



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90102460.0

[51]Int.Cl⁵

C07C255 / 47

[45]授权公告日 1995 年 3 月 1 日

[24]颁证日 94.12.17

[21]申请号 90102460.0

[22]申请日 90.4.4

[30]优先权

[32]89.4.4 [33]JP[31]83970 / 89

[73]专利权人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 猪俣将实 盐谷直和

腰塚一雄 唐泽皆人

C07C253 / 10

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 降苈烷二腈类的制备方法

[57]摘要

本发明是关于降苈烷二腈类的制备方法,其目的是为了解决以往方法中,原料的转化率、选择率比较低,而且不经济的课题。

本发明是在零价镍络合催化剂和路易氏酸的存在下,通过在双环[2.2.1]-5-庚烯-2-腈上加成氰化氢来制备降苈烷二腈类。

1. 一种降莰烷二腈类的制造方法，其特征是在零价镍络合催化剂、中性配位基和路易氏酸的存在下，向双环 [2.2.1.] - 5 - 庚烯 - 2 - 腈上加成氰化氢，以制备降莰烷二腈，所述零价镍络合催化剂用通式 (I) 表示，



式中的 A、B、C、D 表示可以相同或不同的具有通式 (II) 的中性配位基



式中，P 是磷原子，X、Y、Z 相同或不同，以式 OR 表示，R 选自碳原子数 18 或 18 以下的烷基和碳原子数 18 或 18 以下的芳基；

所述中性配位基是以通式 (II) 表示的化合物，



式中 P 是磷原子，X、Y、Z 相同或不同，用式 OR 表示，R 选自碳原子数 18 或 18 以下的烷基以及碳原子数 18 或 18 以下的芳基。

2. 根据权利要求 1 记载的方法，其中零价镍络合催化剂是四(三芳基亚磷酸酯)合镍，或四(三烷基亚磷酸酯)合镍。

3. 根据权利要求 2 记载的方法，其中零价镍络合催化剂是四(三苯基亚磷酸酯)合镍或四(三取代苯基亚磷酸酯)合镍。

4. 根据权利要求 3 记载的方法，其中四(三取代苯基亚磷酸酯)合镍是从四(三一卤代苯基亚磷酸酯)合镍、四(三一烷氧基取代苯基亚磷酸酯)合镍及四(三-烷基取代苯基亚磷酸酯)合镍。

酯)合镍组成的群中选择出来的一种。

5. 根据权利要求4记载的方法,其中四(三取代苯基亚磷酸酯)合镍是从四(三间或对甲苯基亚磷酸酯)合镍、四(三间或对氯苯基亚磷酸酯)合镍、四(三间或对甲氧基苯基亚磷酸酯)合镍及四(三间或对壬基苯基亚磷酸酯)合镍组成的群中选择出来的一种。

6. 根据权利要求2记载的方法,其中四(三烷基亚磷酸酯)合镍是从四(三乙基亚磷酸酯)合镍、四(三异丙基亚磷酸酯)合镍及四(三丁基亚磷酸酯)合镍组成的群中选择出来的一种。

7. 根据权利要求1记载的方法,其中的路易氏酸是由周期表中的II a、III a、IV a、V a、VI a、VII a、VIII a、I b、II b、III b、IV b族元素的金属阳离子和阴离子而组成的化合物。

8. 根据权利要求7记载的方法,其中路易氏酸是具有从锌、镉、铍、铝、镓、铟、银、钛、锆、钪、锗、锡、钒、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铯、钡、钪、铪、铁、钴及硼选择出来的金属阳离子的化合物。

9. 根据权利要求7记载的方法,其中,路易氏酸的阴离子部分是从氯、溴、氟及碘的卤素阴离子、碳原子数2-7的低级脂肪酸的阴离子、 HPO_3^{-2} 、 H_2PO_2^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}^-$ 及 SO_4^{-2} 中选择出来的阴离子。

10. 根据权利要求8记载的方法,其中路易氏酸的阴离子部分是从氯、溴、氟及碘的卤素阴离子、碳原子数2-7的低级脂肪酸的阴离子、 HPO_3^{-2} 、 H_2PO_2^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}^-$ 及 SO_4^{-2} 中选择出来的阴离子。

