(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104768906 B
(45)授权公告日 2016.11.02

(21)申请号 201380027356.8

(22)申请日 2013.05.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104768906 A

(43)申请公布日 2015.07.08

(30)优先权数据
12169997.9 2012.05.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/060651 2013.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/178531 DE 2013.12.05

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 T·绍布 P·迪米特罗娃
R·帕切洛 F·鲍尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 张双双 刘金辉

(51)Int.Cl.
C07C 29/34(2006.01)
C07C 29/86(2006.01)
C07C 31/125(2006.01)

(56)对比文件
CN 101855189 A,2010.10.06,
CN 1266418 A,2000.09.13,
CN 101823938 A,2010.09.08,
US 3514493 A,1970.05.26,
US 3862994 A,1975.01.28,
US 3479412 A,1969.11.18,
田烈光.“格尔伯特醇及其衍生物”.《合成润滑材料》.1998,(第1期),

审查员 富佳玉

权利要求书4页 说明书15页

(54)发明名称

后处理混合物的方法

(57)摘要

本发明涉及一种后处理混合物的方法,所述混合物包含至少一种通式(I)R^1-CH_2-CH_2-OH(I)的醇或至少一种通式(II)R^1-CH_2-CHR^1-CH_2-OH(II)的支化醇、元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种油溶性配位化合物,所述配位化合物选自具有至少一个至少二齿的配体L^1的配位化合物,其中L^1的至少一个配位位点为氮原子,和至少一种通式(III)R^1-CH_2-COOH(III)的酸(呈该酸的盐形式),其中基团R^1选自直链或支化的C_2-C_{10}烷基,其特征在于:(a)用可包含碱金属氢氧化物的水处理所述混合物,(b)提取通式(III)的酸的盐。

CN 104768906 B

1.一种由至少一种式(I)的醇、此外还有碱和元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种配位化合物制备通式(II)的支化醇的方法，

$R^1-CH_2-CH_2-OH$ (I)

$R^1-CH_2-CH_2-CHR^1-CH_2-OH$ (II)

所述配位化合物选自具有至少一个至少二齿的配体L^1的配位化合物，其中L^1的至少一个配位位点为氮原子，且其中所述配位化合物具有在室温下测得的在溶剂甲苯、间二甲苯、正己烷或通式(I)的醇或通式(II)的支化醇中至少一种中为至少0.5g/l的溶解度，

其中通过如下步骤对可由所述反应获得的混合物进行后处理，所述混合物包含至少通式(I)的醇或至少通式(II)的支化醇，此外还有所述配位化合物和至少一种呈其一种盐形式的通式(III)的酸：

R^1-CH_2-COOH (III)

其中基团R^1选自直链或支化的C_2-C_{10}烷基，

(a)用任选包含碱金属氢氧化物的水处理所述混合物，

(b)提取通式(III)的酸的盐；

和通过添加通式(I)的醇和任选的碱而使用可以以此方式获得的混合物以再次启动制备通式(II)的支化醇的格尔伯特反应。

2.根据权利要求1的方法，其中所述混合物包含至少一种通式(I)的醇和至少一种通式(II)的支化醇二者。

3.根据权利要求1的方法，其步骤(b)在5-60℃的温度下实施。

4.根据权利要求2的方法，其步骤(b)在5-60℃的温度下实施。

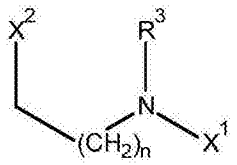
5.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中R^1选自乙基、正丙基、正丁基和异丙基。

6.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中所述配位化合物选自Ir(I)、Ir(III)、Ru(0)、Ru(II)和Ru(III)的配位化合物。

7.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中L^1选自经由一个或多个氮原子和任选的一个或多个卡宾碳原子与中心金属配位的二齿和三齿配体。

8.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中所述配位化合物具有至少一个选自CO、拟卤化物、有机羰基化合物、芳族化合物、烯烃、膦、氢化物和卤化物的其他配体。

9.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中L^1选自通式(V)的化合物：



(V)

