[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07D307/28
B01J 31/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91102107.8

[45]授权公告日 1998 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1040535C

[22]申请日 91.3.8 [24]颁证日 98.6.20
[21]申请号 91102107.8
[30]优先权
[32]90.3.8 [33]US[31]490,208
[32]90.12.14[33]US[31]627,668
[73]专利权人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72]发明人 J·R·莫尼耶 H·M·洛
L·G·麦卡洛
S·A·戈德莱斯基
L·W·麦加里 F·G·韦伯斯特
S·N·法林
P·洛佩斯-马尔多纳多
G·W·菲利普斯
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 齐曾度
[56]参考文献
US4295993A 1981.10.20 B01J31/22
审查员 43 05

权利要求书 40 页 说明书 44 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 异构环氧烯烃为2.5-二氢呋喃和其有用的催化剂组合物

[57]摘要

公开了将环氧烯烃异构化为二氢呋喃的方法，通过将环氧烯烃与一种由四元有机磷化 化合物，和/或一种路易斯组合共催化剂任意沉积于一种非酸载体的催化剂接触。催化剂可以是载体上的催化剂，无载体的催化剂或催化活性组分于一种惰性有机溶剂中的溶液。

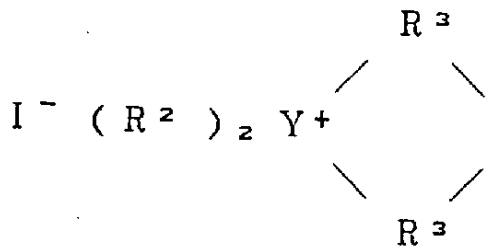
权利要求书

1．异构γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃为相应的2，5－二氢呋喃的方法，包括在气相中，将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃与催化量的含有至少6个碳原子的四元有机鏻化合物接触。

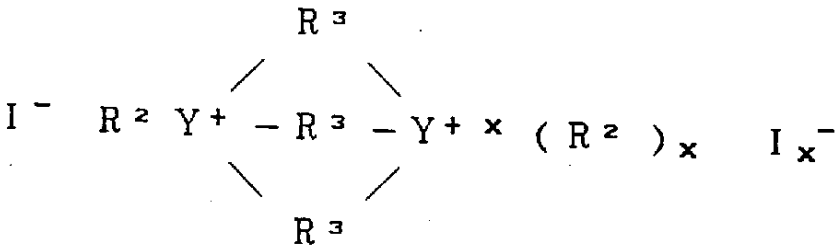
2．根据权利要求1的方法，其中四元有机鏻化合物有下列结构式：

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2+x}\quad I_x^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+\qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1+x}\quad I_x^-\ ,\text{或}$$



其中

每个R^2独立地选自氢，具有至多20个碳原子的烷基或取代烷基，具有5到20个碳原子的环烷基或取代环烷基或具有6－20个碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2也可

选自至多２０个碳原子的烷氧基，５－２０个碳原子的环烷氧基，６－１０个碳原子的芳氧基或卤素；

两个或三个R^2取代基结合，可代表接合的亚烃基，并与Y原子键合形成单一或多环；

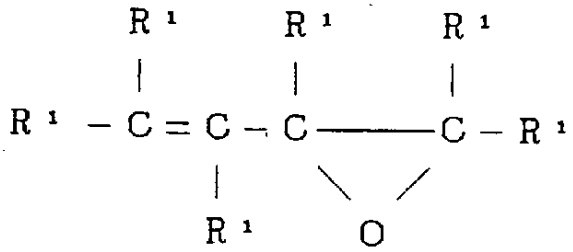
每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分。

X为０或１，和

Y为N，P或As；条件是四元碘化鏻含至少６个碳原子。

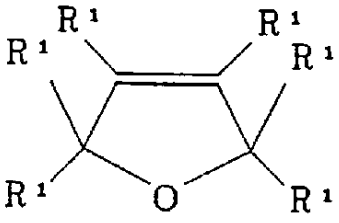
３．根据权利要求２的方法，其中异构化在６０－２２５℃，１．０２－７０bar的压力下进行。

4. 根据权利要求１的方法，其中γ，δ-环氧链烯烃或γ，δ-环氧环烯烃具有下式结构:



（Ⅰ）

而相应的2, 5-二氢呋喃具有下式结构:



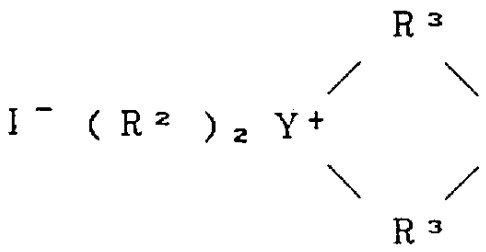
（Ⅱ）

其中每个R^1为氢或至多有２个R^1取代基，每个R^1可是至多８个碳原子的烷基或接合为具有至多８个碳原子的直链或支链的亚烷基，

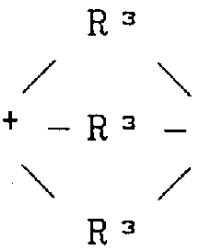
包括在60－225℃，温度，1．02－70bar压力下，于气相中，将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃与催化量的含有至少6个碳原子熔化温度不超过225℃载体上的四元有机鎓化合物接触，其结构式为

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2+x}\quad I_x^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+\qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1+x}\quad I_x^-\ ,\text{或}$$



$$I^-\quad R^2\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x\ (R^2)_x\quad I_x^-$$

其中

每个R^2独立地选自氢，具有至多20个碳原子的烷基或取代烷基，具有5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，具有6－20个碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2也可选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子的环烷氧基，6－10个碳原子的芳氧基或卤素；

两个或三个R^2取代基共同可以代表结合亚烃基团，并与Y原子键合形成单一或多环；

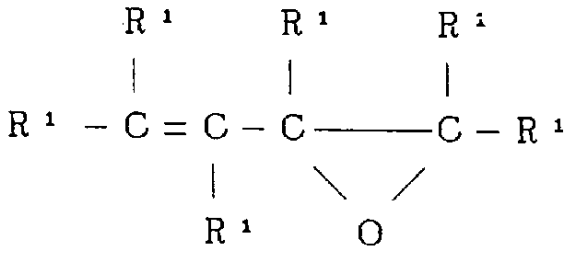
每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分；

X为0或1，和

Y为N，P或As。

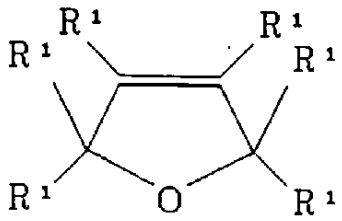
5. 根据权利要求1的方法，其中催化量的载体上的催化剂包括(1)至少一种含至少6个碳原子的四元有机镓化合物，以碘化物重量计算和占催化剂总重量的0.1-30%和(2)占催化剂总重量0.01-30%的路易斯酸和(3)基本上非酸性催化剂载体原料。

6. 根据权利要求1的方法，其中γ，δ-环氧链烯烃或γ，δ-环氧环烯烃具有下式结构:



(I)

而相应的2, 5-二氢呋喃具有下式结构:



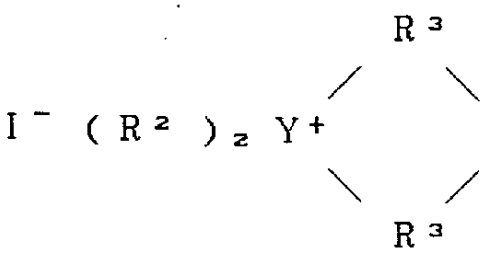
(II)

其中每个R^1为氢或至多2个R^1取代基，每个取代基是至多8个碳原子的烷基或共同为至多8个碳原子的直链或支链亚烷基，所述方法包括在60－225℃温度，1.02－70bar压力，于气相中将γ，δ－

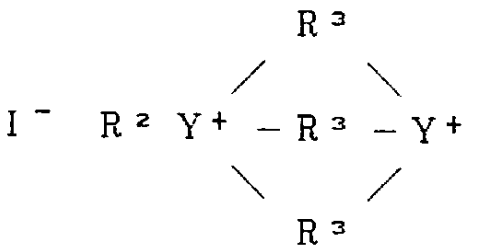
环氧链烯烃或，γ，δ－环氧环烯烃和催化量的载体上的催化剂接触，催化剂组成为（1）含至少6个碳原子熔化温度不超过225℃的四元有机碘化鎓化合物，碘化物的结构为

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2+x}\quad Ix^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+ \qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1+x}\quad Ix^-\ ,\text{或}$$



$$I^-\ R^2\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x\ (R^2)_x\quad I_x^-\quad ,$$

其中

每个R^2独立地选自氢，具有至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，有5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2也可选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子的环烷氧基，6－10个碳原子的芳氧基或卤素：

两个或3个R^2取代基共同代表结合亚烃基，并与Y原子键合可成单或双环；

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分；

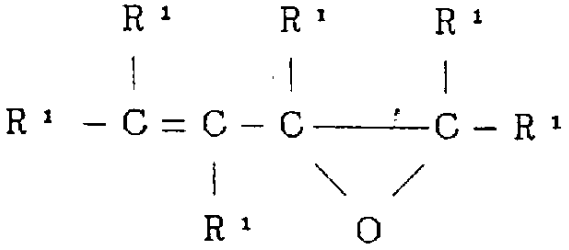
X为0或1，和

Y为N，P或As；

其中按碘化物重量计的四元碘化物成分占催化剂总重量的0.1－30%；（2）占催化剂总重量0.01－30%的无机路易斯酸和（3）基本上非酸性催化剂载体物质。

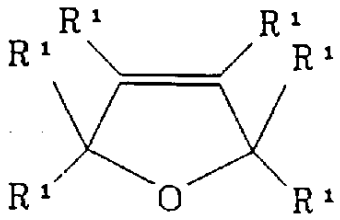
7．根据权利要求6的方法，其中催化剂的组成为（1）至少一种季铵或季鏻碘化物，以碘化物重量计和占催化剂总重量的0.5－20%，（2）占催化剂总重量0.02－5.0%的碘化钛（Ⅳ），碘化锆（Ⅳ），碘化锌或碘化锡（Ⅱ）和（3）基本上非酸性催化剂载体物质。

8. 根据权利要求1的方法，其中γ，δ-环氧链烯烃或γ，δ-环氧环烯烃具有下式结构:



（Ⅰ）

而相应的2, 5-二氢呋喃具有下式结构:

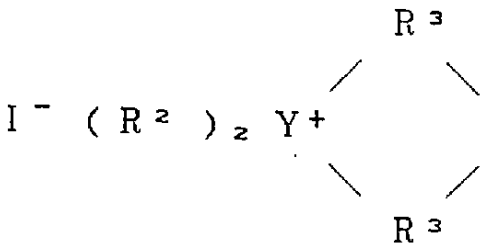


（Ⅱ）

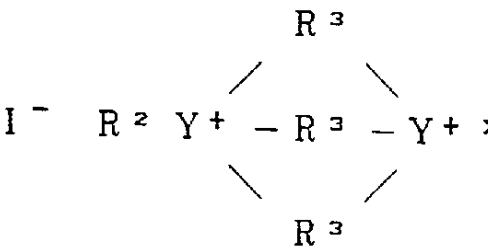
其中每个R^1为氢或至多2个R^1取代基，每个可以是至多8个碳原子的烷基或共同为至多8个碳原子的直链或支链亚烷基，所述方法包括在60－225℃，1.02－70bar压力下，于气相中，将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃与催化量的催化剂接触，催化剂是一种熔融物，其组成为(1)至少一种含至少6个碳原子，熔化温度不超过225℃的四元有机碘化鏻化合物，其结构为

$$(R^2)_4\,Y^+\quad I^-$$

$$I^-\,(R^2)_3\,Y^+-R^3-Y^+\,x(R^2)_{2+x}\quad I_x^-\,,$$



或



其中

每个R^2独立地选自氢，至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2可选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子的环烷氧基，6－10个碳的芳氧基或卤素。

两个或三个R^2取代基共同可代表结合亚烷基并与Y原子键合可成一单或多环；

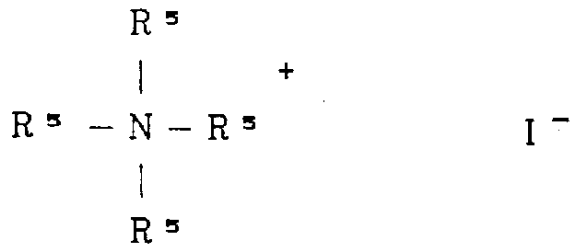
每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分：

X为0或1，和

Y为N或P；和

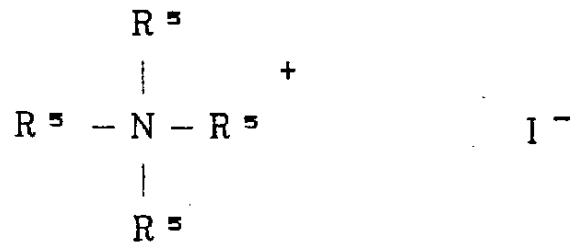
（2）碘化钛（Ⅳ），碘化锆（Ⅳ），碘化锌或碘化锡（Ⅱ）；其中（1）和（2）的重量比为200：1到5：1。

9. 根据权利要求1的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括于100－200℃，1.1－20bar压力，在气相中将3，4－环氧－1－丁烯和催化量的一种或多种具有下式结构的季铵碘化物接触



其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，两个R^5取代基共同可代表4－6个碳原子的亚烷基或被低级烷基取代的4－6个碳原子的亚烷基，季铵碘化物含有16－60个碳原子。

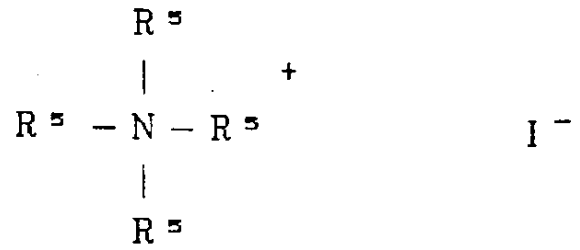
10. 根据权利要求9的方法，其中催化剂是载体上的催化剂，其组成为（1）以碘化物重量计算和占催化剂总重量的0.5至20%重量的一种或多种季铵碘化合物，具有下式结构的季铵碘化物



其中每个R^5取代基独立地选自至多２０个碳原子的烷基，季铵碘化物中含有１６－６０个碳原子，（２）占催化剂总重量的０．０２－５．０%的碘化锡（II）或碘化锌和（３）基本上非酸性催化剂载体。