11. 根据权利要求8记载的方法,其中,路易氏酸的阳离

子部分是从锌、镉、钛、锡、钒、铬、铝的金属阳离子中选择出来的。

12. 根据权利要求 9 记载的方法, 其中, 路易氏酸的阴离子部分是从氯离子、碘离子、 HPO_3^{-2} 及 H_2PO_2^- 组成的群中选择出来的一种。

13. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 路易氏酸是从氯化锌、氯化镉、碘化镉、氯化铬及三苯基硼组成的群中选择出来的一种。

14. 根据权利要求 13 记载的方法, 路易氏酸是氯化锌。

15. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 路易氏酸是有机硼或金属烷氧化物。

16. 根据权利要求 15 记载的方法, 其中, 路易氏酸是从三烷基硼、三苯基硼、铝烷氧化物及钛烷氧化物组成的群中选择出来的一种。

17. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 零价镍络催化剂对双环 [2.2.1] - 5 - 庚烯 - 2 - 腈的摩尔比是 1: 5000 - 1: 20。

18. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 零价镍络催化剂对双环 [2.2.1] - 5 - 庚烯 - 2 - 腈的摩尔比是 1: 2000 - 1: 100。

19. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 路易氏酸对零价镍络合催化剂的摩尔比是 0.05: 1 - 50: 1。

20. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 路易氏酸对零价镍络合催化剂的摩尔比是 0.5: 1 - 5: 1。

21. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 相对于每 1 摩尔的零价镍络合催化剂, 总中性配位基是 5 摩尔以上。

22. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 相对于每 1 摩尔的零价镍络合催化剂, 总中性配位基是 6 - 36 摩尔以上。

23. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 相对于每 1 摩尔的零价镍络合催化剂, 总中性配位基是 8 - 20 摩尔。

24. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 所述氰化氢加成的反应温度是 $-20 - 200^{\circ}\text{C}$ 。

25. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 所述反应温度是 $20 - 130^{\circ}\text{C}$ 。

26. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 所述反应温度是 $50 - 100^{\circ}\text{C}$ 。

27. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 将氰化氢以气体或液体状导入。

28. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 氰化氢对双环 [2.2.1] - 5 - 庚烯 - 2 - 腈的摩尔比是 0.2:1 - 1.5:1。

29. 根据权利要求 1 记载的方法, 其中, 氰化氢对双环 [2.2.1] - 5 - 庚烯 - 2 - 腈的摩尔比是 0.5:1 - 1.2:1。

降莰烷二腈类的制备方法

本发明是关于降莰烷二腈(以下简称NDG)的制备方法。

更详细地说,是关于通过双环〔2, 2, 1〕-5-庚烯-2-腈(以下简称BHC)加成氰化氢而得到以2, 5-降莰烷二腈(以下简称2, 5-NDG)及2, 6-降莰烷二腈(以下简称2, 6-NDG)为主要成分的NDG类的制备方法。

过去,通过BHC的氰化氢加成制备NDG类的方法,只知道有:

(i) 羰基钴催化剂和三苯基膦系催化剂的方法(U. S. P. Nos. 2, 666, 780及2, 666, 748)。

(ii) 四(三芳基亚磷酸酯)合钨和三苯基亚磷酸酯系催化剂(Am. Chem. Soc. Div. Pat. Chem. Preprints, 14, 1329(1969)等。

(iii) 或者在零价镍络合物和氯化锌等的助催化剂存在下,在以3-戊烯腈及4-戊烯腈等为主的烯烃类上加成氰化氢制备己二腈等二腈的方法,该方法记载在U. S. P. No. 3, 496, 217上。

(iv) 此外,作为双环〔2, 2, 1〕-5-庚烯类的双环〔2, 2, 1〕-5-庚烯-2-羧酸甲酯上加成氰化氢时,使用零价镍络合物、氯化锌的实施例记载在U. S. P. Nos. 3,655, 723及3, 766, 237上,使用零价钨催化剂、氯化锌催化剂系的实施例记载在U. S. P. No. 3, 752, 839上。