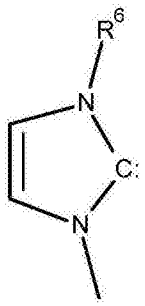
其中变量如下选择：

R^3选自氢和C_1-C_5烷基，

n选自0或1，

X^1选自氢、C_1-C_5烷基和$(CH_2)_{n+1}-X^2$，

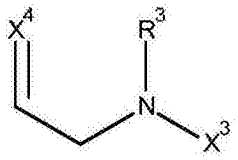
X^2选自NR^4R^5、2-吡啶基和下式的咪唑-2-亚基：



R^4,R^5相同或不同且选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基,

R^6选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基。

10.根据权利要求1-4中任一项的方法,其中L^1选自通式(VI)的化合物:



(VI)

其中变量如下选择:

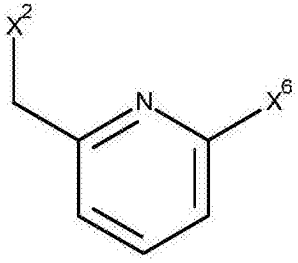
R^3选自氢、C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和苯基,

X^3选自氢、C_1-C_5烷基和$CH=X^4$,

X^4选自NR^4,且

R^4选自C_1-C_{10}烷基和C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基。

11.根据权利要求1-4中任一项的方法,其中L^1选自通式(VII)的化合物:

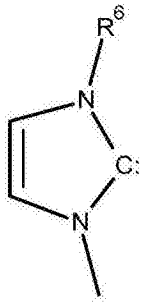


(VII)

其中变量如下选择:

X^6选自氢、C_1-C_5烷基和CH_2-X^2,

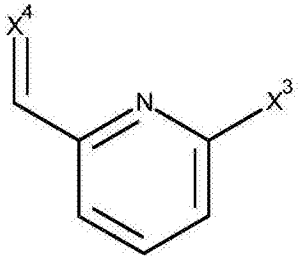
X^2选自NR^4R^5、2-吡啶基和下式的咪唑-2-亚基:



R^4,R^5不同或相同且选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基,

R^6选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基。

12.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中L^1选自通式(VIII)的化合物：



(VIII)

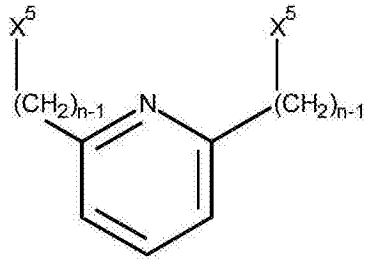
其中变量如下选择：

X^3选自氢、C_1-C_5烷基和CH＝X^4，

X^4不同或相同且选自N-R^4，

R^4选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_8环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基。

13.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中L^1选自式(IX)的化合物：

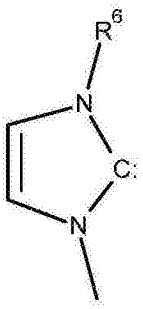


(IX)

其中变量如下选择：

n相同或不同且在每种情况下为0或1，

X^5在每种情况下相同且选自NR^4R^5、2-吡啶基和下式的咪唑-2-亚基：



R^4，R^5不同或相同且选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基，

R^6选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单或多取代的苯基。

14.根据权利要求1-4中任一项的方法，其中在步骤(a)中，水和包含通式(I)的醇和/或式(II)的支化醇、此外还有所述配位化合物和式(III)的酸的混合物以0.5:1-2:1的体积比使用。

15.一种制备通式(II)的支化醇的方法，

R^1-CH_2-CH_2-CHR^1-CH_2-OH (II)

包括使至少一种通式(I)的醇在碱和元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种配位化合物的存在下反应，

R^1-CH_2-CH_2-OH (I)

其中基团R^1选自直链或支化的C_2-C_{10}烷基；其中所述配位化合物选自具有至少一个至少

二齿的配体L^1的配位化合物，其中L^1的至少一个配位位点为氮原子，且其中所述配位化合物具有在室温下测得的在溶剂甲苯、间二甲苯、正己烷或通式(I)的醇或通式(II)的支化醇中至少一种中为至少0.5g/l的溶解度，