１１．根据权利要求１０的方法，其中催化剂载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

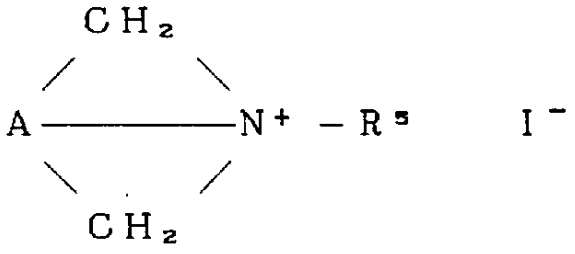
１２．根据权利要求9的方法，其中催化剂中含有一熔融物，其组成为（１）一种或多种具有下式的季铵碘化物



其中每个R^5取代基独立地选自至多２０个碳原子的烷基和季铵碘化物含有１６－６０个碳原子和（２）碘化锌或碘化锡（II）；其中重量比（１）：（２）为２００：１到５：１。

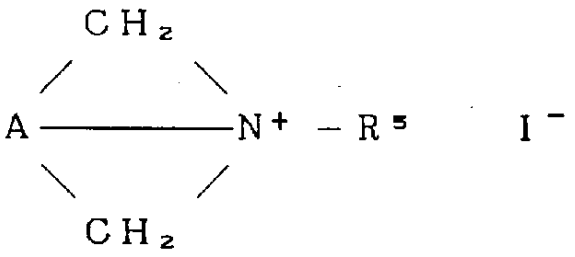
13. 根据权利要求1的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括在１００－２００℃，１．１－２０bar 压力下，于气相中，将３，４－环氧－１－丁烯与催化量的含有一种或多种下式结构

的季铵碘化物接触



其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A为具有6－12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双烷烃残基。

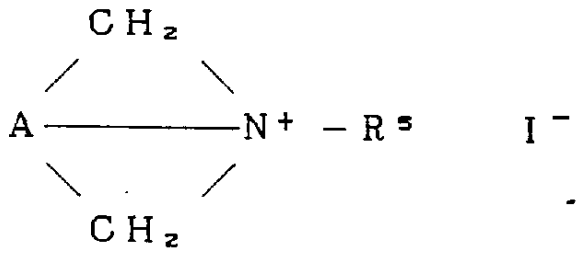
14．根据权利要求13的方法，其中催化剂为载体上的催化剂，其组成为（1）一种或多种具有下式结构的季铵碘化物，其碘化物占催化剂总重量的0．5－20重量%，结构式为



其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A为6－12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃残基，（2）占催化剂总重量0．02－5．0重量%的碘化锌或碘化锡（II）和（3）一种基本上非酸性催化剂载体

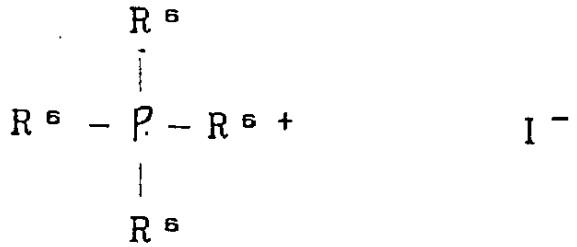
15．根据权利要求14的方法，其中催化剂载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

16．根据权利要求13的方法，其中催化剂中含有一种融熔物，其组成为（1）一种或多种具有下式结构的季铵碘化物



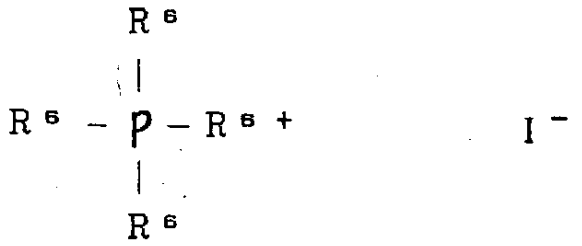
其中R^5为至多２０个碳原子的烷基，A为具有６－１２个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃和（２）碘化锌或碘化锡（II）；其中重量比（１）：（２）为２００：１到５：１

17. 根据权利要求1的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括在１００－２００℃，１．１－２０bar压力下，于气相中将３，４－环氧－１－丁烯和催化量的具有下式结构的一种或多种季鏻碘化物接触，



其中每个R^6取代基独立地选自至多２０个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基；低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，碘化鏻含有１６－６０个碳原子。

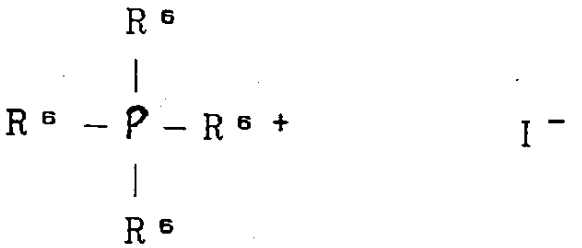
１８．根据权利要求１７的方法，其中催化剂是一载体上的催化剂，其组成（１）一种或多种具有下式结构的季鏻碘化物，其碘化物占催化剂总重量的０．５－２０重量%，



其中每个R^6 取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个取代基选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代的苯基，碘化鏻含有16－60个碳原子，（2）占催化剂总重量0.02－5.0重量%的碘化锌或碘化锡（II）和（3）一种基本上非酸性催化剂载体。

19．根据权利要求18的方法，其中催化剂载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

20．根据权利要求17的方法，其中催化剂中含有一种熔融物，其组成为（1）一种或多种具有下式结构的季鏻碘化物



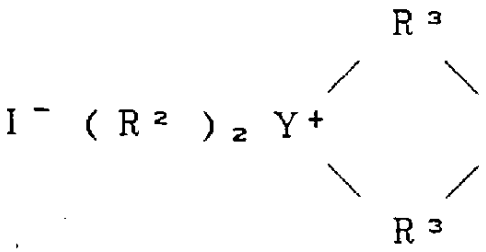
其中每个R^6 取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，碘化鏻含有16－60个碳原子和（2）碘化锌或碘化锡（II），其中重量比（1）：（2）为200：1到5：1。

21．一种载体上的催化剂组合物，包括一种基本上非酸性催化剂载体物质，这种物质中含有一种或多种含有至少6个碳原子的四元有机碘化鏻化合物，碘化物分布于载体表面形成基本连续的均匀膜。

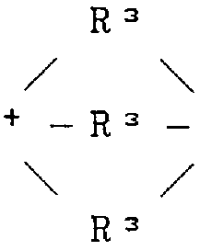
22．根据权利要求21的催化剂组合物，其中四元有机碘化鏻化合物具有下式结构

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2-x}\quad I_x^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+ \qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1-x}\quad I_x^-\ ,\text{或}$$



$$I^-\quad R^2\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x\ (R^2)_x\quad I_x^-\ ,$$

其中

每个R^2独立地选自氢，含有至多20个碳原子的烷基或取代烷基，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基；6－20个碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2也可选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子的环烷氧基，6－10个碳原子的芳氧基和卤素；

两个或三个R^2取代基共同代表结合亚烃基，可与Y原子键合形

成一单环或多环；

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分；

X为0或1，和

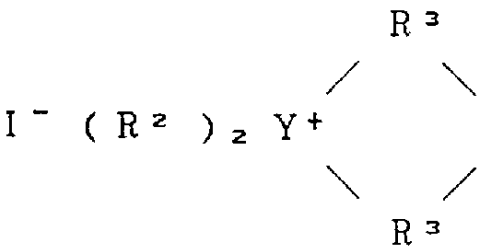
Y为N，P或As；

其中四元碘化物，按其碘化物重量计占催化剂总重量的0.1－30重量%。

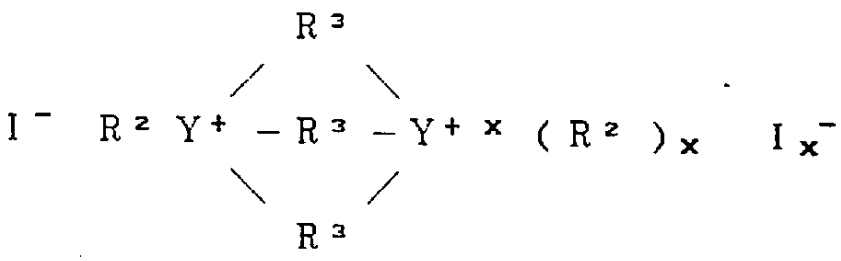
23. 根据权利要求21的催化剂组合物，含有(1)至少一种下式结构的四元有机碘化鏻化合物

$$(R^2)_4\,Y^+\quad I^-$$

$$I^-\,(R^2)_3\,Y^+-R^3-Y^+\,{}_x(R^2)_{2+x}\quad I_x^-,$$



$$I^-\,(R^2)_2\,Y^+\qquad Y^+\,{}_x(R^2)_{1+x}\quad I_x^-,\text{或}$$



其中

每个R^2独立地选自氢，含有至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基；6－20个碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2也可选自

至多２０个碳原子的烷氧基，５－２０个碳原子的环烷氧基，６－１０个碳原子的芳氧基或卤素；

两个或三个R^2取代基共同代表结合亚烃基，可与Y原子键合为一单或双环；

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代亚烃基部分；

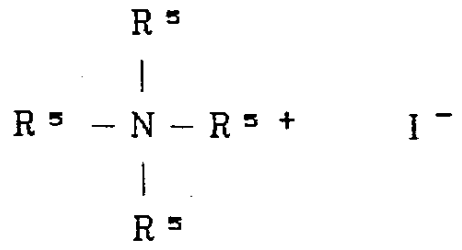
X为０或１，和

Y为N，P或As；

其中四元碘化物成分，按其碘化物量计，占整个催化剂总重量的0.1－３０重量%；（２）占催化剂总重量０．０１－３０重量%的路易斯酸：和（３）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

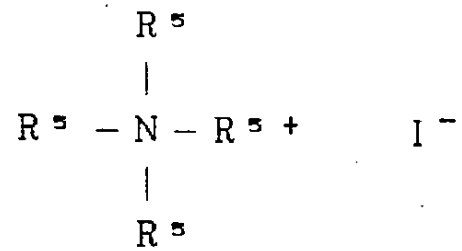
２４．根据权利要求２３的催化剂组合物，其中四元有机碘化镓化合物是一种铵或鏻化合物，其量按其碘化物计，占整个催化剂重量的０．５－２０重量%，路易酸选自碱金属碘化物，碘化锌，氯化锌，碘化镁，碘化锡（II），碘化锡（Ⅳ），碘化钛（Ⅳ），四低级烷氧化钛（Ⅳ），碘化锆（Ⅳ），碘化锰（II），氯化锰（II），碘化铁（Ⅲ），或乙酰丙酮铁（Ⅲ），其量占催化剂总重量的0.02－5.0重量%。

25. 根据权利要求21的催化剂组合物，含有一种基本上非酸性催化剂载体物质，至少有一种具有下式结构，将分布于载体表面形成连续均匀膜的季铵碘化物



其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，两个R^5取代基共同代表4－6个碳原子的亚烷基或被低级烷基取代的4－6个碳原子的亚烷基，季铵碘化物含有16－60个碳原子，其中季铵碘化物成分按其碘化物量占催化剂总重量的0．5－20重量%。

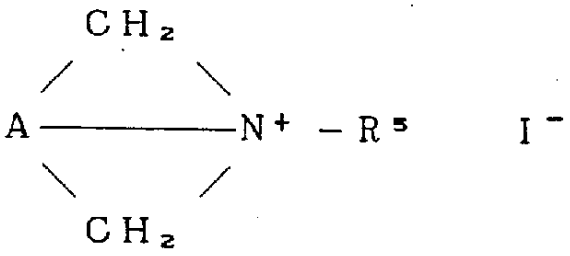
26．根据权利要求25的载体上的催化剂组合物，组成有（1）具有下式结构的季铵碘化物，其量按碘化物计，占催化剂总重量的0．5－20重量%



其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，季铵碘化物含有16到60个碳原子；（2）占催化剂总重量0．02－5．0重量%的碘化锌或碘化锡（II）；和（3)一种基本上非酸性催化剂载体物质。

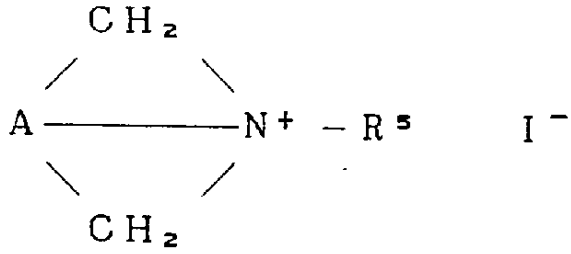
27．根据权利要求26的催化剂组合物，其中载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

28. 根据权利要求21的催化剂组合物，含有一种基本上非酸性催化剂载体物质，至少一种具有下式结构的，将其分布于载体表面上，可形成连续的均匀膜的季铵碘化物



其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A为具有6－12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃的残基和其中季铵碘化物，按碘化物量计，占催化剂总重量的0．5－20重量%。

29．根据权利要求28的载体上的催化剂组合物，组成有（1）具有下式结构，以其碘化物量计占整个催化剂重量0．5－20重量%的季铵碘化物

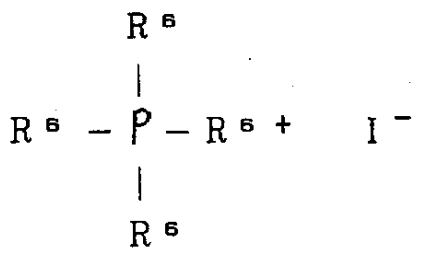


其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A为6－12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃的残基和季铵碘化物含有16－60个碳原子；（2）占催化剂总重量0．02－5．0重量%的碘化锌或碘化锡（II）；和（3）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

30．根据权利要求29的催化剂组合物，其中载体物质为氧化

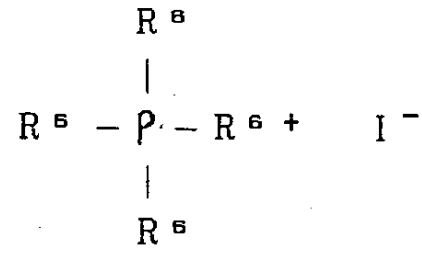
锌，氧化硅或氧化铝。

31. 根据权利要求21的催化剂组合物，含有一种基本上非酸性催化剂载体物质，至少一种具有下式结构，将其分布于载体，可形成连续均匀膜的季鏻碘化物



其中每个R^6取代基独立选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，碘化鏻中含有16－60个碳原子。其中季鏻碘化物，按碘化物量计，占催化剂总重量的0．5－20重量%。

32．根据权利要求31的载体上的催化剂组合物，含有（1）具有下式结构，按碘化物量计占催化剂总重量0．5－20 重量%的季鏻碘化物



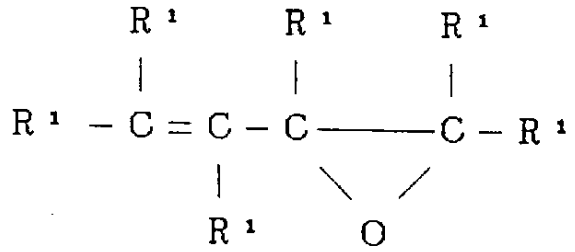
其中每个R^6取代基独立选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，季鏻碘化物含有16－60个碳原子；（2）占催化剂总重量0．02

－5．0重量%的碘化锌或碘化锡（II）；和（3）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

33．根据权利要求32的催化剂组合物，其中载体物质为氧化锌，氧化硅或氧化铝。

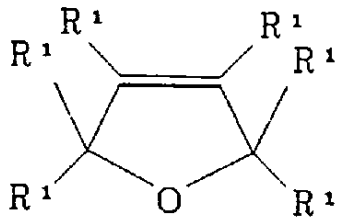
34. 根据权利要求1的方法，包括在气相中将γ，δ-环氧链烯烃或γ，δ-环氧环烯烃与催化量的催化剂接触，催化剂组成为（1）至少一种含有至少6个碳原子的四元有机锑化合物和（2）一种有机锡（IV）化合物或有机锑化合物.

