



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94102869.0

[51]Int.Cl⁵

C07C 45/40

[43]公开日 1995 年 3 月 15 日

[22]申请日 94.3.11

[30]优先权

[32]93.3.12 [33]AT[31]484/93

[71]申请人 林茨化学有限公司

地址 奥地利林茨

[72]发明人 S·鲍哈莫 J·沙勒

W·文茨哈莫

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 侯天军

C07C 45/00

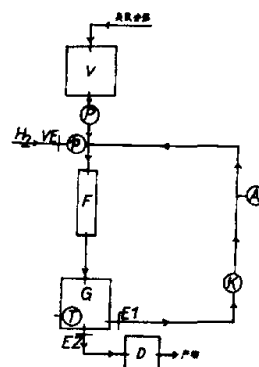
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 过氧化物式臭氧分解产物的氢化还原

[57]摘要

本发明提供一种用氢气将过氧化物式臭氧分解产物氢化还原成相应的羰基化合物的方法及用于催化氢化化合物的一种设备。该方法在惰性有机稀释剂中、在整体催化剂存在下、在 0.01—2.0MPa 的氢气压力和 -10—150℃ 温度下进行。



权 利 要 求 书

1. 在于反应条件下为惰性的有机稀释剂中, 在催化剂存在下, 在氢气压力为 $0.01-2.0\text{MPa}$ 、温度为 $-10^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$ 下, 将过氧化物式臭氧分解产物氢化还原成相应的羰基化合物的方法, 该方法包括采用整体催化剂用作催化剂。

2. 权利要求 1 的方法, 它包括, 该整体催化剂由以贵金属涂布的催化剂载体构成。

3. 权利要求 1 的方法, 它包括, 该催化剂载体由金属构成。

4. 权利要求 1 的方法, 它包括, 采用 C_1-C_6 醇作为惰性有机稀释剂。

5. 权利要求 1 的方法, 它包括, 氢气压力保持在 $0.1-1.0\text{MPa}$ 。

6. 权利要求 1 的方法, 它包括, 温度保持在 $15-70^{\circ}\text{C}$ 。

7. 含有待氢化化合物的贮存容器 V 、化合物的进料泵 P , 导入氢气的装置 VE 和测量氢气压力的压力表 p , 带有整体催化剂的容器 F 、配有控制温度的装置 T 和移去产物溶液的装置 Z_1 和 Z_2 的收集反应溶液的容器 G 、传输反应溶液的循环泵 K 和取样装置 A 的用氢气氢化反应物的设备, 它包括用管道依次连接的贮存容器 V 、泵 P 、氢气阀门 VE 、氢气的压力表 p 、整体催化剂 F 、容器 G 、

循环泵 *K* 及取样装置 *A*, 以保证待氢化的化合物以及氢气同时通过整体催化剂 *F* 和进入收集反应物溶液的容器 *G* 中, 并且借助于循环泵, 可以使反应溶液从收集容器重复通过整体催化剂。

8. 权利要求 7 的设备, 它包括, 待氢化的化合物是含有过氧化物的臭氧分解产物。

9. 权利要求 7 的设备, 它包括, 容器 *G* 与蒸馏单元 *D* 通过传输反应溶液的管道联接。

10. 权利要求 1 的设备, 它包括, 采用权利要求 7 中的设备。

说 明 书

过氧化物式臭氧分解产物的氢化还原

烯烃的臭氧分解形成羰基化合物,如醛或酮,或依据反应条件形成它们的半缩醛、缩醛或缩酮,它们都是有机合成中有用的原料。众所周知,在臭氧分解过程中,也可形成只在还原以后才能转化成上述产物的过氧化物。*US-PS 4,607,126* 和 *US-PS 4,769,464* 公开了使用臭氧分解或还原方法工业化制备羰基化合物及其缩醛、半缩醛、缩酮的方法。根据这两个专利,在低级脂肪醇中,在 $-80^{\circ}\text{C}-20^{\circ}\text{C}$ 下,用等量的臭氧转化含双键化合物,然后在反应混合物中过氧化物浓度不超过 0.1mol/l (摩尔/升)的情况下,将所得过氧化物反应溶液加入氢化催化剂的悬浮液中,同时加入氢气。由于这种方式进行的反应形成使催化剂中毒和迅速失活的酸付产物,所以必须加碱以控制反应混合物的 pH 值。