(v) 进而,使用丁二烯及双环〔2, 2, 1〕-2, 5-庚二烯加成氰化氢制备氰基烯烃类的方法(U. S. P. Nos. 3,850,

9 7 3 及 3, 9 2 5, 4 4 5) 和环戊二烯加成氰化氢及生成物氰基环戊烯上加成氰化氢制备二氰基环戊烷类的方法 (U. S. P. No. 4, 2 1 5, 0 6 8) 中均记载了使用零价镍络合物、氯化锌的实例。

可是, 以往的技术, 可以说都不能提供十分满意的 N D C 类的制备方法。例如, 上述 (i) 中, 对于 B H C 需使用 1 5 ~ 3 0 重量% 的钴催化剂及三苯基膦, 对于 B H C 需使用 1. 4 倍量或更多量的氰化氢, 在 1 3 0 °C 下反应 8 小时, N D C 类的收率为 6 2 % 左右。此外, 上述 (i i) 的方法中, 由于使用了昂贵的钨催化剂, 因此, 催化剂的回收很复杂, 反应温度也非常高 (1 5 0 ~ 1 9 0 °C), 操作性能不好。另外, 从收率低这一点看, 很明显地看出催化剂活性低。从上述的 (i i i) 及 (v) 的烯烃及戊二烯的加成氰化氢中, 以烯烃为基准, 需要使用约为 0. 5 ~ 2. 5 摩尔% 的零价镍络合物, 而烯烃、戊二烯的转化率为 3 0 ~ 8 0 %, 目的化合物的二腈收率很低, 约为 3 0 ~ 7 0 %。此外, 上述 (i v) 的双环 [2. 2. 1] - 5 一庚烯类的氰化氢加成中, 对于生成物, 收率没有明确地表示出来。

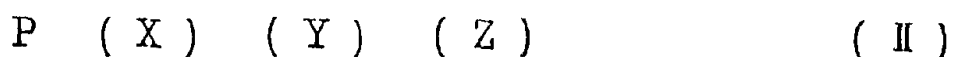
本发明的目的就在于为了解决以往技术上的问题, 高转化率、高选择率地、经济地制造出 N D C 类产品。

本发明是在有零价镍络合物催化剂和路易氏酸的存在下, 向双环 [2. 2. 1] - 5 一庚烯 - 2 一腈 (B H C) 上加成氰化氢而制备降莰烷二腈 (N D C) 类的方法。

本发明所使用的 B H C 是通过环戊二烯和丙烯腈加热反应的狄耳斯-阿耳德反应, 很容易地高收率地得到, 但最好使用蒸馏后精制的产品。

此外, 本发明中使用的零价镍络合物催化剂, 可用通式 $Ni((A))$

(B)、(C)、(D)) (I) 表示。式中的 A、B、C、D、表示相同或者不同的具有通式 (II)



的中性配位基，P 是磷原子，X，Y，Z 相同或不同，以 O R 形式表示，R 是从碳数 1 8 以下的烷基及碳数 1 8 以下的芳基组成的基群中选出来的基团。

中性配位基的例子有三芳基亚磷酸酯类，例如，三苯基亚磷酸酯、三-取代的苯基亚磷酸酯、例如三-卤代的苯基亚磷酸酯、三-烷氧基取代的苯基亚磷酸酯、三-烷基取代的苯基亚磷酸酯、及三-烷基亚磷酸酯类和它们的混合物。

三-取代的苯基亚磷酸酯的具体例子有三-间或对-甲苯基亚磷酸酯、三-间或对氯苯基亚磷酸酯、三-间或对甲氧基苯基亚磷酸酯、三-间或对壬基苯基亚磷酸酯等。

三烷基亚磷酸酯的具体例子有三乙基亚磷酸酯、三异丙基亚磷酸酯、三丁基亚磷酸酯等。

中性配位基，在很多的反应条件下，A、B、C、D 的中一个以上，会从零价镍络合物催化剂上脱离出来。

作为中性配位基，最好是三芳基亚磷酸酯类，其中，三苯基亚磷酸酯、三(间及对甲苯基)亚磷酸酯、三(间及对壬基苯基)亚磷酸酯等最好。

零价镍络合物催化剂的合适例子有四(三苯基亚磷酸酯)合镍；四(三-取代苯基亚磷酸酯)合镍、例如，四(三-卤代苯基亚磷酸酯)合镍、四(三-烷氧基取代苯基亚磷酸酯)合镍、四(三-烷基取代苯基亚磷酸酯)合镍；四(三烷基亚磷酸酯)合镍等。四(三取代苯基亚磷酸酯)合镍的具体例子对于三取代苯基亚磷酸酯部分有间或