35．根据权利要求34的方法，将具有下式的γ，δ－环氧环烯烃或γ，δ－环氧环烯烃



（I）

异构成相应的2，5－二氢呋喃，其结构为



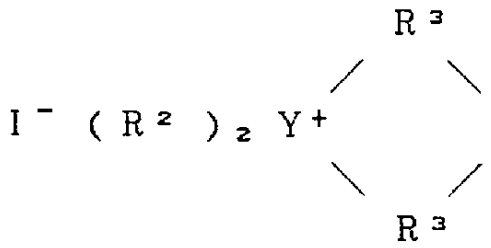
（II）

其中每R^1为氢或至多2个R^1取代基，每个可以是至多8个碳原子的烷基或共同为至多8个碳原子的直链或支链亚烷基，包括在60－

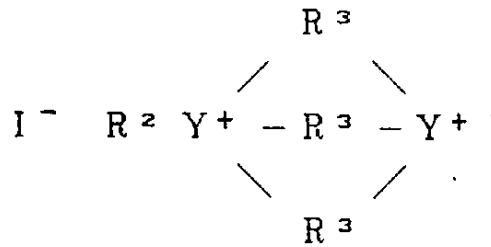
225℃，压力为1.02－70bar，于气相中，将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃与催化量的催化剂接触，催化剂的组成为（1）至少一种含至少6个碳原子，熔化温度不超过225℃的下式四元有机碘化鏻化合物。

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2-x}\quad Ix^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+ \qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1-x}\quad Ix^-\ ,或$$



$$I^-\quad R^2\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x\ (R^2)_x\quad I_x^-$$

其中

每个R^2独立地选自氢，至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基；二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2亦可选自至多20个碳原子的芳氧基，5－20个碳原子的环烷氧基，6－10个碳原子的芳氧基或卤素；

两个或三个R^2取代基可共同代表结合的亚烃基，可与Y原子键合成一单或多环。

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分；

X为0或1，和

Y为N，P或As；

（2）至少一种具有下式结构的有机金属化合物

$(R^7)_n-Sn-Hal_{(4-n)}$ 和 $(R^7)_4-sb-Hal$

其中每个R^7独立地选自至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基；

Hal为溴或碘；和

n为1，2，3或4

36．根据权利要求35的方法，其中催化剂组成为（1）至少一种按其碘化物量计，占催化剂总重量0．5－20重量%的季铵碘化物或季鏻碘化物，（2）占催化剂总重量0．02－20．0重量%的，含有3－24个碳原子的有机卤化锡（Ⅳ），其结构为

$$(R^7)_n-Sn-I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个取代基，选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代的苯基；和

n为2或3；和（3）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

37．根据权利要求35的方法，其中催化剂含有一种熔融物，其组成为（1）至少一种季铵或季鏻碘化物，（2）至少一种含有3－24个碳原子，具有下式结构的有机锡（Ⅳ）卤化物

$$(R^7)_n-Sn-I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3

其中重量比（1）：（2）为1：100到50：1。

38. 根据权利要求1的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括在100－200℃，1.1－20bar压力，于气相中将3，4－二环氧－1－丁烯与催化量的下列组成的催化剂接触，催化剂含（1）一种或多种具有下式结构的季铵碘化物

$$R^5 - \underset{\displaystyle R^5}{\overset{\displaystyle R^5}{\underset{|}{\overset{|}{N}}}} - R^5 \; {}^{+} \quad I^{-}$$

其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，季铵碘化物含有16－60个碳原子；和（2）含有3－24个碳原子具有下式结构的有机锡（Ⅳ）化合物

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代的苯基；和

n是2或3。

39．根据权利要求38的方法，将3，4－环氧－1－丁烯异

构化为2，5－二氢呋喃，包括在100－200℃，1.1－20bar压力下，于气相中将3，4－环氧－1－丁烯与催化量的催化剂接触，催化剂组成为（1）一种或多种具有下式结构，按照其碘化物量计，占催化剂总重量0.5－20%的季铵碘化物

$$\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ R^5 - N - R^5 \\ | \\ R^5 \end{array}^{+} \quad I^-$$

其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，季铵碘化物含16－60个碳原子，（2）占催化剂总重量0.02－20.0重量%，含有3－24个碳原子，具有下式结构的有机锡（Ⅳ）化合物

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多三个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n是2或3；

和（3）一种基本上非酸性催化剂载体。

40．根据权利要求38的方法，其中催化剂中含有一种熔融物，其组成为（1）至少一种具有下式结构的季铵盐

$$\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ R^5 - N - R^5 + \quad I^- \\ | \\ R^5 \end{array}$$

其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，季铵碘化物中含有16－60个碳原子和（2）至少一种含有3－24个碳原子，具有下式结构的有机锡（Ⅳ）卤化物

$$(R^7)n - Sn - I_{(4-n)}$$

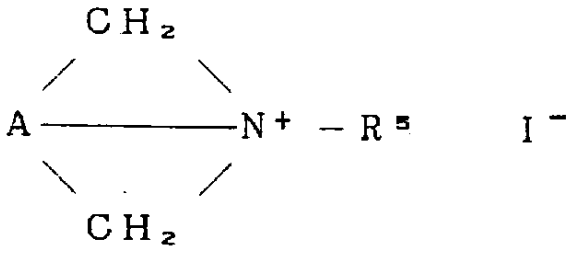
其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3，

其中重量比例：（1）：（2）为1：100到50：1

41. 根据权利要求1的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括在100－200℃，1.1－20bar压力，于气相中，将3，4－环氧－1－丁烯与催化量的催化剂接触，催化剂组成为（1）一种或多种具有下式结构的季铵碘化物



其中R^5 为至多20个碳原子的烷基，A为具有6-12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃残基；(2)含有3-24个碳原子的有机锡(Ⅳ)卤化物，其结构为

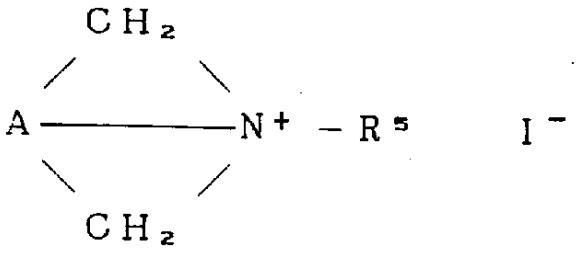
$$(R^7)n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7 取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3。

42．根据权利要求41的方法，将3，4－环氧－1－丁烯异构化为2，5－二氢呋喃，包括在100－200℃，1．1－20 bar压力下，于气相中将3，4－环氧－1－丁烯和催化量的催化剂接触，催化剂组成为（1）一 种或多种具有下式结构，按其碘化物量计，占催化剂总重量0．5－20重量%的季铵碘化物



其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A为具有6－12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃残基，(2)占催化剂总量0.02-20.0重量%具有3-24个碳原子结构如下式的有机锡(IV)卤化物

$$(R^7)n - Sn - I_{(4-n)}$$

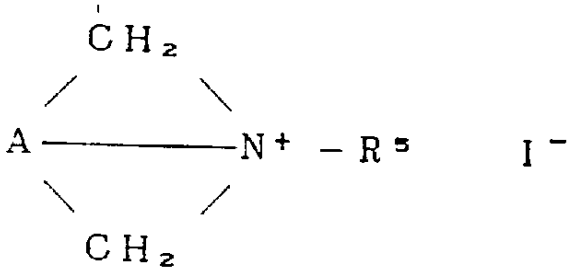
其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基、苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n是2或3；和

（3）一种基本上非酸性催化剂载体

43．根据权利要求41的方法，其中催化剂中含有一熔融物，其组成为（1）一种或多种具有下式结构的季铵碘化物



其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A是6－12环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃残基，(2)占催化剂总量0.02-20.0重量%的含有3-24个碳原子的有机锡(IV)卤化物，其结构为

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3；

其中（1）和（2）的重量比为1：100到50：1。

44. 根据权利要求1的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括在100－200℃，1.1－20bar压力下，于气相中将3，4－环氧－1－丁烯和催化量的催化剂接触，催化剂的组成为（1）一种或多种具有下式结构的季鏻碘化物

$$R^6 - \underset{\displaystyle R^6}{\overset{\displaystyle R^6}{\underset{|}{\overset{|}{P}}}} - R^6 \; I^-$$

其中每个R^6取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多三个选自低级烷基、低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，碘化鏻中含有16－60个碳原子；（2）含有3－24个碳原子的有机锡（Ⅳ）卤化物，结构式为

$$(R^7)n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；

n为2或3

45．根据权利要求44的方法，异构3，4－环氧－1－丁烯为2，5－二氢呋喃，包括在100－200℃ 1．1－20bar压力下，于气相中将3，4－环氧－1－丁烯与催化量的催化剂接触，催化剂组成为（1）一种或多种，按其碘化物重量计，占催化剂总量0．5－20重量%的季鏻碘化物，其结构如

$$R^6 - \underset{\displaystyle R^6}{\overset{\displaystyle R^6}{\underset{|}{\overset{|}{P}}}} - R^6 \; {}^{+} \qquad I^{-}$$

其中每个R^6取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，而碘化鏻中含16－60个碳原子；（2）占催化剂总重量0．02－20．0重量%，含有3－24个碳原子的有机锡（Ⅳ）卤化物，其结构为

$$(R^7)n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

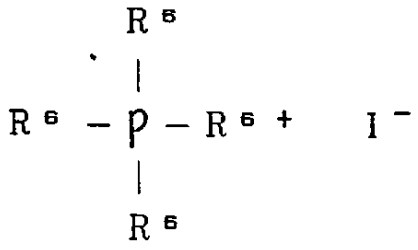
每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；

和

n是2或3；和

（3）一种基本上无酸性催化剂载体。

46．根据权利要求44的方法，其中催化剂中含有一种熔融物，其组成为（1）一种或多种具有下式结构的季鏻碘化物



其中每个R^6取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，而碘化鏻中含有16－60个碳原子；（2）含有3－24个碳原子的有机锡（Ⅳ）卤化物，其结构为

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3

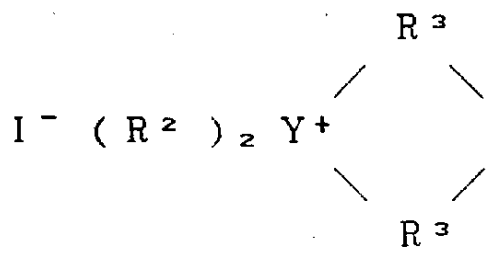
其中（1）和（2）的重量比为1：100到50：1

47. 根据权利要求21的催化剂组合物，其中进一步包括有机锡化合物或有机锑化合物。

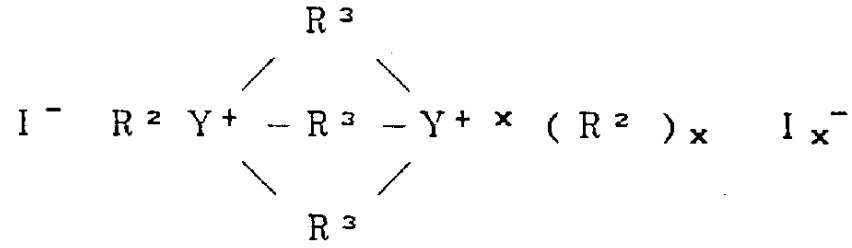
48．根据权利要求47的载体上的催化剂组合物，含有（1）至少一种具有下式的四元有机碘化鏻化合物

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2-x}\quad I_x^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+ \qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1-x}\quad I_x^-\ ,\text{或}$$



其中

每个R^2取代基独立地选自氢，至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基，二茂铁基；或当Y是P时，每个R^2也可选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子的环烷氧基，6－10个碳原子的芳氧基或卤素。

两个或三个R^2取代基共同可代表结合的亚烃基，并与Y原子键合可形成一单环或多环。

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分；

X为0或1，和

Y为N，P或As；

其中四元碘化物，按碘化物重量计，其成分占催化剂总重量的0.1－30重量%；（2）至少一种具有下式结构的有机金属化合物

$(R^7)n-Sn-Hal_{(4-n)}$ 和 $(R^7)_4-Sb-Hal$

其中

每个R^7独立地选自至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基；

Hal为溴或碘；和

n为1，2，3或4；和

（3）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

49．根据权利要求48的催化剂组合物，其中四元有机碘化镓化合物是铵或鏻化合物，其成分按其碘化物重量计，占催化剂总重量的0.5－20重量%，而有机卤化锡中含有3－24个碳原子，其结构为

$$(R^7)n-Sn-I_{(4-n)}$$

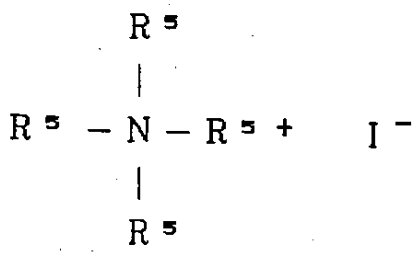
其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3，卤化物成分占催化剂总重量的0.02－20.0重量%。

50. 根据权利要求47的催化剂组合物，其中包括(1)具有一下式结构的

按其碘化物量计，占催化剂总重量0．5－2．0重量%的季铵碘化物，结构式为



其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，有机季铵碘化物中含有16－60个碳原子；（2）占催化剂总重量0．02－20．0重量%，含有3－24个碳原子的具有下式结构的有机锡卤化物

$$(R^7)n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

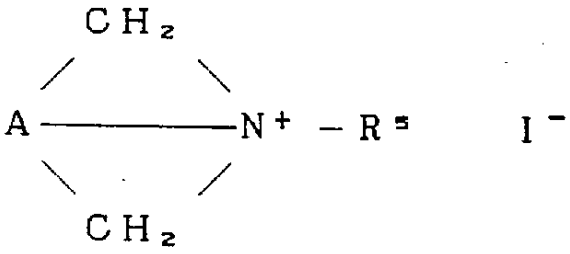
每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3；和