其中通过权利要求1-14中任一项的方法分离出选自呈其一种盐形式的通式(III)的酸的副产物：

R^1-CH_2-COOH (III)。

后处理混合物的方法

[0001] 本发明涉及一种后处理混合物的方法，所述混合物包含：

[0002] 至少一种通式(I)的醇：

[0003] $R^1-CH_2-CH_2-OH$ (I)

[0004] 或至少一种通式(II)的支化醇：

[0005] $R^1-CH_2-CHR^1-CH_2-OH$ (II)

[0006] 1.此外，元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种油溶性配位化合物，其选自具有至少一个至少二齿的配体L^1的配位化合物，其中L^1的至少一个配位位点为氮原子，

[0007] 至少一种呈其一种盐形式的通式(III)的酸：

[0008] R^1-CH_2-COOH (III)

[0009] 其中基团R^1不同或者优选相同且选自直链或支化的C_2-C_{10}烷基，

[0010] 其中：

[0011] (a)用可包含碱金属氢氧化物的水处理所述混合物，

[0012] (b)提取通式(III)的酸的盐。

[0013] 支化脂肪醇作为中间体具有各种用途，例如用于制备表面活性剂。因此，感兴趣的是开发支化脂肪醇，尤其是在2位支化的脂肪醇的经济制备方法。就此而言，特别感兴趣的是制备除在2位支化之外还具有其他支化的格尔伯特(Guerbet)醇的方法。

[0014] 由J.Org.Chem.2006,71,8306已知，格尔伯特反应可借助铱配合物催化。特别地，由所引用的段落已知，借助处于作为溶剂的对二甲苯中的$[Cp^*IrCl_2]_2$、1,7-环辛二烯和叔丁醇钾，可使支化醇异戊醇二聚从而获得相应的格尔伯特醇(Cp*：五甲基环戊二烯基)。然而，产物并非最佳。

[0015] US3,514,493公开了借助负载型金属，例如借助负载在活性炭上的钯或钌制备2-乙基己醇和2-丁基辛醇。J.Organomet.Chem.1972,37,385提出格尔伯特醇可借助具有特定膦配体的$RuCl_3$均相制备。

[0016] 在许多情况下，反应混合物的后处理通过蒸馏进行。首先蒸出未消耗的起始物质，然后蒸出所需的格尔伯特醇。在大多数情况下，催化剂保持未被损坏的状态，这意味着可添加醇和新鲜碱并再次进行格尔伯特反应。如果格尔伯特反应实施数次循环—因此，例如实施实际反应、蒸馏后处理、添加作为起始物质的醇、实施实际反应、蒸馏后处理等—则通常观察到每次循环的转化率和产率降低。因此，催化剂的效率降低，就许多催化剂(中心金属、配体)的高成本而言，这是不利的。还可观察到在数个循环之后，残留在反应容器中的固体分进一步提高；这妨碍了反应混合物的充分混合。

[0017] 因此，本发明的目的是提供一种可避免上述缺点的方法。该方法应实施简单且制得可快速再次用于合成格尔伯特醇的含催化剂的混合物。

[0018] 因此发现了开头所定义的后处理混合物的方法，也简称为本发明的方法。

[0019] 本发明的方法由至少一种包含多种成分的混合物起始。一种成分为至少一种通式(I)的醇：

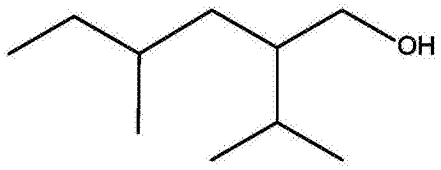
[0020] $R^1-CH_2-CH_2-OH$ (I)

[0021] 其中R^1选自直链或者可能的话支化的C_2-C_{10}烷基，即乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基，优选乙基和异丙基，非常特别优选异丙基。

[0022] 在本发明的一个优选实施方案中，R^1选自乙基、正丙基、正丁基和异丙基。

[0023] 通式(I)的醇可以以纯净形式或者以混合物形式存在，特别是以异构体混合物的形式存在，特别是以具有至少一种异构醇的混合物形式存在。就此而言，在R^1＝丙基的情况下，所述异构醇可对应于式(I)。在本发明的特定变型中，通式(I)的醇存在于具有至少一种不对应于式(I)的该异构醇的混合物中。