对甲基苯基亚磷酸酯、三间或对氯苯基亚磷酸酯、三间或对甲氧基苯基亚磷酸酯、三间或对壬基苯基亚磷酸酯等。

进而，零价镍络合物催化剂的基人他合适例子有四(三烷基亚磷酸酯)合镍，如四(三乙基亚磷酸酯)合镍、四(三异丙基亚磷酸酯)合镍、四(三丁基亚磷酸酯)合镍等。

本发明中，为了提高零价镍络合物催化剂的活性及寿命，最好将中性配位基与零价镍络合物催化剂一同加入反应中。

以存在1摩尔的零价镍络合物催化剂为基准，使用的中性配位基通常是1摩尔以上，较好是2~3.2摩尔，最好是4~16摩尔的范围。超过3.2摩尔，对反应没有什么影响，但是考虑到反应液的后处理及精制时中性配位基回收的损失，则未必是经济的。

如果计算配位在零价镍络合物上的中性配位基时，总中性配位基的量，每1摩尔零价镍络合物催化剂通常使用5摩尔以上，较好是6~36摩尔，最好是8~20摩尔的范围。

零价镍络合物催化剂的配制法记述在，如 U. S. P-3, 3 2 8, 4 4 3、J. Chem. Soc., London 1 3 7 8 ~ 1 3 8 9 (1 9 6 0)、J. Am. Chem. Soc., 8 1、4 2 0 0 ~ 4 2 0 9 (1 9 5 9)、或 Inorg. Synth、1 3、1 0 8 或 1 1 2 等上。

零价镍络合物催化剂的使用量，按照零价镍络合物催化剂与 BHC 的摩尔比计，通常为 1 : 5 0 0 0 ~ 1 : 2 0，较好地是 1 : 2 0 0 0 ~ 1 : 1 0 0。摩尔比超过 1 : 2 0 后，看不到与添加量增加的相应效果，所以不经济。

本发明中的路易氏酸是助催化剂，作为路易氏酸是在中心金属上

具有空轨道的化合物。路易氏酸的例子可以举出元素周期表中的Ⅱ_a、Ⅲ_a、Ⅳ_a、Ⅴ_a、Ⅵ_a、Ⅶ_a、Ⅷ、Ⅰ_b、Ⅱ_b、Ⅲ_b、Ⅳ_b族元素的金属阳离子和阴离子组成的化合物。

金属阳离子的例子有锌、镉、铍、铝、镓、铟、银、钛、锆、铪、锗、锡、钽、铌、钽、铬、钼、钨、锰、铼、钨、钼、钽、铌、铁、钴及硼等。

阴离子的例子有氯、溴、氟及碘的卤素阴离子、碳原子数为2~7的低级脂肪酸的阴离子、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 CF_3COO^- 、 $\text{OSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}^-$ 及 SO_4^{2-} 。

特别是较好的金属阳离子是锌、镉、钛、锡、钽、铬、铝等离子，较好的阴离子是氯离子、碘离子、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等。

进而，路易氏酸的例子可以举出例如三乙基硼类的三烷基硼、三苯基硼等或金属的烷氧化物，例如，铝或钛·异丙氧基氧化物等。

路易氏酸的合适例子可以举出氯化锌、氯化镉、碘化镉、氯化铬、三氯化硼及三苯基硼等，最适合的是氯化锌。

作为助催化剂的路易氏酸具有延长催化剂寿命的效果，其使用量，对于1摩尔零价镍络合催化剂，通常为0.05~5.0摩尔，较好的是0.5~5摩尔。

本发明中，加成氰化氢时，中性配位基也起到溶剂的作用。在此之外，再使用新的溶剂也无任何妨碍。使用的溶剂种类是至少有一个以上羟基的碳原子数为6~20、较好地是6~10芳基化合物。根据情况也可以选用具有一个以上取代基的上述芳基化合物，该取代基是由氟、氯、溴、碘、硝基、氰基及碳原子数为1~9的烃基群中选择出来的。例如 苯酚、对甲酚、间苯二甲酚、β-萘酚、对氯酚、对硝基酚、