（3）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

51．根据权利要求50的催化剂组合物，其中载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

52. 根据权利要求47的催化剂组合物，其中包括(1)具有一下式结构的按其碘化物量计，占催化剂总重量0．5－20重量%的一种季铵碘化物



其中R^5为至多20个碳原子的烷基，A为具有6-12个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃残基，季铵碘化物含有16－60个碳原子。

（2）占催化剂总重量0.02－20.0重量%的，含有3－24个碳原子的有机锡卤化物，其具有下式结构

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n是2或3；和

（3）一种基本上非酸的催化剂载体物质。

53．根据权利要求52的催化剂组合物，其中载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

54. 根据权利要求47的催化剂组合物，其中包括(1)具有一下式结构的按其碘化物量计占催化剂总重量0.5－20重量%的季鏻碘化物

$$R^6 - \underset{\displaystyle R^6}{\overset{\displaystyle R^6}{\underset{|}{\overset{|}{P}}}} - R^6 \; I^-$$

其中每个R^6取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，而季鳞碘化剂中含有16－60个碳原子；（2）占催化剂总重量0.02－20重量%的有机锡卤化物，其中含有3－24个碳原子，结构为

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3；和

（3）一种基本上非酸性催化剂载体物质。

55．根据权利要求54的催化剂组合物，其载体物质是氧化锌，氧化硅或氧化铝。

56．将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃异构化成相应的2，5－二氢呋喃的方法，包括于液相中将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃与催化量的，于惰性有机溶剂中的有机锡（Ⅳ）化合物或有机锑化合物溶液接触。

57．根据权利要求56的方法，其中溶液中含1－50%重量的具有下式结构于一惰性溶剂中的有机金属化合物

$(R^7)n-Sn-Hal_{(4-n)}$ 和 $(R^7)_4-Sb-Hal$

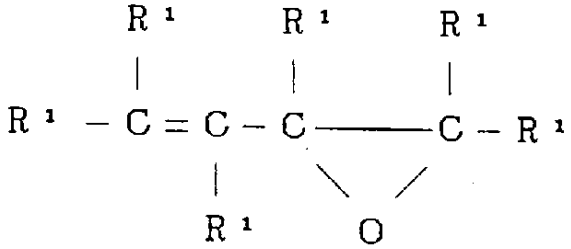
其中

每个R^7独立地选自至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基；6－20个碳原子的芳基或取代芳基；

Hal为溴或碘；和

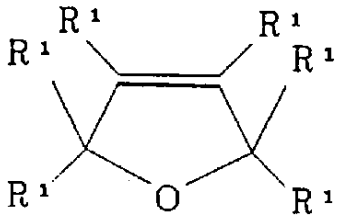
n为1，2，3或4；

58．根据权利要求56的方法，将具有下式结的γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃异构化为



（I）

相应的2，5－二氢呋喃，其结构为



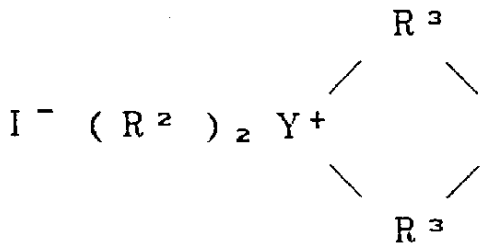
（II）

其中每个R^1为氢或至多2个R^1取代基，每个取代基可以是至多8个碳原子的烷基或共同代表至多8个碳原子的直链或支链亚烷基，包

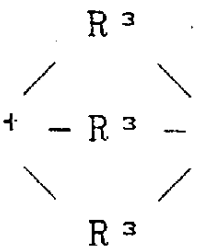
括于50－200℃，液相中，将γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃与催化量的催化剂溶液接触，催化剂的组成为（1）至少一种含有至少6个碳原子的四元有机碘化鎓化合物，其结构为

$$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$$

$$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2+x}\ \ Ix^-\ ,$$



$$I^-\ (R^2)_2\ Y^+ \qquad\qquad Y^+\ x(R^2)_{1+x}\ \ Ix^-\ ,\text{或}$$



$$I^-\ \ R^2\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x\ (R^2)_x\quad I_x^-\ ,$$

其中

每个R^2独立地选自氢，至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基，二茂铁基；或当Y为P时，每个R^2也可选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子的环烷基，6－10个碳原子的芳氧基或卤素；

两个和三个R^2取代基结合代表亚烃基，并与Y原子键合可形成一单或多环；

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分，

X为0或1，和

Y为N，P或As；

（2）具有下式结构于一惰性有机溶剂中的有机金属化合物

$(R^7)_n-Sn-Hal_{(4-n)}$ 和 $(R^7)_4-Sb-Hal$

其中每个R^7独立地选自至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，6－20个碳原子的芳基或取代芳基；

Hal为溴或碘；和

n为1，2，3或4；

59．根据权利要求58的方法，其中此方法在50－200℃下，于一催化剂溶液中进行，催化剂溶液为（1）至少一种按碘化物量计，1-70重量%的季铵或季鏻碘化 物；(2)占1-50重量%的含有3-24个碳原子的有机金属化合物，其结构为

$(R^7)_n-Sn-I_{(4-n)}$ 和 $(R^7)_4-Sb-I$

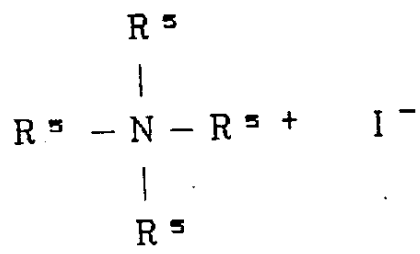
其中

每个R^7取代基独立地选自至多8个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和n为2或3；和

（3）一种惰性有机溶剂，其中组分（1）和（2）的浓度是基于（1），（2）和（3）的总重量。

60．根据权利要求59的方法，将3，4－环氧－1－丁烯异构化为2，5－二氢呋喃；包括在100－150℃，在液相中将3，4－环氧－1－丁烯－催化剂溶液接触， 催化剂溶液组分为（1）一种或多种1－25% 重量的具有下式结构的季铵碘化物，以碘化

物重量计



其中每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，季铵碘化物中含有16－60个碳原子；（2）含有3－24个碳原子，占1－25%重量百分数的有机锡（Ⅳ）碘化物，其结构为

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

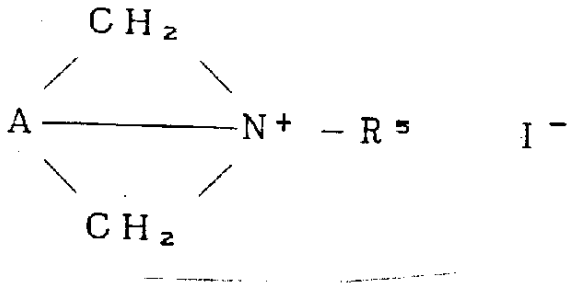
每个R^7取代基独立地选自至多8个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3；和

（3）一种惰性有机溶剂。

61．根据权利要求60的方法，其中惰性有机溶剂是选自甲苯，二甲苯，氯苯，二氯苯，1，2，4－三甲基苯，1，3，5－三甲基苯。

62. 根据权利要求56的方法，用于将3,4-环氧-1-丁烯异构化为2,5-二氢呋喃，包括在100－150℃下，于液相中，将3，4－环氧－1－丁烯与催化量的催化剂接触，催化剂包括　（1）一种或多种具有下式结构、按其碘化物量计占1－25%重量比的季铵碘化物



其中 R^5 为至多 20 个碳原子的烷基，A 为具有 6—12 个环碳原子的氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷基残基，（2）1—25%重量含有 3—24 个碳原子的有机锡（Ⅳ）碘化物，其结构式为

$(R^7)_4-Sn-I_{(4-n)}$

其中

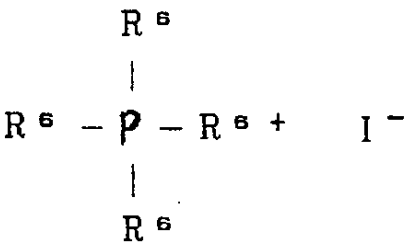
每个 R^7 取代基独立地选自至多 8 个碳原子的烷基,苄基,苯基或被至多 3 个选自低级烷基,低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n 为 2 或 3；和

（3）一种惰性有机溶剂；其中组分（1）和（2）的浓度是基于（1）、（2）和（3）的总重量。

63.根据权利要求 62 的方法，其中惰性有机溶剂选自甲苯，二甲苯、氯苯，二氯苯，1，2，4-三甲基苯或 1，3，5-三甲基苯。

64.根据权利要求 56 的方法，用于将 3，4-环氧-1-丁烯异构化为 2，5-二氢呋喃，包括在 100—150℃下，于液相中，将 3，4-环氧-1-丁烯与一种催化量的催化剂接触，该催化剂包括（1）一种或多种，按其碘化物量计占 1—25%重量，具有下式结构的季　碘化物，



其中

每个R^6取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多三个选自低级烷基、低级烷氧基和卤素取代基取代的苯基，碘化鏻中含有16－60个碳原子；(2)占1-25%重量的含有3-24个碳原子的有机锡（IV）碘化物，其结构式为

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中

每个R^7取代基独立地选自至多8个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多三个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基；和

n为2或3；和（3）一种惰性有机溶剂，其中组分（1）和（2）的浓度是基于（1），（2）和（3）的总重量

65．根据权利要求64的方法，其中惰性有机溶剂选自甲苯，二甲苯，氯苯，二氯苯，1，2，4－三甲基苯，1，3，5－三甲基苯。

说　明　书

异构环氧烯烃为２．５－二氢呋喃和其有用的催化剂组合物

本申请是１９９０年３月８日申请的，申请号为Ｕ７／４９０，２０８的部分续申请。

本发明涉及异构化方法，尤其是γ，δ－环氧链烯烃和γ，δ－环氧环烯烃异构化为相应的２，５－二氢呋喃化合物的方法。本发明也涉及新颖的用于上述异构化过程中的催化剂体系以及载体的催化剂体系的制备方法。

二氢呋喃类是活性杂环物质，它有众多的用途，如用作生产有用的聚合物和化学药品的中间体。但是由于制造过程中昂贵的造价使得用此目的受到限制。

此外，二氢呋喃类易被还原为相应的四氢呋喃类物质，这类物质也有各种应用，如，作为极性非质子传递反应溶剂，共溶剂，制造有用聚合物，共聚物的中间体，等等。

ＵＳ－３，９３２，４６８和ＵＳ－３，９９６，２４８公开了在有机溶剂中用碘化氢或溴化氢和过渡金属路易斯酸组成的均相催化剂体系，使取代的或未取代的环氧链烯烃重排为２，５－二氢呋喃产物。此法有许多缺点，包括要使用腐蚀性卤化氢，需要昂贵的高沸点叔胺溶剂，如，Ｎ－甲基－２－吡咯烷酮，来溶解过渡金属路易斯酸。我们已发现ＵＳ－３，９３２，４６８和ＵＳ－３，９９６，２４８的方法还产生多达１５％的不要产物α，β－不饱和醛或酮。

3，4－环氧基－1－丁烯的热（即，无催化剂的）重排早被crawford等研究，见加拿大化学会志，第54卷，第3364－3376（1976），此反应生成许多产物，包括2，3－二氢呋喃，顺和反2－丁烯醛和3－丁烯醛。

环氧衍生物的其它反应也见报道。参见US－4，600，800，其中的环氧衍生物在液相中经和固体氧化铝催化剂接触转化为烯丙基醇类。

环氧衍生物重排的其它例子描述于Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 359, 255-266(1989)，其中，Sato等报道了1，3－二烯单环氧衍生物经过铑（I）催化异构化形成α，β－不饱和醛和酮。

US－4，897，498中描述了一种通过二烯烃的选择性单环氧化作用制备γ，δ－环氧烯烃的有效方法。用此方法，可将环氧烯烃以满意的选择性和／或产率转化为二氢呋喃类化合物，其中产物很容易通过催化剂得到，催化剂可再使用，和用于连续操作。

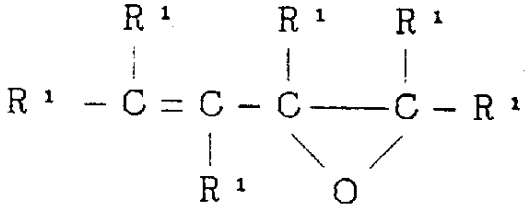
根据本发明，我们发现一种γ，δ－环氧链烯烃异构化为二氢呋喃的催化方法，此方法可将环氧烯烃以高产率和高选择性转化为所需的二氢呋喃产物。用比较简单的方法可实现长的催化剂寿命，获得产物，因为催化剂和反应混合物用简单的技术如蒸馏，倾析，过滤，汽提方法，气／液流体分离等等方法很容易分离。

本发明也提供新颖的有载体和无载体的催化剂体系，如可促进环氧烯烃异构化为二氢呋喃。在本发明中也提供制备载体上的催化剂体系的方法。

根据本发明，它提供了一种异构γ，δ－环氧烯烃为相应的2，

5－二氢呋喃类化合物的方法，该方法包括在异构化温度和压力条件下，以γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃和催化量的四元碘化鎓如一种由铵，鏻或钾阳离子和碘阴离子组成的化合物接触。

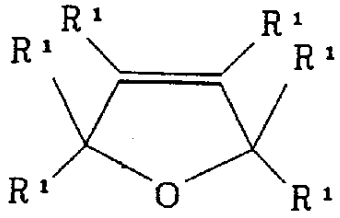
γ，δ－环氧链烯烃和γ，δ－环氧环烯烃反应物可以含有4－20个碳原子，优选的是4－8个碳原子。环氧链烯烃和环氧环烯烃反应物的例子包括具有下式的化合物：



（Ⅰ）

其中每个R^1独立地选择 氢，至多8个碳原子的烷基，约5－10个碳原子碳环或杂环芳基，或卤素或任意两个R^1组合代表形成一个环的亚烷基，如含有至多8个碳原子主链的亚烷基。优选的环氧烯烃反应物包括式（Ⅰ）化合物，其中R^1取代基仅有两个分别代表低级烷基，如，至多8个碳原子的烷基，或组合代表至多8个碳原子的直链或支链亚烷基。（实施本发明中可举例说明的典型的化合物包括：3，4－环氧－3－甲基－1－丁烯，2，3－二甲基－3，4－环氧－1－丁烯，3，4－环氧环辛烯，3，4－环氧－1－丁烯，2，5－二甲基－2，4－己二烯单环氧化物，等等。最兴趣的环氧烯烃反应物是3，4－环氧－1－丁烯。