[0024] 异戊醇(R^1＝异丙基)的合适异构醇的实例为2-甲基丁醇。其优选与异戊醇反应从而获得式(IV.1a)的醇：

[0025] 

(IV.1a)

[0026] 在本发明的一个实施方案中，式(I)的醇存在于具有0.1-25mol％至少一种可对应于，但优选不对应于式(I)的异构醇的混合物中。

[0027] 通式(I)的醇，尤其是通式(I)的醇与其一种或多种异构体的混合物可通过合成或者基于生物原材料，例如通过糖的发酵或其他生物降解而制备。

[0028] 此外，本发明所用的混合物包含元素周期表第8、9或10族中至少一种金属的至少一种油溶性配位化合物(也简称为“配合物”)，其选自具有至少一个至少二齿的配体L^1的配位化合物，其中L^1的至少一个配位位点为氮原子。

[0029] 在本发明的一个实施方案中，“油溶性”应理解为意指在室温下测得的所述配合物在至少一种溶剂甲苯、间二甲苯、正己烷或通式(I)的醇或通式(II)的支化醇中的溶解度为至少0.5g/l。至少一种所述配合物起催化剂的作用。就此而言，所述反应混合物中可存在两种或更多种元素周期表第8、9或10族金属的油溶性配位化合物，但其中仅一种具有催化活性。

[0030] 在本发明的一个实施方案中，“油溶性”应理解为意指配合物在25℃下具有至少为3，优选至少5，特别优选至少10，非常特别优选至少20，非常特别优选至多1 000 000的Nernst分配系数，一方面基于至少一种溶剂甲苯、间二甲苯、正己烷或通式(I)的醇或通式(II)的支化醇，另一方面基于水。

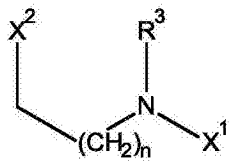
[0031] 配合物具有至少一种元素周期表第8、9或10族的金属和至少一个配体L^1。第8、9或10族的金属选自铁、钴、镍、钌、铑、铱、锇、钯和铂，优选铱，且特别优选钌。铱优选以铱(I)或铱(III)形式存在，钌优选以Ru(0)、Ru(III)，特别优选以Ru(II)形式存在。

[0032] 在本发明的一个实施方案中，配合物具有至少一个配体L^1。此处，配体L^1经由2个、3个或4个氮原子，优选经由2个或3个氮原子与中心金属配位，即与元素周期表第8、9或10族的金属配位，优选与铱或钌配位，特别是与Ru(II)配位，且L^1不具有不同于氮的配位位点。经由2个氮原子与Ru(II)配位且不具有不同于氮的配位位点的二齿配体L^1的实例为2,2’-联吡啶。

[0033] 在本发明的另一实施方案中，配体L^1经由2或3个配位位点与中心金属配位，即与元素周期表第8、9或10族的金属配位，优选与铱或钌配位，特别是与Ru(II)配位，其中1或2个配位位点不同于氮且其他配位位点为氮原子。配体L^1的不同于氮的配位位点选自磷原子、氧原子、硫原子，尤其是卡宾碳原子。

[0034] 此处，与中心金属配位的氮原子优选选自作为杂环一部分的叔胺氮原子，和作为并非杂环一部分的叔氨基的一部分的氮原子。

[0035] 在本发明的一个实施方案中，L^1选自通式(V)的化合物：

[0036] 

(V)

[0037] 其中变量如下选择：

[0038] R^3选自：

[0039] 氢，

[0040] C_1-C_{10}烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基(isopentyl)、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基(isoamyl)、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；优选正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基，

[0041] C_3-C_{10}环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基，优选C_5-C_7环烷基，其在每种情况下未被取代或被单取代或多取代，例如被甲基、甲氧基或乙基取代；

[0042] n选自0和1，

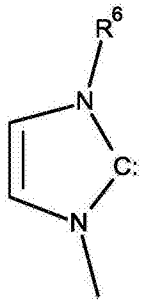
[0043] X^1选自：

[0044] 氢，

[0045] C_1-C_5烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基，尤其是甲基或异丙基，和