对丁基酚及类似的化合物。其他的溶剂有苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳烃类；乙腈及苄腈等腈类；二氧杂环己烷、邻位二甲氧基苯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷等醚类；邻二氯苯、对二氯苯等氯芳烃及类似化合物。

本发明中在向BHC加成氰化氢时，例如可以通过在反应器中加入规定量的上述零价镍络合催化剂、路易氏酸、BHC、中性配位基、(或溶剂)后，在规定的温度下，向搅拌着的反应液中导入氰化氢来进行的。导入的氰化氢可以是气体状的氰化氢、也可以是液体状的氰化氢，都没有什么关系。

氰化氢气体，可以直接加以使用。但为了方便，也可以用氮气、氦气、氙气等惰性气体稀释，配成一定的浓度使用。

液体状的氰化氢可以直接使用，但是也可以稀释在苯、二甲苯中，配成适当的浓度后使用。

氰化氢的使用量，对于1摩尔的BHC，通常使用0.2~1.5摩尔，较好的是0.5~1.2摩尔。

此外，BHC的氰化氢加成的反应温度，通常是一20~200℃，较好的是20~130℃，最好的是50~100℃。

此外，反应的压力，通常为常压，也可以在加压下进行，但是随着压力增加并无显著的效果。

BHC的氰化氢加成反应，通常用间歇式，也可采用连续地向反应器中加入BHC、氰化氢、零价镍络合催化剂、路易氏酸、中性配位基等的连续方式。

用本发明制造的ND C类，可以得到2,5—ND C和2,6—ND C为成分的混合物。

在BHC的氰化氢加成后含有高浓度的NDC类的反应终了液中,例如,为了回收催化剂的有效成分,可以用有机溶剂进行萃取或将路易氏酸及无机物萃取到水中等的后处理后,再用蒸馏得到NDC类。

NDC类的蒸馏,压力为 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm Hg}$,作为NDC类,最好采取 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 馏分。

按照本发明,通过使用零价镍络合物催化剂和路易氏酸组成的助催化剂,在BHC上加成氰化氢,可以高转化率、高选择率,而且经济地制备NDC类,所以是非常有用的NDC类的制备方法。

为了进一步详述本发明,以下用实施例加以说明。此外,为了起到理解本发明作用,也提供了比较例。

反应液的分析是用气相色谱进行的。

实施例 1

在一个装有搅拌器、温度计、气体导入管、冷却器等的 50 ml 玻璃园底烧瓶中,加入BHC 27.55 g (229 毫摩尔)、四(三苯基亚磷酸酯)合镍 0.79 g (0.608 毫摩尔)、氯化锌 0.44 g (3.2 毫摩尔)、三苯基亚磷酸酯 3.10 g (10.0 毫摩尔)。

用氮气将系统内充分置换后,在搅拌下,将反应器内的物料保持在 95°C 。接着,在用冰水冷却的含有液体氰化氢的容器内通入氮气,供其鼓泡,发生氰化氢气体,导入反应器内的反应液中。

此时,氮气的流量为 $55 \sim 60 \text{ ml/min}$ 。当把总量为 7.0 g (259 毫摩尔)的氰化氢在5小时内加入到反应器后,终止反应。

冷却反应液,分析结果,BHC的转化率为 97.5% ,NDC类的选择率为 94.4% 。

实施例 2 ~ 6

使用与实施例 1 相同的反应装置,改变BHC、四(三苯基亚磷酸酯)合镍、氯化锌、三苯基亚磷酸酯及氰化氢的摩尔比和温度、氰化氢气的加入时间,结果表示在第1表中。

实施例 7

使用冰冷的液态氰化氢代替在实施例 1 的反应中的氰化氢气体,用一个微管泵将其加入反应器中,进行同样的反应。此时,液态氰化氢的流量为 $2 \sim 2.5 \text{ ml/hr}$, 经过 5 个小时,加入反应器液态氰化氢的总量达到 7.0 g (259 毫摩尔)后,中止反应。冷却反应液,分析结果, BHC 的转化率为 99.9% 、NDC 类的选择率为 99.8% (参照第 2 表)。