由我们新颖方法获得的2，5－二氢呋喃类化合物具有下式结构：



（Ⅱ）

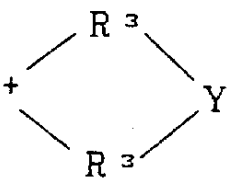
其中R^1取代基定义如上。根据我们的发明可得到这些化合物，最重要的是2，5－二氢呋喃。

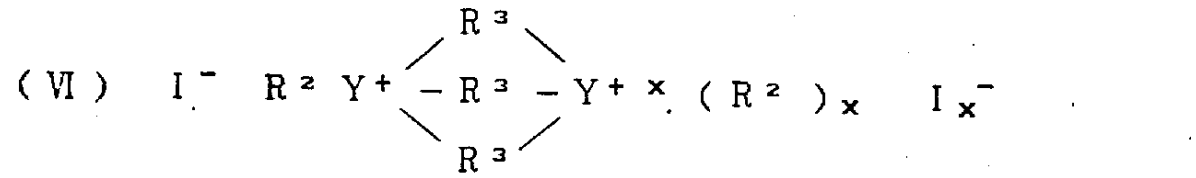
用作我们新方法催化剂的四元碘化鏻是已知化合物和／或用已公开的方法制得。参见US－3，992，432和其中所引用参改文献。典型的四元有机碘化鏻化合物包括单－，双－，三－，或四取代的四元碘化鏻，其中所述的取代基选自氢，烷基或取代烷基，环烷基或取代环烷基，碳环芳基或取代的碳环芳基，杂环芳基或取代的杂环芳基，二茂铁基，其中每个所述的取代基可彼此结合成一个环，杂环，多环或多杂环结构。当在载体上使用或作为熔融物，鏻化合物一般含有至少6个碳原子，优选的至少12个碳原子，熔点不大于225℃，优选的不大于200℃。

碘化鏻催化剂的例子是下式形成的化合物：

（Ⅲ）　$(R^2)_4\ Y^+\quad I^-$

（Ⅳ）　$I^-\ (R^2)_3\ Y^+ - R^3 - Y^+\ x(R^2)_{2+x}\ I_x^-$，

（Ⅴ）　$I^-\ (R^2)_2\ Y^+$  $Y^+\ x(R^2)_{1+x}\ I_x^-$，或



其中

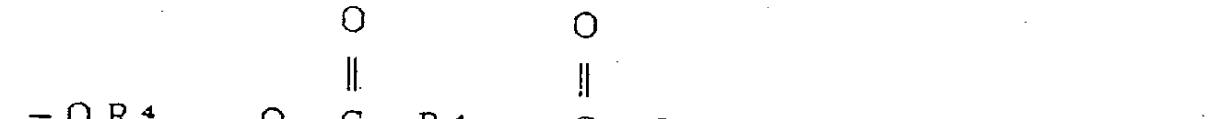
每个R^2独立地选自氢，含至多20个碳原子的烷基或取代烷基，含5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，或具有6－20个碳原子的芳基或取代芳基；或当Y为P，每个R^2也选自至多20个碳原子的烷氧基，5－20个碳原子环烷氧基，6－10个碳原子的芳氧基或卤素。

两或三个R^2取代基结合可代表接合的亚烃基基团，如具有4－6个主链碳原子亚烷基或不饱和基团如－CH＝CHCH＝CHCH＝和低级烷基取代亚烷基　和不饱和基团，它们和Y原子键合形成单或多环。

每个R^3独立地选自亚烃基部分或取代的亚烃基部分。

X为0或1，和

Y为N，P或As；条件是四元碘化鏻至少含6个碳原子。以上述及的取代基团的部分可以是一个或多个如有下式的取代基团：



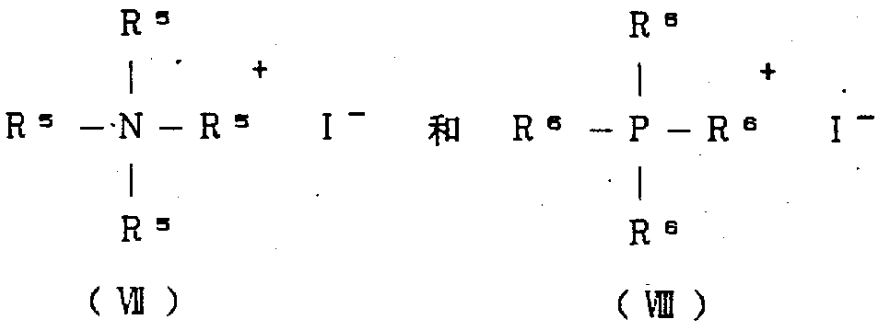
其中，每个R^4独立地选自氢或至多20个碳原子的烷基，X为卤素。在此使用的术语“亚烃基部分”指具有至多6个碳原子的亚烷基部分，具有6－20个碳原子的亚芳基或多亚芳基部分。

优选的碘化鏻催化剂是季铵和季鏻碘化物。典型的铵类化合物包

括四戊基碘化铵，四己基碘化铵，四辛基碘化铵，四癸基碘化铵，四（十二烷基）碘化铵，四丙基碘化铵，四丁基碘化铵，一辛基碘化铵，二辛基碘化铵，三辛基碘化铵，N－辛基奎宁盐碘化物，N，N′－二甲基－N，N′－二（十六烷基）哌嗪盐双碘化物，二甲基－十六烷基－［3－吡咯烷基丙基］碘化铵，N，N，N，N′，N′，N′－六（十二烷基）辛烷－1，8－双（碘化铵），N，N，N，N′，N′，N′，－六（十二烷基）丁烷－1，4－双（碘化铵），N－辛基碘化吡啶鎓，等等。

典型的鏻化合物包括：四辛基碘化鏻，四丁基碘化鏻，三苯基己基碘化鏻，三苯基辛基碘化鏻，三苄基（辛基）碘化鏻，三苄基（十二烷基）碘化鏻，三苯基（癸基）碘化鏻，三苯基（十二烷基)碘化鏻，四(2- 甲基丙基）碘化鏻，三(2- 甲基丙基)(丁基）碘化鏻，三苯基(3,3- 二甲基丁基）碘化鏻，三苯基(3- 甲基丁基）碘化鏻，三(2- 甲基丁基）（3－甲基丁基）碘化鏻，三苯基［2－三甲硅基乙基］碘化鏻，三(对- 氯苯基)（十二烷基）碘化鏻，己基三（2，4，6－三甲基苯基）碘化鏻，十四烷基三（2，4，6－三甲基苯基）碘化鏻，十二烷基三（2，4，6－三甲苯基）碘化鏻，等等。

四取代的铵和鏻碘化物中含有总数为16－60个碳原子是优选的。此类化合物的结构式为：



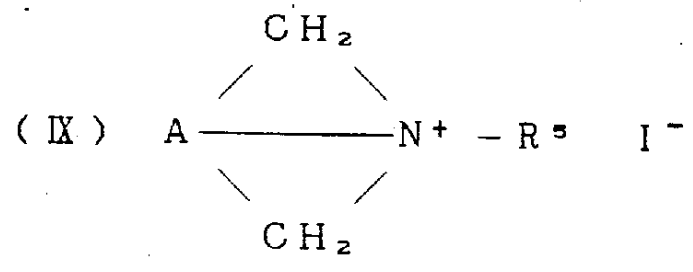
（Ⅶ）　　（Ⅷ）

其中：

每个R^5取代基独立地选自至多20个碳原子的烷基，每个R^6取代基独立地选自R^5，苄基，苯基或被至多3个取代基取代的苯基，该取代基选自低级烷基（至多4个碳原子的烷基），低级烷氧基或卤素；或

两个R^5取代基结合代表4－6个碳原子的亚烷基（包括被低级烷基取代的4－6个碳原子的亚烷基）；上述条件是四元碘化物含有16－60个碳原子。

优选的其它类碘化铵化合物包括含有6－12个环碳原子的N－烷基－氮杂双环烷烃和N－烷基－和N，N′－二烷基－二氮杂双环烷烃碘化物，如具有下式结构的双环化合物



（Ⅸ）

其中R^5定义如上，A为具有6－12个环碳原子（包括上式一般式

的两个碳原子）氮杂双环烷烃或双氮杂双环烷烃残基，例如，氮杂双环辛烷，氮杂双环壬烷，双氮杂双环辛烷等。

这里所述的碘化镓化合物可以和路易斯酸结合使用来催化本发明的异构化过程。这些任意的路易斯酸共催化剂的例子包括碱金属卤化物，卤化锌，卤化镁，卤化锡（II），卤化锡（IV），卤化钛（IV），四低级烷氧基钛（IV），卤化锆（IV），卤化锰（II），卤化铁（III），或乙酰丙酮铁（III）。优选的路易斯酸共催化剂是碱金属碘化物，碘化锌，氯化锌，碘化镁，碘化锡（II），碘化锡（IV），碘化钛（IV），四甲氧基钛（IV），四乙氧基钛（IV），四异丙氧基钛（IV），碘化锆（IV），碘化锰（II），氯化锰（II），碘化铁（III），乙酰丙酮铁（III）或其组合物。　　特别优选的路易斯酸共催化剂是可极化的碘化物，例子有，碘化钛（IV），碘化锆（IV），尤其是碘化锌和碘化锡（II）。

路易斯酸共催化剂可以选择有机锡（IV）或有机锑（V）类化合物如烃基三卤化锡，二烃基二卤化锡，三烃基卤化锡，四烃基锡类化合物和四烃基卤化锑。这些有机金属化合物包括下式化合物

$(R^7)_n-Sn-Hal_{(4-n)}$ 和 $(R^7)_4-sb-Hal$

其中

每个R^7独立地选自至多20个碳原子的烷基或取代烷基部分，具有5－20个碳原子的环烷基或取代环烷基，具有6－20个碳原子的碳环芳基或取代碳环芳基，或具有4到至多20个碳原子的杂芳基或取代杂芳基部分；

Hal为如溴的卤素原子，优选的为碘；和

n为1，2，3或4

有机金属化合物的例子包括：二丁基二碘化锡三丁基碘化锡，三辛基碘化锡，三苯基碘化锡，三丁基溴化锡，三甲基碘化锡，丁基三碘化锡，四丁基锡，四辛基锡，三苯基碘化锡，三苄基碘化锡，二甲基二碘化锡，二苯基二碘化锡，三苯基溴化锡，和四苯基碘化锑。

优选的有机金属化合物包括具有上式结构，总的碳原子数为3－24的碘化锡（Ⅳ），其中

每个R^7取代基独立地选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或被至多3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素取代基取代的苯基。

Hal表示碘代，以及

n代表2或3。

四元有机碘化鏻催化剂，或四元有机碘化鏻——路易斯酸催化剂体系或者以载体或无载体方式用于本发明所提供的方法中。本发明载体上的催化剂包括可分布在表面基本上形成连续均匀膜的具有一种或多种四元有机碘化鏻化合物，基本上非酸性催化剂载体材料和，选择性地一种或多种上述的路易斯酸，如碱金属卤化物，卤化锌，卤化镁，卤化锡（Ⅱ），卤化锡（Ⅳ），卤化钛（Ⅳ），低级烷基烷氧基钛（Ⅳ），有机卤化钛（Ⅳ），卤化锆（Ⅳ），卤化锰（Ⅱ），卤化铁（Ⅲ）乙酰丙酮铁（Ⅲ），或一种上面所述的有机锡化合物或有机锑卤化物。

基本上为非酸性载体可以具有足够结构完整性的粉末或成形材料使用，可使气态反应物通过反应条件下的载体催化剂填充床或流动床。优选的本发明方法中所用的载体材料是颗粒大小在20至200微米范围内以及压碎强度至少为4．4Kg的材料。特别优选的载体材料具有至少22Kg的压碎强度。

本发明方法中所用的载体材料可以具有各种形状，例如，片状，球形，环状，鞍形，挤压圆筒状，以及其它类似形状都可使用，只要这些材料具有能够使气态反应物和产物迅速通过本发明条件下的催化剂填充床或流动床的尺寸和填充性质就行。

可用作载体的材料实例包括氧化锌，碳酸锌，氧化镁，氧化硅，氧化锆，氧化钛，氧化镧，一氮化硼，碳化硼，四氮化三硅，碳化硅，氧化锡，氧化钙，氧化钡，氧化锶，氧化锆，碳，磷酸硼，或磷酸锆，以及其任何两种或多种混合物。优选用于本发明方法的载体材料包括氧化锌，碳酸锌，氧化镁，氧化硅，氧化铝，氧化钛，一氮化硼，四氮化三硅，碳化硅，氧化钙，氧化钡和碳，以及其任何两种或多种的混合物。特别优选的载体材料为氧化硅，氧化铝，氧化钛和氧化锌。

本发明新催化剂组合物中四元有机碘化鏻组分的量是变化的，主要依赖于，例如，特定的载体材料及其形式，如，表面面积，被用于异构化过程形式，特定四元碘化鏻　出现有或没有路易斯酸共催化剂等。碘化鏻的量，以碘化物重量计算，一般占催化剂总重量的０．１至３０重量百分比。优选的填充量在０．５至至多２０重量百分比范围内（同样基准）。

如果有路易斯酸组分存在，则催化剂组合物中路易斯酸组分的量一般在０．０１至３０重量百分比范围内，以催化剂总重量为基准。优选的无机路易斯酸共催化剂，如，碘化钛（Ⅳ），碘化锆（Ⅳ），碘化锌以及碘化锡（Ⅱ）　的量，以催化剂总重量为基准，在０．０２至５．０重量百分比范围内。

本发明提供的催化剂组合物的另一个最佳实施例包括其沉积的载体材料有（ｉ）０．１至３０重量百分比有机鏻碘化物和(ii)约０．

0 1 至 3 0 重量百分比有机锡（Ⅳ）化合物或有机锑（Ⅴ）卤化物，以催化剂组合物总重量为基准。这些催化剂组合物较优选地包括：

(i) 0．5至20重量百分比的具有式（Ⅶ）和／或（Ⅷ）的四取代铵和／或鏻碘化物；和

(ii) 0．02至20重量百分比含有总数为3至24个碳原子并具有下式结构的有机锡碘化物：

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中：

每个R^7取代基独立选自至多12个碳原子的烷基，苄基，苯基或选自至多3个低级烷基，低级烷氧基或卤素的取代基取代的苯基；以及

n代表2或3；

(iii)选自氧化硅，氧化铝，氧化锌，氧化钛，一氮化硼和碳化硅的载体材料

这里所述的载体催化剂可通过本专业人员熟知的各种方法制备。例如，载体催化剂可通过下列步骤制备：

(a) 将合适的载体与一种或多种四元有机碘化鏻化合物溶液和，选择地，一种或多种路易斯酸浸渍，然后

(b) 从浸渍载体中除去溶剂。

打算用于浸渍步骤中的溶剂包括极性溶剂能够基本溶解四元有机碘化鏻以及选择使用的路易斯酸，这些溶剂包括水，低级醇如甲醇，乙醇，异丙醇，及其类似物。优选的溶剂是这些溶剂，一旦所欲的浸渍完成后，通过常规蒸发技术容易除去。