[0046] $(CH_2)_{n+1}$-X^2；

[0047] X^2选自NR^4R^5、2-吡啶基和下式的咪唑-2-亚基(imidazol-2-ylideny1)：

[0048] 

[0049] R^4，R^5不同或者优选相同且选自：

[0050] C_1-C_{10}烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；优选叔丁基或正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正

丁基，尤其是叔丁基或甲基；

[0051] C_3-C_{10}环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基，优选C_5-C_7环烷基，其在每种情况下未被取代或被单取代或多取代，例如被甲基、甲氧基或乙基取代，

[0052] 苄基，和

[0053] 苯基，其未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代，例如对甲基苯基、对乙基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二异丙基苯基和2-甲基-4-异丙基苯基；

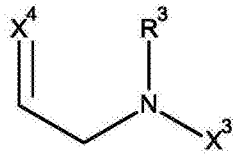
[0054] R^6选自C_1-C_{10}烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；优选正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基；

[0055] C_3-C_{10}环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基，优选C_5-C_7环烷基，其在每种情况下未被取代或被单取代或多取代，例如被甲基、甲氧基或乙基取代，

[0056] 苄基，和

[0057] 苯基，其未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代，例如对甲基苯基、对乙基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二异丙基苯基和2-甲基-4-异丙基苯基。

[0058] 在本发明的一个实施方案中，L^1选自通式(VI)的化合物：

[0059] 

(VI)

[0060] 其中变量如下选择：

[0061] R^3选自：

[0062] 氢，

[0063] C_1-C_{10}烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；优选正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基，

[0064] C_3-C_{10}环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基，优选C_5-C_7环烷基，其在每种情况下未被取代或被单取代或多取代，例如被甲基、甲氧基或乙基取代，

[0065] 苄基，和

[0066] 苯基，其未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代，例如对甲基苯基、对乙基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二异丙基苯基和2-甲基-4-异丙基苯基；

[0067] X^3选自：

[0068] 氢，

[0069] C_1-C_5烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基；优选正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基，和

[0070] $CH_2=X^4$，

[0071] X^4选自NR^4，且

[0072] R^4选自：

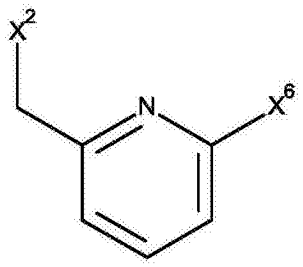
[0073] C_1-C_{10}烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基；优选叔丁基或正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基或叔丁基，

[0074] C_3-C_{10}环烷基，例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基，优选C_5-C_7环烷基，其在每种情况下未被取代或被单取代或多取代，例如被甲基、甲氧基或乙基取代，

[0075] 苄基，和

[0076] 苯基，其未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代，例如对甲基苯基、对乙基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二异丙基苯基和2-甲基-4-异丙基苯基。

[0077] 在本发明的一个实施方案中，L^1选自通式(VII)的化合物：

[0078] 

(VII)

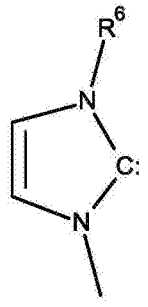
[0079] 其中变量如下选择：

[0080] X^6选自氢，

[0081] C_1-C_5烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基(isopentyl)、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基(isoamyl)；优选正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基，和

[0082] CH_2-X^2，

[0083] X^2选自NR^4R^5、2-吡啶基和下式的咪唑-2-亚基：

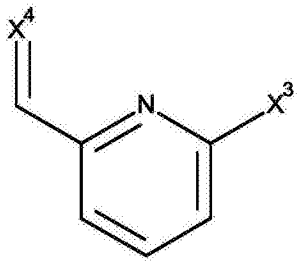
[0084] 

[0085] R^4,R^5不同或者优选相同且选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代的苯基；

[0086] R^6选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代的苯基。

[0087] R^3、R^4、R^5和R^6如上文更详细地定义。

[0088] 在本发明的一个实施方案中，L^1选自通式(VIII)的化合物：

[0089] 

(VIII)