本发明出人意料的发现,使用整体(*monolith*)催化剂代替传统催化剂悬浮液时,即使使用相同的催化剂基本成分,如钨或铂,在上述方法中基本不形成副产物。另外,在对比实验中,发现使用整体催化剂制得更高产率和纯度的产物,并且催化剂可在长期内保持高活

性。

因此，本发明的目的是，于在反应条件下惰性的有机稀释剂中，在催化剂存在下，在氢气压力为 0.01—2.0MPa、温度为—10℃—150℃下，将过氧化物式臭氧分解产物氢化还原成相应的羰基化合物的方法，其特征在于，整体催化剂用作催化剂。

“羰基化合物”意指脂肪、芳香或杂环醛或酮，根据用于臭氧分解中的起始化合物的分子种类及其双键数目，羰基化合物还可以具有几个醛基和/或酮基。可用本发明权利要求方法制备的羰基化合物、用作起始原料的相应化合物及相应的过氧化物式臭氧分解产物的制备是已知的，例如见于 US—PS4,607,126 和 US—PS 4,769,464。对于本发明权利要求方法，过氧化物式臭氧分解产物的制备方式无关紧要。重要的是，过氧化物式臭氧分解产物至少部分可溶于在氢化反应条件下惰性的有机稀释剂中。“有机稀释剂”意指用于氢化的普通稀释剂，如：脂烃或芳烃或(如需要的话)氯代烃，例如戊烷、己烷、环己烷、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、氯代苯；羧酸酯，如乙酸的甲基、乙基或丁基酯；醚，如乙醚、二异丙基醚、四氢呋喃；酮，如丙酮或甲基丁基酮；醇，如甲醇、乙醇或异丁醇。当醇用作稀释剂时，不仅可形成对应于烯烃的醛或酮，还可形成它们的半缩醛、缩醛或缩酮，并且缩醛化或缩酮化程度主要决定于 pH 值。

在本发明权利要求方法中，优选使用在 C₁—C₆ 低级脂肪醇中的过氧化物式臭氧分解溶液，特别优选使用根据一种 US—PS 4,769,

464 公开的方法制备的过氧化物式臭氧分解产物在醇中的溶液。但是出人意料地发现,过氧化物在溶液中的浓度对本发明权利要求方法不重要。但是,一般情况下,制得的过氧化物式臭氧分解产物溶液中过氧化物浓度应不超过 1.5mol/l , 因为较高浓度的过氧化物易于爆炸分解。因此,优选使用过氧化物浓度不超过 1.5mol/l 的溶液。

“整体催化剂”意指由催化剂基本成分涂布的载体构成的催化剂。载体的表面积优选尽可能大,这例如可通过具有蜂窝状或层状结构而达到。该载体是一块件,由适宜的材料如金属、玻璃、陶瓷或塑料制成。优选金属载体,如由钢或铝制成的载体,这是因为已证明这种载体可吸收反应热并将其均匀地释放于周围反应介质中。发现使用非导热性材料作载体时,会导致反应介质中局部过热,这样可能影响反应产物的产率和纯度。

“催化剂基本成分”意指一般用于还原有机过氧化物溶液的基本成份。通用基本成分例如是,贵金属如铂、钯,过渡金属如镍、钴、钨,它们的氧化物,或者这些金属或金属氧化物的混合物。可用重金属如铅或铋使这些金属部分中毒。在本发明权利要求方法中,优选贵金属或贵重金属与过渡金属的混合物用作催化剂基本成份。理论上,在本发明方法中,产率与基本成分的用量无关;但是,为达到足够的氢化速度,建议基本成分的用量开始时为过氧化物总量的 $0.1\% - 5.0\% \text{wt}$ (重量)、优选 $0.2\% - 2.0\% \text{wt}$ 。