溶剂的体积量是每克载体需要0．5至20．0ml溶剂（加上四

元有机碘化镓和 选择的路易斯酸），溶剂的最小体积量被认定为需要覆盖催化剂载体的体积。在稍微升高的温度下，如２０至６０℃，０．２到２．０小时搅拌载体和浸渍溶液（通常通过旋转滚筒进行）。使载体和催化组分以最大地相互作用。通过在４０至１００℃温度范围内减压旋转蒸发，或者通过加热强制空气烘箱干燥，再或者通过喷雾干燥载体上的催化剂溶液优先除去溶剂。干燥后，催化剂就可装入反应器中。

在催化剂与环氧烯烃在异构条件下接触之前，催化剂可选择地经受予处理时间和温度条件，相对于未预处理的催化剂来讲，足以活化所述的催化剂。通常的预处理的时间和温度条件包括温度至少高于所述的四元有机碘化镓的熔点，但不能高于２２５℃，时间在０．１至１０小时范围内。

在我们的新异构化方法中所使用的温度，压力和空间速度条件，受多种因素影响变化很大，这些因素如所用催化剂的活性，转化度和／或所要的选择性，所用的气体每小时空间速度，作用形式及其它类似条件。例如，该方法可以在６０至２２５℃温度范围内进行，尽管１００至２００℃更常用。总的反应压力可以在１．０２至７０巴（绝对）范围内，优选的为１．１至２０巴总压力范围。

尽管我们的方法中通常在气体每小时空间速度在１０至5,000（hr^{-1}）范围内进行，但气体每小时空间速度可以变化很大，如从１至１０，０００hr^{-1}。环氧烯烃反应物可以构成高至１００％的进料组合物，或与一惰性稀释剂一同进料，其中环氧烯烃：惰性稀释剂的体积比可以在较宽的值范围内变化，通常为１：１００至４：１。典型的惰性气体稀释剂包括氦，氩，氮气，二氧化碳，或在反应条件

下为气态的烃。优选的环氧烯烃浓度为5至80进料组合物的体积百分比范围。

异构化方法可以使用这里所述的催化剂以有载体或无载体形式来进行。因此，载体催化剂可以利用本专业人员熟知的反应器结构形状以固定或流动床方式使用。

当催化剂是无载体上时，它可以在低于，相当或高于四元有机碘化镓盐的熔点的温度使用。当催化剂在它的熔点或高于它的熔点时，主要以液相存在，有必要将催化剂维持在反应器体积内，以便气态进料通过且产物分子不被限制，而催化剂仍留在反应器体积内。上流反应器可得到这种目的，这是由于气态进料可维持催化剂在反应器内适当的位置，而允许通过未反应的进料和反应产物通过液相，或基本上的液相催化剂并进入向下液流精制／再循环装置中。在特别优选的反应模型中，催化剂处于带封闭底板的容器中，进料是通过低于催化剂平面的气体分散装置加入。未反应的进料和反应产物可从反应器的顶端排出。

无载体催化剂体系在我们方法中优选用于一种或多种四元碘化镓化合物和，选择性的一种或多种前面所述的路易斯酸共催化剂的紧密混合物的熔体。无载体催化剂体系中碘化镓：共催化剂的重量比率变化很大，如从500：1至1：100，它依赖于所选择的特定的共催化剂。优选的碘化镓：共催化剂重量比率依赖于共催化剂是（1）有机锡（Ⅳ）化合物或有机锑（Ⅴ）卤化物或（2）一种其它的上述的路易斯酸。因此，含无机路易斯酸，如碘化钛（Ⅳ），碘化锆（Ⅳ），碘化锌和碘化锡（Ⅱ）的无载体催化剂体系，优选的碘化镓类：共催化剂重量比率为200：1至5：1，以及对于有机锡（Ⅳ）化合物

和有机锑（Ⅴ）卤化物，优选的碘化鎓类：共催化剂重量比率为1：100至50：1。特别优选的无载体催化剂体系，含有一种或多种前面所述的四取代铵或鏻碘化物和碘化锡（Ⅱ），碘化锌或有机锡碘化物的混合物。

无载体四元有机碘化鎓和／或路易斯酸催化剂可与惰性有机溶剂一同使用，如有必要，可以改变反应条件和／或反应器结构形状。选择的惰性有机溶剂可以用，例如，改变四元有机碘化鎓物和／或路易期酸的浓度，或者有助于催化过程中加热和／或质量传递特性。

这样，本发明的另一个最佳实施方案，包括在均相的催化剂溶液存在下，将环氧烯烃异构成其相应2，5－二氢呋喃。该方案可以在一种或多种上述的有机金属化合物存在下进行，如果没有包括有机碘化鎓，则反应速度相当慢。相应地，优选的均相催化剂溶液含有催化量(i)一种或多种上述的有机金属化合物，和(ii)一种或多种上述有机碘化鎓并在(iii)一种惰性有机溶剂中，即不与γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃反应物或2，5－二氢呋喃产物反应的溶剂。可用的溶剂包括脂肪和芳香烃如庚烷，甲苯，单一的或混合的二甲苯，1，2，4－三甲基苯，和1，3，5－三甲基苯；卤代烃如氯苯，1，2－二氯苯，和1，1，2，2－四氯乙烷；酮如环己酮，5－甲基－2－己酮，和2－庚酮；醚如2，5－二氢呋喃，四氢呋喃，和二－（2－甲氧乙基）醚；酯如乙酸异丁酯；以及叔酰胺如N－甲基－2－吡咯烷酮，N－环己基－2－吡咯烷酮，N－乙基－2－吡咯烷酮，和N，N－二甲基乙酰胺。通常，为了分离方便，所用的溶剂或混合溶剂的沸点至少比2，5－二氢呋喃产物和不饱和醛或酮副产物的沸点高20℃。

有机金属化合物和选择性的碘化镓在惰性有机溶剂中的浓度可改变，这主要依赖，例如，所存在特定的催化效果的组分，反应器系统的设计，等等。通常，有机金属化合物浓度为1至50重量百分比，且碘化镓类化合物浓度，如果存在，为1至70重量百分比，这两种浓度都以催化剂溶液的总重量为基准。一般，碘化镓类与有机金属化合物的摩尔比至少为1：1。

优选的催化剂溶液含有：

(i) 1至25重量百分比的含有总数为3至24个碳原子且具有下式结构的有机锡碘化物：

$$(R^7)_n - Sn - I_{(4-n)}$$

其中：

每个R^7取代基独立选自多至8个碳原子的烷基，苄基，苯基或被多至 3个选自低级烷基，低级烷氧基或卤素的取代基取代的苯基；以及

n代表1，2，3，或4；和

(ii)1至25重量百分比的具有式(Ⅶ)和／或(Ⅷ)的四取代铵或鏻碘化物；以及

(iii)选自含有多至10个碳原子的烃和氯代烃的惰性有机溶剂。甲苯，混合或单一的二甲苯异构体，氯苯，混合或单一的二氯苯异构体，1，2，4－三甲基苯，以及1，3，5－三甲基苯为特别优选的溶剂。

异构化过程可以在液相中，利用前述的催化剂溶液，在50至200℃温度下，优选为100至150℃，这依赖所用的溶剂或溶剂混合物，接触γ-，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃来进行。

该方法可以在大气压下或高于大气压下，如，高至２２巴（绝对）进行。

使用催化剂溶液的方法可以在间歇式，半连续或连续的操作形式中进行。例如，间歇操作包括将γ，δ－环氧烯烃与催化剂，如三丁基碘化锡和四庚基碘化铵的混合物在溶剂中如对一甲苯回流足够的时间，使所有环氧化物基本上全部转换为２，５－二氢呋喃。用蒸馏法从溶液中分离出产品。未蒸馏出的催化剂溶液再用于后来的反应中。

催化剂优先使用在连续操作形式中，其中，γ，δ－环氧链烯烃或γ，δ－环氧环烯烃被加到再循环的催化剂溶液中，该溶液然后被加到连续反应器内。异构化作用后，将反应流进料到蒸馏系统以除去产物和再循环催化剂溶液。能进行反应的连续反应器实例有连续搅拌罐反应器和活塞式流动反应器。

我们的新异构化方法和催化剂体系，在该方法中所用的组合物和溶液由下述实施例进一步说明

催化剂制备

实施例１

在２５℃，将碘化四丁铵（１．７８６ｇ）溶于盛有乙醇（８０ｍｌ）的２５０ｍｌ圆底烧瓶中，加入氧化锌粉（５．０ｇ，超级纯），并将混合物于４０℃用旋转蒸发器搅拌２０分钟。所用的氧化锌具有每克３．８平方米（m^2／ｇ）表面积，且颗粒直径在７５至１５０微米范围内。然后在４０℃用旋转蒸发器真空除去乙醇。得到的载体催化剂含有１８．２重量百分比碘化四丁铵。

实施例２

将碘化四（十二烷基）铵（５１．２４ｇ），碘化锌（１．０６

g）和乙醇（200ml）放在1升槽纹瓶中，并置于旋转蒸发器上，然后在60℃浴池中搅拌5分钟。然后加入二氧化硅挤出物（400g，Calsicat SiO_2 压片，直径6.64mm并具有大约0.5 m^2/g表面积，且一般组分为100%SiO_2），并在60℃浴温下继续搅拌20分钟。然后在60℃，用旋转蒸发器真空除去乙醇。所得到的载体催化剂含有11重量百分比碘化四（十二烷基）铵和0.23重量百分比碘化锌。

实施例3。

将碘化三苯基（己基）鏻（0.250g）和碘化锌（0.0050g）置于50ml烧瓶中，然后加入二氧化硅（2.0g）。二氧化硅载体材料制备是通过研磨实施例2所述的二氧化硅挤出物并将研磨过原料分级和使用能通过10目筛子的部分，并保持20目。将烧瓶置于旋转蒸发器上，且将烧瓶在60℃浴温搅拌20分钟。将烧瓶置于60℃浴温中真空除去甲醇。得到的 载体催化剂（2.25g）含有11重量百分比碘化三苯基（己基）鏻和0.11重量百分比碘化锌。

表1实施例中所列的催化剂组合物，是按照前面实施例中所述的方法制备。表1中所给出的重量百分比是所存在的四元碘化鏻的重量百分比，以催化剂总重量为基准。用作载体材料的氧化锌和氧化硅与实施例1和3中所述的载体材料相同。

表 I

实施例	四元碘化鏻	载体	重量百分比
4	碘化四丙铵	ZnO	15.8
5	碘化四丁铵	ZnO	22
6	碘化四戊铵	ZnO	20.4
7	碘化四己基铵	ZnO	22.5
8	碘化四辛基铵	ZnO	26.0
9	碘化四癸基铵	ZnO	18.0
10	碘化四(十二烷基)铵	ZnO	21.0
11	碘化三辛基铵	ZnO	21.0
12	碘化二辛基铵	ZnO	18.0
13	碘化辛基铵	ZnO	13.0
14	二碘化N,N′-二甲基-N,N′-十六烷基哌嗪鏻	ZnO	20.0
15	碘化N,N-二甲基-N-十六烷基-N-[3-吡咯烷酮丙基]铵	ZnO	19.0
16	二碘化N,N,N,N′,N′,N′-六-(十二烷基)辛烷-1,4-二铵	ZnO	30.0
17	二碘化N,N,N,N′,N′,N′-六-(十二烷基)丁烷-1,4-二铵	ZnO	29.0
18	碘化N-辛基吡啶鏻	ZnO	16.0
19	碘化四辛基鏻	SiO_2	11.0

表I(续)

实施例	四元碘化鏻	载体	重量百分比
20	碘化四丁基鏻	SiO_2	11.0
21	碘化四-(十二烷基)铵	SiO_2	11.0

表II中所列的催化剂是根据实施例1－3所述的方法由四元碘化鏻化合物，路易斯酸共催化剂和载体材料制备的。每个实施例所列的重量百分比是指载体催化剂中的共催化剂的重量，以催化剂总重量为基准。实施例1和3中所述的材料被用作催化剂载体。表II实施例中每种催化剂上存在的碘化鏻化合物及其重量百分比和载体材料为：

实施例22－32：11%碘化四－（十二烷基）铵附在SiO_2上

实施例33－42：26%碘化四辛基铵附在ZnO上

实施例43－48：11%碘化四辛基鏻附在SiO_2上

实施例49－51：11%碘化四丁基鏻附在SiO_2上

表II

实施例	共催化剂	重量百分比
22	ZnI_2	0.22
23	$ZnCl_2$	0.22
24	SnI_2	0.27
25	SnI_2	0.54
26	SnI_2	1.10
27	MgI_2	0.22
28	MnI_2	0.22
29	ZrI_4	0.27

表II（续）

实施例	共催化剂	重量百分比
30	TiI_4	0.22
31	四异丙醇钛	0.22
32	乙酰丙酮铁（III）	0.11
33	ZnI_2	1.7
34	SnI_2	2.2
35	SnI_4	1.8
36	LiI	1.5
37	ZnI_2	0.9
38	ZnI_2	3.4
39	ZnI_2	8.5
40	SnI_2	0.27
41	SnI_2	0.54
42	SnI_2	1.1
43	ZnI_2	0.055
44	ZnI_2	0.11
45	ZnI_2	0.15
46	ZnI_2	0.23
47	ZnI_2	0.-55
48	SnI_2	0.11
49	ZnI_2	0.11
50	ZnI_2	0.55
51	ZnI_2	2.3

实施52－57中所述的载体催化剂按照类似实施例3的方法，使用实施例3所述的二氧化硅载体材料，碘化锌及每个实施例中所给出的四元碘化铵来制备。每种催化剂含有11重量百分比四元铵碘化物和0．11重量百分比碘化锌，以催化剂总重量为基准。

实施例52

碘化N－己基－1，4－二氮杂双环［2，2，2］辛烷

实施例53

碘化N－四癸基－1，4－二氮杂双环［2，2，2］辛烷

实施例54

碘化N－己基－1，4－二氮杂双环［2，2，2］辛烷氢碘化物。

实施例55

碘化N－辛基氮杂双环［2，2，2］辛烷

实施例56

碘化N－甲基－N－十二烷基吡咯烷镒

实施例57

碘化四－（3－甲基丁基）铵

实施例58－71中所述的载体催化剂按照类似实施例3所述的方法，使用实施例3所述的氧化硅载体材料，碘化锌及每个实施例中所给出的四元碘化鏻化合物来制备。每种催化剂含有11重量百分比四元碘化鏻化合物和0．11（实施例58和60）或0．055（实施例59和61－72）重量百分比碘化锌，以催化剂总重量为基准。