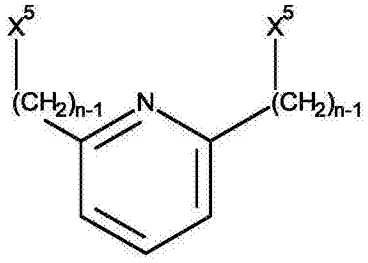
[0090] 其中变量如下选择：

[0091] X^3选自氢、C_1-C_5烷基和$CH_2=X^4$；

[0092] X^4相同或任选不同，优选相同且选自N-R^4；

[0093] R^4为C_1-C_{10}烷基、C_3-C_8环烷基、苄基或未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代的苯基。

[0094] 在本发明的一个实施方案中，L^1选自通式(IX)的化合物：

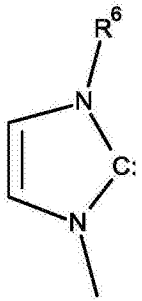
[0095] 

(IX)

[0096] 其中变量如下选择：

[0097] n不同或优选相同，且在每种情况下为0或1；

[0098] X^5在每种情况下相同且选自NR^4R^5、2-吡啶基和下式的咪唑-2-亚基：

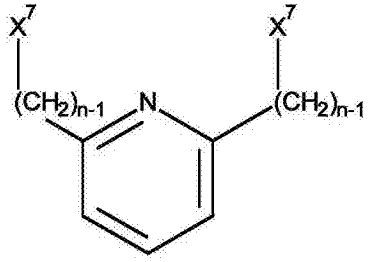
[0099] 

[0100] R^4,R^5相同或不同且选自氢、C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代的苯基；

[0101] R^6选自C_1-C_{10}烷基、C_3-C_{10}环烷基、苄基和未被取代或被C_1-C_3烷基单取代或多取代的苯基。

[0102] R^3、R^4、R^5和R^6如上文更详细地定义。

[0103] 配体L^1的特别优选的实例为式(IX.1)的那些：

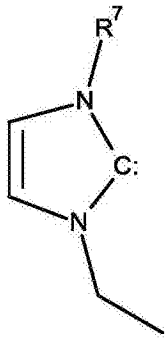
[0104] 

(IX.1)

[0105] 其中基团$CH_2)_{n-1}-X^7$在每种情况下相同且选自：

[0106] 2-吡啶基(即，在每种情况下n＝0)，

[0107] $CH_2-N(CH_3)_2$、$CH_2-N(C_2H_5)_2$、$CH_2-N(正C_3H_7)_2$、$CH_2-N(正C_4H_9)_2$、$CH_2-N(异C_3H_7)_2$、$CH_2-N(叔C_4H_9)_2$、$CH_2-N(正C_5H_{11})_2$、$CH_2-N(正C_6H_{13})_2$、$CH_2-N(正C_8H_{17})_2$、$CH_2-N(C_6H_5)_2$、$CH_2-N(CH_2-C_6H_5)_2$和$CH_2-N(环C_6H_{11})_2$(即，在每种情况下n＝1)，和

[0108] 

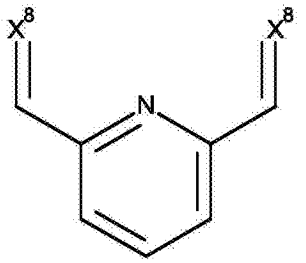
[0109] (即，在每种情况下n＝1)，其中R^7选自：

[0110] 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基，优选异丙基或正C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、正丁基，尤其是甲基，

[0111] 环己基，和

[0112] 苯基，其未被取代或被相同或不同的C_1-C_3烷基单至三取代，例如对甲基苯基、2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二乙基苯基、2,6-二异丙基苯基和2-甲基-4-异丙基苯基。

[0113] 配体L^1的其他特别优选的实例为式(VIII.1)的那些：

[0114] 

(VIII.1)

[0115] 其中X^8在每种情况下相同且选自$N-CH_3$、$N-C_2H_5$、$N-正C_3H_7$、$N-正C_4H_9$、$N-异C_3H_7$、$N-正C_5H_{11}$、$N-正C_6H_{13}$、$N-正C_8H_{17}$、$N-CH_2-C_6H_5$和$N-环C_6H_{11}$，和