这种催化剂可用普通涂布工艺制备,如将基本成分气相沉积在

载体上或用催化剂基本成分浸渍载体。

为实施本发明方法，使所用的在稀释剂中的过氧化物式臭氧分解产物与整体催化剂和氢气接触。整体催化剂可置于含有过氧化物式臭氧分解产物和氢气的稀释剂中并搅拌，或者使含有臭氧分解产物的稀释剂与氢气一起连续通过整体催化剂。优选接触是连续的。

进行时一般放热的还原反应在约 -10°C — 150°C 下、优选在约 15°C — 70°C 下、最优选在室温至 50°C 下进行。这样操作时，象通常一样导入氢气或压入氢气。一般情况下，氢气压力达到 0.01 — 2.0MPa ，优选 0.1 — 1.0MPa 。通过预先实验，对于具体的臭氧分解产物很易于确定相应的适宜氢气压力和温度。

在还原过程中，形成与所用过氧化物式臭氧分解产物相应的醛、酮或它们的半缩醛、缩醛、或缩酮。为得到氢化的产物，将溶液与催化剂简单的分离即可，例如，从反应混合物中取出催化剂载体，或将产物溶液从反应容器中泵出。这样避免了先有技术必需的滤出或离心出催化剂悬浮液之复杂分离，并且避免了催化剂悬浮液与空气中氧接触而着火的危险。除去有机稀释剂，从反应混合物中分离出形成的氢化产物，如需要，可根据一般方法如结晶、色谱或蒸馏进一步提纯。

在本发明特别优选的实施方案中，使用如附图所示的装置。附图中，V表示含有所用在稀释剂中的过氧化物式臭氧分解产物的贮存容器。臭氧分解得到的过氧化物式臭氧分解产物可直接加到贮存

容器 V 中。用泵 P 使反应溶液从 V 中泵出并与氢气同时通过整体催化剂 F 而进入容器 G 中,在此装有控温装置 T 。借助于这个控温装置,使温度保持在室温至 60°C 。用压力表 p 和阀门 VE 调整氢气压力至 $0.1-0.3\text{MPa}$ 。由于与整体催化剂 F 接触一次通常不能使反应混合物完全氢化,所以要用循环泵 K 通过出料装置 E_1 将其泵出容器 G 并再次通过整体催化剂,直至用装置 A 测定的过氧化物在反应溶液中的浓度降至希望值。整体催化剂最好由含有涂布催化剂基本成分的蜂窝状或片状结构片的金属管构成。制备的金属管应使其能够直接插入反应管道中,以能够快速、简便地变换催化剂。使催化剂固定在载体上排除了催化剂在催化剂管道中沉淀的可能性。

制得的氢化产物可以蒸馏时,反应完全后,使反应溶液通过出料装置 E_2 从容器 G 加入蒸馏单元 D 中。蒸出所用的稀释剂,分离出高产率、高纯度的氢化产物。上述装置是新颖的,也是本发明目的,该装置借助于整体催化剂和氢气,适于氢化还原可转化成新的均一产物的各种化合物。

根据本发明方法,臭氧分解以后,可直接简便地将过氧化物或臭氧分解产物还原成高产率、高纯度的氢化产物,因而不需要加入碱,也避免了分离催化剂的危险、复杂操作。因此,本发明具有显著的技术进步。