实施例58

碘化三苄基（辛基）鏻

实施例５９

碘化三苯基（己基）鏻

实施例６０

碘化三苄基（十二烷基）鏻

实施例６１

碘化三苯基（辛基）鏻

实施例６２

碘化三苯基（癸基）鏻

实施例６３

碘化三苯基（十二烷基）鏻

实施例６４

碘化三－（２－甲基丙基）（丁基）鏻

实施例６５

碘化三－（２－甲基丙基）（３－甲基丁基）鏻

实施例６６

碘化三（３－氯苯基）（十二烷基）鏻

实施例６７

碘化三苯基（３－甲基丁基）鏻

实施例６８

碘化三苯基（三甲基甲硅烷基甲基）鏻

实施例６９

碘化三（２，４，６－三甲基苯基）（己基）鏻

实施例７０

碘化三（２，４，６－三甲基苯基）（十二烷基）鏻

实施例７１

碘化三（２，４，６－三甲基苯基）（十四烷基）鏻

实施例７２

碘化四（２－甲基丙基）鏻

实施例７３

实施例３中所述的氧化硅载体材料与碘化四辛基鏻，碘化四（十二烷基）铵及碘化锌接触，可以得到含有５．５重量百分比碘化四辛基鏻，５．５重量百分比碘化四（十二烷基）铵和０．２２重量百分比碘化锌的载体催化剂。

实施例７４－８３所述的载体催化剂由四元铵化合物和一系列载体材料制得。每个实施例中所给出的百分比是指载于载体上的四元铵化合物的重量百分比，是以催化剂总重量为基准。实施例７８－８３的催化剂也含有０．２３重量百分比碘化锌。

实施例７４

载于具有１１．９ m^2／g表面积和平均颗粒尺寸为６０微米的四氮化三硅粉末上的２６%碘化四辛基铵

实施例７５

载于具有２．９ m^2／g表面积，堆积密度为２．１ g／cm^3 以及颗粒直径在５０－１００微米范围内的一氮化硼粉末上的２６%碘化四辛基铵

实施例７６

载于具有颗粒直径在７５－１５０微米范围内的碳酸锌粉末上的２２%碘化四丁铵

实施例７７

载于具有1．0 m^2／g表面积和颗粒直径在75－150微米范围内的氧化镁粉末上的22%碘化四丁铵。

实施例78

11%碘化四（十二烷基）铵载在氧化铝（Calsicat SE）球上，该氧化铝球粒是具有表面积为10 m^2／g，总孔体积＝0．44cc（Hg）／g，填充密度为0．81 g／cm^3，压碎强度＝8．2Kg的直径为3．2mm的圆球，且一般组合物的重量百分比为：Al_2O_3 =99.7, SiO_2 =0.1, Na_2O=0.1 及 Fe_2O_3 = 0.08。

实施例79

11%碘化四（十二烷基）铵附在氧化铝（Norton 5552)环上；该氧化铝环是具有0．43 m^2／g表面积，0．37cc（Hg）／gm总孔体积，中线孔直径为7μ，填充密度为0．80g／cm^3的6．35mm环，且化学组合物重量百分比为：Al_2O_3 =93.1,SiO_2 =5.6, Fe_2O_3 =0.3, TiO_2 =0.1, CaO=0.1, MgO=0.3, Na_2O=0.1, K_2O =0.1。

实施例80

11%碘化四（十二烷基）铵附载在氧化铝（Norton 08228)压片上；该氧化铝压片是具有0．25 m^2／g表面积，0．23cc（Hg）／gm总孔体积，19μ中线孔直径，0．90 g／cm^3 填充密度，直径为4．76mm的压片，且化学组合物重量百分比为：Al_2O_3 =84.7, SiO_2 =13.4, Fe_2O_3 =0.21, TiO_2 =0.47, CaO=0.21, MgO=0.12, Na_2O=0.15, K_2O = 0.26。

实施例81

附载在氧化锌（Calsicat ZnO）挤出物中的11%碘化四（十二烷基）铵：氧化锌挤出物是具有表面积为3．0 m^2／g，填充密度为1．5

g／cm^3，压碎强度为11磅且直径为3．2mm的挤出物，并且标称化学组分为100%ZnO

实施例82

附载在氧化铝（Norton 82326）球粒中的18%碘化四癸基铵：氧化铝球粒是具有表面积为0．39m^2／g，总孔体积为0．36cc（Hg）／g，中线孔直径为5．4微米，填充密度为0．94g／cm^3且直径为4．76mm的圆球，且化学组合物重量百分比为：Al_2O_3 = 93.1，SiO_2 =5.6，Fe_2O_3 =0.3，MgO=0.3，TiO_2 =0.1 和 Na_2O = 0.1。

实施例83

附载在二氧化钛（Degussa）挤出物中的18%碘化四癸基铵：二氧化钛挤出物是具有表面积为50m^2／g且直径为3．2mm的挤出物，且化学组合物重量百分比为：TiO_2 =99.5，Al_2O_3 =0.3，及 SiO_2 = 0.2。

下列实施例用来说明附在催化剂载体材料上的包含有机碘化鏻和有机卤化锡的催化剂组合物的制备。

实施例84

将碘化三苯基（己基）鏻（0.75g）和碘化三苯基锡（0.0151g）置于50ml烧瓶中，并于30℃溶在30ml无水甲醇中。向该溶液中加入6．0g氧化硅载体。氧化硅载体材料是通过研磨直径为4．76mm（0．1875英寸）的氧化硅片，并将研磨过原料分级，使用能通过10目筛子的部分来制备，并维持在20目。将烧瓶放在旋转蒸发器上，并将烧瓶在50℃浴温搅拌20分钟。直空下将烧瓶置于60℃浴池中除去甲醇。所得的载体催化剂（6．75g）含有

1 1 重量百分比碘化三苯基（己基）鏻和 0 . 2 2 重量百分比碘化三苯基锡。

实施例 8 5

根据实施例 8 4 所述的一般方法，可以制备附载在氧化硅上的由 1 1 重量百分比碘化四（十二烷基）铵和 0 . 2 2 重量百分比碘化三丁基锡组成的载体催化剂。

实施例 8 6

根据实施例 8 4 所述的一般方法可制得附载在氧化硅上的由 1 1 重量百分比的碘化四（十二烷基）铵和 1 . 1 重量百分比的碘化三苯基锡构成的载体催化剂。

环氧丁烯异构化作用

在 1 大气压，单向流动反应器系统的稳态条件下，前面所述的载体催化剂可用于异构化 3，4－环氧－1－丁烯。反应器管道由派热克斯（Pyrex）玻璃制备，且催化剂填料（在 0 . 1 和 2 0 . 0 g 之间）通过利用派热克斯玻璃料固定在适当位置。选择反应器和催化剂颗粒的形状及催化床的深度，来维持和测量反应的真实动力学和催化状况。全部实验中气体的每小时空间速度（G H S V，每毫升催化剂每小时气体进料的毫升数）在约 3 0 至 3 0 0 0 范围内。不锈钢护罩的镍铬合金／镍铝合金热电偶被置入催化床内以测量真实反应温度。

用流动氦通过含有液体反应物的气－液饱和器加入 3，4－环氧－1－丁烯。通过将饱和器与冷冻恒温循环槽连接可将反应物维持恒温，所述循环槽能维持气－液饱和器的温度从－1 0 ℃至＋1 2 0 ℃，精确度为 ± 1 ℃。利用大流量控制器，每分钟 2 － 1 0 0 ml（标准温度和压力），可以维持把 3，4－环氧－1－丁烯蒸汽从饱和器吹到

反应器入口氮气流。输入反应器的进料组合物含０．０１至０．３３巴的３，４－环氧－１－丁烯压力（绝对），与Ｈｅ平衡，以产生在ＧＨＳＨ从３０到３０００范围的１至１．５巴总压力。利用直接与Varian 3760气相色谱入口连接的管线内气体取样线圈进行反应产物分析（也包括进料组合物分析）。使用与火焰电离检测器连接的填充Chromosorb 101 柱（２．４４米，内径为２mm的Pyrex玻璃毛细管柱）分析反应产物。

并且，利用转换阀，在通过催化剂之前，可以转向进汽穿过管线内取样线圈。按照这种方法，定量分析进汽与反应器流出物的相应数据比较是可能的，由此提供转换程序和产物选择性的十分准确的测量。用编制了程序的计算积分仪，得到生成的绝对量和速度的方法，从火焰离子（ＦＩ）检测器上算出总输出量。加热全部反应器排气管道，并保持在１２５－１４０℃，以防产物缩合。

利用下列温度程序表进行气相色谱分析（ＧＣ），在１００℃起始温度持续２分钟，然后以每分钟＋１０℃的温度程控速率至终点温度２００℃，并持续７分钟，氦ＧＣ载体速率为每分钟２０ml。

每次异构化试验中所用的催化剂和反应条件以及所得结果由表Ⅲ和Ⅳ，其中Temp表示反应发生温度（℃），Press表示进料气体中３，４－环氧－１－丁烯部分压力（巴，绝对），GHSV定义同上，Conv表示每次进料中的３，４－环氧－１－丁烯摩尔数中３，４－环氧－１－丁烯转换为其它化合物摩尔数的摩尔百分比以及Select表示以３，４－环氧－１－丁烯转换的摩尔数为基准，３，４－环氧－１－丁烯转换为２，５－二氢呋喃的摩尔百分比。

实施例８７－１１４

这些实施例证明仅载有四元碘化镓作为催化组分的载体催化剂的应用。实施例87－96和实施例99－101中，催化剂在开始进料反应物之前，先经过在升高的温度下，在惰性气氛中预处理30－60分钟。除了实施例87和88中预处理温度为160℃和150℃外，其它实施例预处理在140℃进行。

表 III

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
87	4	130	0.03	240	6	21
88	1	140	0.03	240	48	68
89	5	140	0.03	240	49	68
90	5	160	0.03	240	52	63
91	6	140	0.03	240	28	78
92	7	140	0.03	240	17	83
93	8	130	0.03	240	41	94
94	8	125	0.03	540	9	91
95	8	130	0.03	540	13	94
96	8	140	0.03	540	26	95
97	9	130	0.03	240	58	90
98	10	130	0.03	240	78	94
99	11	130	0.03	240	79	69
100	12	130	0.03	300	73	40
101	13	130	0.03	300	67	61
102	14	130	0.03	300	5	31
103	14	170	0.03	300	82	58

表 Ⅲ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
104	15	130	0.03	300	2	3
105	15	167	0.03	300	55	65
106	16	130	0.03	300	49	94
107	16	130	0.09	300	32	91
108	17	130	0.03	300	97	90
109	17	130	0.03	600	93	90
110	18	130	0.03	240	72	80
111	19	120	0.03	300	1	19
112	19	130	0.03	300	2	31
113	19	140	0.03	300	2	41
114	20	160	0.03	300	0.4	54

实施例115－250

这些实施例说明路易斯酸共催化剂与四元碘化镓化合物共同使用可以增大3，4－环氧－1－丁烯反应物的转换和／或增大转化为所要的2，5－二氢呋喃的选择性的有利效果。实施例137－140中，催化剂在开始进料反应物之前，先在氮气中于140℃进行预处理30－60分钟。

表 Ⅳ

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
115	2	125	0.17	75	64	91
116	2	125	0.17	190	38	94
117	2	130	0.17	75	83	93
118	2	130	0.17	190	50	93
119	2	130	0.17	750	14	92
120	21	120	0.09	300	0.2	36
121	21	130	0.09	300	0.3	45
122	21	140	0.09	300	0.6	67
123	22	130	0.09	300	28	93
124	23	130	0.09	300	15	87
125	24	120	0.09	300	5	99
126	24	130	0.09	300	7	99
127	24	140	0.09	300	8	98
128	25	120	0.09	300	7	94
129	25	130	0.09	300	12	93
130	26	120	0.09	300	10	96
131	27	130	0.09	300	6	75
132	28	130	0.09	300	8	93
133	29	130	0.09	300	15	98
134	30	130	0.09	300	2	95
135	31	130	0.09	300	6	71
136	32	130	0.09	300	8	95

表 Ⅳ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
137	33	130	0.03	300	86	90
138	34	130	0.03	300	84	85
139	35	130	0.03	300	56	72
140	36	130	0.03	300	73	85
141	37	130	0.03	300	62	89
142	38	130	0.03	300	90	82
143	39	130	0.03	300	92	62
144	40	120	0.09	300	7	99
145	40	140	0.09	300	8	98
146	41	120	0.09	300	13	94
147	42	120	0.09	300	10	96
148	42	130	0.09	300	15	65
149	43	130	0.09	300	12	97
150	44	130	0.09	300	16	95
151	44	130	0.13	300	15	95
152	45	120	0.09	60	79	98
153	45	120	0.09	240	35	95
154	46	120	0.09	300	30	97
155	46	130	0.09	300	32	96
156	46	140	0.09	300	37	94
157	47	120	0.09	300	55	85
158	48	120	0.09	300	7	93

表 Ⅳ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
159	48	130	0.09	300	11	94
160	49	120	0.09	300	18	97
161	49	130	0.09	300	23	96
162	50	120	0.09	300	54	85
163	51	125	0.03	300	92	80
164	51	135	0.03	300	93	75
165	51	150	0.03	300	96	68
166	52	140	0.09	300	10	85
167	52	150	0.09	300	16	85
168	52	160	0.09	300	23	83
169	53	140	0.09	300	6	91
170	53	150	0.09	300	12	88
171	53	160	0.09	300	26	86
172	53	170	0.09	300	44	80
173	53	180	0.09	300	56	75
174	54	131	0.09	300	18	80
175	54	141	0.09	300	27	82
176	55	130	0.09	300	9	88
177	55	140	0.09	300	11	90
178	55	160	0.09	300	13	82
179	56	120	0.09	300	10	75
180	57	120	0.09	300	10	88

表 Ⅳ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
181	57	130	0.09	300	13	87
182	57	140	0.09	300	18	87
183	57	160	0.09	300	34	88
184	3	130	0.09	300	17	85
185	3	140	0.09	300	27	86
186	3	150	0.09	300	42	88
187	3	160	0.09	300	50	86
188	3	170	0.09	300	57	85
189	58	120	0.09	300	18	93
190	58	130	0.09	300	26	94
191	58	140	0.09	300	30	94
192	58	150	0.09	300	43	93
193	59	130	0.09	60	38	89
194	59	140	0.09	60	84	89
195	59	140	0.09	120	60	91
196	60	130	0.09	300	35	95
197	60	160	0.09	300	55	92
198	61	140	0.09	300	26	90
199	61	160	0.09	300	41	90
200	62	140	0.09	300	30	92
201	62	160	0.09	300	45	90
202	63	130	0.09	300	37	94

