 水溶液。反应混合物保持透明均匀。以规则时间间隔取样并用 GC 分析。35 分钟后,溶液仅包含约 150 重量 ppm 的十二碳-4,8,11-三烯醛和 0.4 重量%的

环十一碳-3,7-二烯甲醛。95 分钟后, 溶液包含少于 30 重量 ppm 的十二碳-4,8,11-三烯醛和 760 重量 ppm 的环十一碳-3,7-二烯甲醛。环十二碳-4,8-二烯酮的含量几乎不变(95 分钟后其为 88 重量%)。

在气相色谱中, 归属于环十二碳烯二酮的信号基本完全消失。在稍微更短的保留时间处在色谱中出现新的信号, 这些信号对应的摩尔质量为 176 g/mol。

实施例 3

将如实施例 2 所述获得的混合物在短程蒸发器中去除高沸点组分。获得约 500 g 馏出液。在 1 升高压釜中在约 120°C 和 30 巴的氢气压力下将该 500g 馏出液在 50ml 的 5% Pd/活性炭催化剂上氢化 5 小时。随后在大约 65°C 下通过过滤将催化剂从氢化产物中分离出来, 并且随后将氢化产物在 10 毫巴(绝对压力)下通过 1m 的包含 5mm 金属筛环作为填充元件的填充塔进行分馏。所用分馏进料的 85% 作为纯度为 99.8% 的环十二酮获得。包含 0.03% 的环十一烷甲醛和 0.01% 的十二烷醇作为次要组分。