实施例 1

在 -15°C 至 -10°C 温度下,通过每小时导入含 4% 重量臭氧的

1000 升氧气的气流,向在 1000 毫升甲醇中的 187g 马来酸甲酯(1.3 摩尔)加入等量臭氧,直至马来酸甲酯的浓度低于起始浓度的 1%。

所得过氧化物溶液在氢气压力为 0.12MPa 下、在由装有以 7.2g 铂涂覆的层状片的钢管构成的整体催化剂存在下被氢化。吸收 28.6 正常升、或理论量的 98.2% 的氢气。过氧化物浓度降至小于 10 毫摩尔/升后,终止反应,甲醇蒸发后,在 55°C/25 托下蒸馏反应溶液。

这样,得到纯度约 100% 的 299.5g、或理论量的 96% 的乙醛酸甲酯半缩醛。

实施例 2

按实施例 1 描述的方法用臭氧处理在约 850 毫升甲醇中的 156g 苯乙烯,这样得到 1 升的 1.5 摩尔过氧化物式臭氧分解溶液;在以 Lindlar 催化剂基本成分涂覆的金属整体催化剂存在下,在附图所示装置中用氢气在 30°C—40°C 温度下、约 0.12MPa 压力下处理该溶液。吸收 31.9 正常升、或理论量的 94.9% 的氢气。反应完成后,蒸去稀释剂并在 119°C—120°C/14mmHg 下真空蒸馏残余物,得到纯度约 100% 的 149.3g、或相当于所用苯乙烯的理论量的约 44% 的苯甲醛。

实施例 3 和 4

这些实验如实施例 2 所述进行,只是:

在实施例 3 中,使用 177g 的 4-甲基苯乙烯,吸收了 32.4 正常

升、或理论量的 96.4% 的氢气。在 $106^{\circ}\text{C}-108^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$ 下蒸馏，得到纯度约 100% 的 169g、或相当于所用 4-甲基苯乙烯的理论量的 94% 的 4-甲基苯甲醛。

在实施例 4 中，使用 121.5g 异黄樟脑(4-丙烯基-1,2-亚甲二氧基苯)，吸收了 15.8 正常升、或理论量的 97.5% 的氢气。在 $106-107^{\circ}\text{C}/4\text{mmHg}$ 下蒸馏，得到纯度约 100% 的 140.6g、或相对于所用异黄樟脑的理论量的 94% 的天芥菜精(3,4-亚甲二氧基苯甲醛)。

实施例 5

本实施例如实施例 2 所述进行，只是：使用 223.5g 4-硝基苯乙烯，吸收了 31.8 正常升、或理论量的 94.6% 的氢气。稀释剂蒸发后，将残余物溶于热水中，并将该溶液在冰浴中冷却。过滤出沉淀物并干燥。这样得到熔点为 $105-106^{\circ}\text{C}$ 的 216g、或相当于 4-硝基苯乙烯理论量的 96% 的 4-硝基苯甲醛。

实施例 6

0.5 摩尔萘在甲醇中的溶液按实施例 1 的方法臭氧分解。根据附图所示，使所得 1 摩尔臭氧分解产物的反应溶液在 0.12MPa 氢气压力下、 $30-35^{\circ}\text{C}$ 温度下直接连续通过整体催化剂。这样，过氧化物的浓度降低至低于 10 毫摩尔/升，消耗掉理论量的 94% 的氢气。从不断排出的产物溶液中蒸去甲醇，残余物溶于热水中，使其成为透明溶液。冷却静置时，结晶出部分形成的邻苯二甲醛。用乙醚萃取水

相两次；将已结晶出的邻苯二甲醛溶于合并的乙醚相中，并蒸去有机溶剂。

这样，得到熔点为 54°C ，几乎 100% 纯度、理论量的 88.2% 的邻苯二甲醛。

实施例 7

本实施例如实施例 6 所述进行，只是使用以钨涂覆的整体催化剂。吸收的氢气量达理论量的 97%，邻苯二甲醛的产率为理论量的 90%、纯度几乎为 100%、熔点为 54°C 。