表 Ⅳ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
203	64	130	0.09	300	27	90
204	65	140	0.09	300	24	92
205	66	140	0.09	300	26	79
206	67	130	0.09	300	9	61
207	67	170	0.09	300	15	75
208	68	140	0.09	300	11	62
209	69	160	0.09	300	12	71
210	69	180	0.09	300	68	95
211	70	160	0.09	300	64	93
212	71	140	0.09	300	34	95
213	71	160	0.09	300	50	94
214	72	140	0.09	300	12	80
215	72	160	0.09	300	28	85
216	73	125	0.09	300	21	95
217	73	130	0.09	300	37	94
218	74	130	0.03	540	5	81
219	74	150	0.03	540	20	80
220	75	130	0.09	540	3	80
221	75	130	0.03	540	7	80
222	75	160	0.03	540	29	73
223	76	140	0.03	240	15	50
224	76	160	0.03	240	50	49

表 Ⅳ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
225	77	140	0.03	540	10	35
226	77	160	0.03	540	15	41
227	77	170	0.03	240	59	61
228	78	125	0.17	150	65	51
229	79	125	0.09	75	55	86
230	79	125	0.09	190	29	84
231	80	125	0.17	90	68	93
232	80	125	0.17	250	34	92
233	80	125	0.17	500	16	93
234	80	125	0.17	1000	8	93
235	80	130	0.17	1000	18	93
236	81	125	0.17	250	8	78
237	81	130	0.17	250	13	85
238	82	130	0.03	60	11	64
239	82	135	0.03	60	25	77
240	82	140	0.03	60	48	83
241	83	130	0.03	160	32	63
242	83	135	0.03	160	36	64
243	83	140	0.03	160	53	67
244	84	150	0.09	600	8	81
245	84	160	0.09	600	10	78
246	85	130	0.09	300	14	98

表 Ⅳ(续)

实施例	实施例催化剂	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
247	85	130	0.09	600	8	98
248	85	140	0.09	300	22	98
249	86	130	0.09	300	13	99
250	86	140	0.09	300	26	98

实施例 2 5 1 － 2 5 5

利用实施例 2 中所述的催化剂和前面所述的异构化方法，将两种其它的γ，δ－环氧链烯烃和γ，δ－环氧环烯烃异构化成 2，5－二氢呋喃化合物。所用的反应物和得到的理想二氢呋喃产物为：

实施例	反应物	二氢呋喃产物
251,252	2-甲基-3,4-环氧-1-丁烯	3-甲基-2,5-二氢呋喃
253,254	2,3-二甲基-3,4-环氧-1-丁烯	3,4-二甲基-2,5-二氢呋喃
255	3,4-环氧环辛烯	9-氧杂-双环[4.2.1]壬-7-烯

所得结果由表Ⅴ说明，其中Conv表示每次反应物进料摩尔数中的反应物转化为其它产物摩尔数的摩尔百分比，以及Select表示以反应物转换的摩尔数为基准，反应物转化为所要的 2，5－二氢呋喃产物摩尔数的百分比。

表 V

实施例	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
251	126	0.04	60	65	66
252	126	0.04	120	46	67
253	127	0.03	60	51	81
254	127	0.05	60	46	81
255	130	0.01	60	61	90

实施例256－300

这些实施例证明本发明无载体催化剂体系按照前面与异构化相关的实施例中所述的一般方法，在3，4－环氧－1－丁烯异构成2，5－二氢呋喃中的应用。由于催化剂实质上以熔融状态存在，如果反应在高于四元碘化镓盐的熔点进行操作，在上流形式中操作反应器，因而气态进料从催化床下面进入并通过气体扩散玻璃料（frit），其中无载体催化剂体系保证维持催化剂在反应器中的适当位置。另一方面，将催化剂维持在具有闭合板的容器中，通过气体扩散装置，从低于实质上为熔融状态的催化剂平面下加入进料气体。在这两种反应器结构形状中，含有未反应进料和产物的气态反应器流出物，从反应器顶端排到前面所述的卸出设备中。

使用无载体催化剂体系的实施例，催化剂组分在惰性气体流，通常为每分100ml（STP）的氮气），加热至两种催化剂组分以熔融态存在。此时，将3，4－环氧－1－丁烯的部分压力导入载体气体流中，并开始催化反应。通常3，4－环氧－1－丁烯在载体气体中的摩尔浓度在3至25%间变化，最常用的进料浓度为9至10%。

下面所列的无载体催化剂体系，当组分为固态时，通过机械紧密混合组分而制得，并且于实施例256－326中。对于可能对空气敏感的催化剂组分，在向催化反应器中装入时，应小心避免与空气接触。

(i)碘化四（十二烷基）铵（1.20g）和碘化锌（24.0mg）

(ii)碘化三苯基（己基）鏻（1.00g）和碘化锌（5.0mg）

(iii)碘化三苯基（己基）鏻（0.50g），碘化三－（2，4，6－三甲基苯基）（己基）鏻（0.50g）和碘化锌（5.0mg）

(iv)碘化四（十二烷基）铵（20.0g）和碘化三丁基锡（0.52g）

(V) 碘化四（十二烷基）铵（10.0g）和二碘化二丁基锡（0.30g）

(vi)碘化四（十二烷基）铵（10.0g）和碘化三苯基锡(0.29g)

(vii)碘化三苯基（己基）鏻（10.0g）和碘化三丁基锡（0.07g）

(viii)碘化三苯基（己基）鏻（10.0g）和二碘化二丁基锡（0.21g）

(ix)碘化四（十二烷基）铵（10.0g）和碘化三辛基锡（0.36g)

(x) 碘化三苯基（己基）鏻（10.0g）和碘化三辛基锡(0.25g)

(xi)碘化四丁基钾（8.00g）和碘化三辛基锡（0.54g）

(xii)碘化四辛基钾(8.00g)和碘化三辛基锡(0.38g)

(xiii)碘化三苯基（己基）鏻（11.6g）和碘化三苯基锡(0.24g)

(xiv)碘化三苯基（己基）鏻（11.6g）和碘化三苯基锡（0.59g)

(xv) 碘化三苯基（己基）鏻（11.6g）和碘化三苯基锡(2.33g)

(xvi)碘化三苯基（己基）鏻（6．0g）和碘化三苯基锡（6.0g）

(xvii)碘化三苯基(己基)鏻(2．0g）和碘化三苯基锡（10.0g)

(xviii)碘化三苯基（己基）鏻（0．60g）和碘化三苯基锡（11．4g）

(xix)碘化三苯基（己基）鏻（0．10g.）和碘化三苯基锡（10．0g）

(xx) 碘化三苯基（己基）鏻（2．0g）和碘化三环己基锡（10．4g）

(xxi)碘化三苯基（己基）鏻（2．0g）和碘化三苄基锡(10.9g)

每个催化剂体系(i)和(ii)中碘化锌与四元碘化镓化合物的比率与实施例22和59的载体催化剂中相应的类似比率相同。

表 VI

实施例	催化剂体系	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
256	(i)	110	0.09	500	17	77
257	(i)	120	0.09	500	44	90
258	(i)	130	0.09	500	60	93
259	(i)	140	0.09	500	88	94
260	(ii)	140	0.09	1200	25	91
261	(ii)	150	0.09	1200	30	90
262	(ii)	160	0.09	1200	36	87
263	(ii)	160	0.09	2400	18	91
264	(iii)	130	0.09	600	17	82
265	(iii)	140	0.09	600	43	92
266	(iii)	160	0.09	600	59	86

表 VI(续)

实施例	催化剂体系	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
267	(iii)	180	0.09	600	72	80
268	(iv)	130	0.09	120	95	95
269	(iv)	130	0.09	300	75	98
270	(iv)	130	0.09	600	60	99
271	(v)	130	0.09	240	96	96
272	(v)	130	0.09	600	83	97
273	(v)	130	0.09	1200	34	96
274	(vi)	130	0.09	240	98	98
275	(vi)	130	0.09	600	78	99
276	(vi)	130	0.09	1200	55	99
277	(vi)	140	0.09	240	98	95
278	(vi)	140	0.09	600	89	98
279	(vi)	140	0.09	1200	75	98
280	(vii)	140	0.09	120	68	81
281	(vii)	140	0.09	600	24	88
282	(viii)	130	0.09	240	71	93
283	(viii)	130	0.09	600	37	94
284	(viii)	130	0.09	1200	21	94
285	(viii)	140	0.09	240	80	90
286	(viii)	140	0.09	1200	22	92
287	(ix)	130	0.09	600	40	99
288	(ix)	130	0.09	1200	20	98

表 VI(续)

实施例	催化剂体系	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
289	(ix)	140	0.09	600	68	98
290	(ix)	140	0.09	1200	46	99
291	(ix)	140	0.09	240	89	96
292	(x)	130	0.09	300	53	90
293	(x)	130	0.09	600	30	92
294	(x)	130	0.09	1200	14	94
295	(x)	140	0.09	600	43	91
296	(x)	140	0.09	1200	20	93
297	(xi)	130	0.09	300	80	97
298	(xi)	130	0.09	600	65	98
299	(xii)	130	0.09	300	28	98
300	(xii)	130	0.09	600	18	98
301	(xiii)	130	0.10	300	38	93
302	(xiii)	130	0.10	600	22	94
303	(xiv)	130	0.10	300	80	93
304	(xiv)	130	0.10	600	67	93
305	(xiv)	140	0.10	300	88	92
306	(xiv)	140	0.10	600	74	92
307	(xv)	130	0.10	300	87	95
308	(xv)	130	0.10	600	69	95
309	(xv)	140	0.10	300	91	95
310	(xv)	140	0.10	600	71	94

表 VI(续)

实施例	催化剂体系	Temp	Press	GHSV	Conv	Select
311	(xv)	140	0.25	600	64	95
312	(xvi)	130	0.10	300	100	97
313	(xvi)	130	0.10	600	99	97
314	(xvii)	130	0.10	300	100	98
315	(xvii)	130	0.10	600	100	98
316	(xvii)	130	0.25	300	99	97
317	(xvii)	130	0.25	1000	91	97
318	(xviii)	130	0.10	300	80	97
319	(xviii)	130	0.10	600	67	97
320	(xviii)	130	0.25	600	62	97
321	(xix)	130	0.10	300	68	96
322	(xix)	130	0.10	600	56	96
323	(xx)	130	0.10	300	14	96
324	(xx)	130	0.10	600	9	96
325	(xxi)	130	0.10	300	70	85
326	(xxi)	130	0.10	600	54	81

实施例327－331

下列实施例说明利用前面所述的催化剂溶液，将3，4－环氧－1－丁烯异构成2，5－二氢呋喃。气相色谱（GC）分析是在Hewlett-Packard 5890A气相色谱仪上进行，条件为DB5－30W毛细管柱；程序升温35℃（4．5分钟），每分钟20℃升至260℃

（持续6分钟）。^1H NMR分析在Varian Gemini 300光谱仪（300MHz）上进行，使用$CDCl_3$作溶剂，四甲基硅作内标。

实施例327

向装有温度计，滴液漏斗，冷凝器，磁力搅拌器和加热套经氮气冲洗过的500ml四颈烧瓶中加入170.57g对二甲苯，21.62g（0.05185moles）碘化三丁基锡，及39.76g（0.07394摩尔）碘化四庚基铵。将混合物加热至109℃，并于109－117℃下，在15分内滴加入34.04g（0.4857摩尔）3，4－环氧－1－丁烯。滴加后三十分钟，GC显示反应完成。冷却后，将冷凝器换成分馏设备并将混合物蒸馏。收集沸点为62－134℃馏分，得到36.81g，GC分析：0.11%呋喃，0.32%3，4－环氧－1－丁烯，1.32%丁烯醛，88.86%2，5－二氢呋喃，以及9.39%对二甲苯。2，5－二氢呋喃产率为96.1%。

实施例328

向配有温度计，滴液漏斗，冷凝器，磁力搅拌器，及加热套，并经氮气冲洗过的500ml四颈烧瓶中，加入213.58g对二甲苯，28.81g（0.06910摩尔）碘化三丁基锡，和32.27g（0.05785摩尔）碘化十二烷基三苯基鏻。将混合物加热至110℃，并于110－119℃，在18分钟内滴加入34.66g（0.4945摩尔）3，4－环氧－1－丁烯。滴加后35分钟，GC显示反应完成。冷却后，将冷凝器换成分馏设备，并蒸馏混合物。得到35.22g沸点为59－105℃馏分，GC分析：0.2%3，4－环氧－1－丁烯，0.4%丁烯醛，87.2%2，5－

二氢呋喃，和８．６％对二甲苯。２，５－二氢呋喃产率为８７．２％。

实施例３２９

本发明方法按本实施例所示可以连续进行操作。连续反应系统由可加热的，３，４－环氧－１－丁烯和循环催化剂溶液泵入其内的活塞式流动反应器（４６５ml，Pyrex 玻璃的U－管）组成。在反应器内重排温度的停留时间后，均相反应流进料到分馏柱的中心。用冷水冷凝器冷凝挥发性物质并收集在接受器内。经由蒸馏釜汽提过的催化剂溶液和单独新加入的３，４－环氧－１－丁烯返回到反应器中。该系统装有４１．７g（０．１００摩尔）碘化三丁基锡，４７．４g（０．１２３摩尔）碘化四丁基鏻，和５２５ml邻－二氯苯溶液。反应器管加热至１３０℃，并将蒸馏釜加热至回流（釜的温度为２０５－２１３℃）。催化剂溶液以每分３０．２ml速率循环，３，４－环氧－１－丁烯进料速度为每分钟１．２g，对于１５分钟反应器滞留时间，可得到每分钟32ml反应器通过总流速率。将总量为４００．２g（５．７１０摩尔）３，４－环氧－１－丁烯进料到系统中，可得到３７１．５g馏出物（ｂｐ６６℃）。ＧＣ分析馏出物：９２．７％２，５－二氢呋喃，２．９５％３，４－环氧－１－丁烯，和0.48％丁烯醛。２，５－二氢呋喃的测定产率为８６．１％。

实施例３３０

向配有温度计，冷凝器，磁力搅拌器，和加热套，且被氮气冲洗过的１００ml三颈烧瓶中，加入５０ml对二甲苯，４．35g（0.0104摩尔）碘化三丁基锡，６．４９g（０．０１２１摩尔）碘化四庚基铵和１０．２８g（０．１２２２摩尔）３，４－环氧－３－甲基－