实施例 8 ~ 9

改变在实施例 7 中的液态氰化氢的摩尔比和温度,以及氰化氢的加入时间,其结果表示在第 2 表中。

实施例 10 ~ 13

除了将在实施例 6 中的零价镍络合物催化剂及中性配位基改变成如第 3 表那样的催化剂系以外,其他完全在和实施例 6 的同样条件下,进行反应,其结果表示在第 3 表中。

实施例 14 ~ 18

在实施例 6 中,除了将氯化锌变成第 4 表那样的路易氏酸以外,在与实施例 6 完全相同的条件下,同样地进行氰化氢加成反应。其结果表示在第 4 表中。

第1表

	摩 尔 比					温 度 (°C)	H C N 加入时间 (Hr)	B H C 转化率 (%)	NDC类 选择率 (%)	
	BHC	Ni(O)	ZnCl ₂	P(OPh) ₃	气体状 H C N					
实 施 例	1	100	0.27	1.41	4.16	113	95	5	97.5	94.4
	2	100	0.13	0.64	1.25	130	95	4.8	100.0	95.5
	3	100	0.066	0.32	0.50	136	95	2.8	80.7	99.0
	4	100	0.13	0.65	1.00	99	81	4.5	91.3	97.0
	5	100	1.00	1.00	1.50	120	130	2.5	100.0	99.8
	6	100	0.14	0.16	1.01	131	50	4.5	99.9	99.4

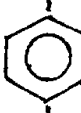
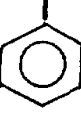
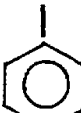
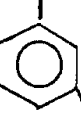
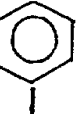
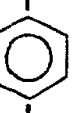
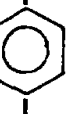
Ni(O) : 四(三苯基亚磷酸酯)合镍

P(OPh)₃ : 三苯基亚磷酸酯

第 2 表

	摩 尔 比					温 度 (°C)	H C N 加入时间 (Hr)	B H C 转化率 (%)	NDC类 选择率 (%)	
	BHC	Ni(O)	ZnCl ₂	P(OPh) ₃	液 态 HCN					
实 施 例	7	100	0.27	1.41	4.16	113	95	5	99.9	99.8
	8	100	0.27	1.41	4.16	140	65	3	100	99.3
	9	100	0.27	1.41	4.16	95	50	5	94.9	98.9

第 3 表

		Ni (O)	中性配位基	BHC 转化率 (%)	NDG 选择率 (%)
实 施 例	1 0	Ni (P (O -  - CH ₃) ₃) ₄	P (O -  - CH ₃) ₃	1 0 0	9 9 . 5
	1 1	Ni (P (O -  - CH ₃) ₃) ₄	P (O -  - CH ₃) ₃	1 0 0	9 9 . 4
	1 2	Ni (P (O -  - OCH ₃) ₃) ₄	P (O -  - OCH ₃) ₃	1 0 0	9 9 . 6
	1 3	Ni (P (O -  - Cl) ₃) ₄	P (O -  - Cl) ₃	1 0 0	9 9 . 5

第4表

		路易氏酸	B H C 转 化率 (%)	N D C 类选择 率 (%)
实 施 例	1 4	SnCl_2	97.2	99.3
	1 5	CdCl_2	98.5	99.7
	1 6	CrCl_3	95.6	99.5
	1 7	$\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$	85.9	99.0
	1 8	BPh_3	99.9	99.8

$\text{Al}(\text{O}-i\text{Pr})_3$: 异丙氧基铝

BPh_3 : 三苯基硼

比较例 1

除了将在实施例1中的四(三苯基亚磷酸酯)合镍改为四(三苯基亚磷酸酯)合钨0.82g(0.608 毫摩尔)以外,其他在完全与实施例1 相同的条件下,进行同样的反应。其结果,BHC的转化率为31.6%,NDC 类的选择率为93.1%。

比较例 2

除了不加入在实施例 6 中的氯化锌以外,与实施例 6 完全相同的条件下,进行同样的反应,其结果, B H C 的转化率为 4.1%, N D C 类的选择率为 21.5%。

用本发明制备的 N D C 类,氢化后,可以合成相应的二胺,再将其与脂肪酸的二元酸反应,可以制备聚酰胺树脂等,它可以用作有机合成中间体。