实施例 8 和 9

这些实施例如实施例 2 中所述，只是：

在实施例 8 中，使用 210g 1-癸烯，吸收了 32.4 正常升、或理论量的 96.4% 的氢气。在 $79-81^{\circ}\text{C}/12\text{mmHg}$ 下蒸馏，得到几乎 100% 纯度的 201g、或相当于所用 1-癸烯理论量的约 94% 的壬醛。

在实施例 9 中，使用 172g 1,4-二乙酰基-2-丁烯，吸收了 21.8 正常升、或理论量的 97.3% 的氢气。在 $55-56^{\circ}\text{C}/15\text{mmHg}$ 下蒸馏，得到几乎 100% 纯度的 188g、或相当于所用 1,4-二乙酰基-2-丁烯理论量的 92% 的乙酰基乙醛。

实施例 10

按实施例 1 所述制得的含有环辛二烯臭氧分解产物的 1 升 1.5M 甲醇溶液按实施例 1 所述还原。这样吸收了理论量的 98% 的氢气。为了表征，将产物溶液缩醛化，真空分馏得到的反应混合物。这

样得到理论量的 90.1% 的 1,1,4,4-四甲氧基丁烷,它在 15 托下的沸点为 86—87℃、纯度几乎 100%。

实施例 11

本实施例按 实施例 6 所述进行,只是:使用 123g 环己烯,吸收了 30.5 正常升、或理论量的 90.8% 的氢气。为了表征,将产物溶液缩醛化,真空下分馏得到的反应混合物。这样得到 275g、或相当于所用环己烯理论量的 89% 的 1,1,6,6-四甲氧基己烷,其沸点为 110℃/20 托,纯度几乎 100%。

实施例 12

本实施例按 实施例 11 所述进行,只是:使用 105g 2,5-二氢呋喃,吸收了 31.9 正常升、或理论量的 94.9% 的氢气。将产物溶液肟滴定,得到 3-氧杂-戊二醛的醛基量为 2.88 摩尔,其理论产率相对于所用 2,5-二氢呋喃为 96%。

实施例 13 和 14

这些实施例按 实施例 2 所述进行,只是:

在 实施例 13 中,使用 105g 2-乙烯基吡啶,吸收了 21.5 正常升、或理论量的 96% 的氢气。在 59—62℃/10 托下蒸馏,得到 97.4g、或相当于所用 2-乙烯基吡啶理论量的 91% 的吡啶-2-甲醛,其纯度几乎 100%。

在 实施例 14 中,使用 52.5g 4-乙烯基吡啶,吸收了 10.2 正常升、或理论量的 91% 的氢气。在 70—72℃/10 托下蒸馏,得到 48g、

或约相当于所用 4-乙烯基吡啶理论量的 90% 的吡啶-4-甲醛, 其纯度几乎 100%。

实施例 15—17

这些实施例按实施例 2 所述进行, 只是:

在实施例 15 中, 所用 150g 甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯(*methacrylic methacrylate*), 吸收了 32.2 正常升、或理论量的 96% 的氢气。在 61—62°C/40 托下蒸馏, 得到 145.5g、或约相当于所用甲基丙烯酸的甲基丙烯酸酯理论量的 95% 的丙酮酸甲酯, 其纯度约达 100%。

在实施例 16 中, 使用 171g 甲基丙烯酸的丙烯酸乙酯(*methacrylic ethyl acrylate*), 吸收了 31.9 正常升、或理论量的 95% 的氢气。在 78—80°C/15 托下蒸馏, 得到 164g、或约相当于所用甲基丙烯酸的丙烯酸乙酯理论量的 94% 的丙酮酸乙酯, 其纯度约为 100%。

在实施例 17 中, 使用 192g 乙基丙烯酸乙酯, 吸收了 31.9 正常升、或理论量的 95% 的氢气。在 68—69°C/20 托下蒸馏, 得到 178g、或约相当所用乙基丙烯酸乙酯理论量的 92% 的 2-氧代丁酸乙酯, 其纯度约为 100%。

说明书附图