[0116] N-苯基，其未被取代或被相同或不同的C_1-C_3烷基单至三取代，例如N-对甲基苯基、N-2,6-二甲基苯基、N-2,4,6-三甲基苯基、N-2,6-二乙基苯基、N-2,6-二异丙基苯基和N-(2-甲基-4-异丙基苯基)。

[0117] 非常特别优选的配体L^1为2,6-二-2-吡啶基吡啶，在本发明上下文中也简称为“三

联吡啶基(terpyridyl)”。

[0118] 在本发明的一个实施方案中,配合物可具有至少一个其他配体,其选自CO、拟卤化物、有机羰基化合物、芳族化合物、烯烃、膦、氢化物和卤化物。

[0119] 此处,“至少一个其他配体”应理解为意指不同于配体L^1的配体。其他配体的实例为:

[0120] -CO(一氧化碳),

[0121] -拟卤化物,尤其是氰化物、异氰酸酯和硫氰化物,

[0122] -有机羰基化合物,例如酮,优选有机二羰基化合物如乙酰丙酮酸盐、1-苯基丁烷-1,3-二酮,乙酸酯,

[0123] -芳族化合物,其可带电荷或不带电荷。不带电荷的芳族化合物的优选实例为苯、甲苯、对二甲苯、六甲基苯和对繖花烃。带电荷的芳族化合物的优选实例为带负电荷的芳族化合物,尤其是环戊二烯基、茚基、4,5-苯并茚基和Cp*(五甲基环戊二烯基),

[0124] -烯烃,其呈电中性或阴离子,例如COD(1,5-环辛二烯基)、COE(环辛烯基)、烯丙基和甲基烯丙基(2-甲基烯丙基),

[0125] -膦,例如单、二或三膦,优选单膦,尤其是芳族叔膦,例如三苯基膦,

[0126] -氢化物,和

[0127] -卤化物,例如溴化物,和尤其是氯化物。

[0128] 适于作为其他配体的膦的实例为具有至少一个未支化或支化C_1-C_{12}烷基、至少一个C_3-C_{12}环烷基或至少一个具有至多24个碳原子的芳基的那些。C_1-C_{12}烷基的实例为甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、1-丁基、2-丁基、1-(2-甲基)丙基、2-(2-甲基)丙基、1-戊基、1-己基、1-庚基、1-辛基、1-壬基、1-癸基、1-十一烷基、1-十二烷基、1-(2-甲基)戊基、1-(2-乙基)己基、1-(2-正丙基)庚基。优选的C_1-C_{12}烷基选自乙基、1-丁基、仲丁基和1-辛基。

[0129] 特别地,C_3-C_{12}环烷基的实例尤其选自支化或未支化的C_4-C_8环烷基,如环戊基、环己基、环庚基、环辛基,甲基环戊基,例如2-甲基环戊基、3-甲基环戊基以及2,5-二甲基环戊基(顺、反或异构体化合物),2-甲基环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、2,6-二甲基环己基(顺、反或异构体混合物)、降冰片基和-CH_2-C_6H_{11}。优选的C_3-C_{12}环烷基为环己基。

[0130] 在优选变型中,所述其他配体选自带有2个,特别优选3个相同基团的膦,例如三正丁基膦、三仲丁基膦、三环己基膦或三正辛基膦。

[0131] 在一个实施方案中,适于作为其他配体的膦的取代基选自至少一个芳基,例如9-蒽基,优选三个相同的芳基,例如苯基、2-甲苯基、3-甲苯基、对甲苯基、二甲苯基、1-萘基、2-萘基、1-联萘基、对茴香基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、对乙基苯基、2-氯苯基、对氯苯基、2,6-二氯苯基,或者至少一个杂芳基。杂芳基的实例为噻吩基、苯并噻吩基、1-萘并噻吩基、噻蒽基、呋喃基、苯并呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲哚基、异吲哚基、吲唑基、嘌呤基、异喹啉基、喹啉基、吖啶基、1,5-二氮杂萘基、喹喔啉基、喹唑啉基、噌啉基、哌啶基、咔啉基、噻唑基、噁唑基、异噻唑基、异噁唑基。所述杂芳基可未被取代或被一个或多个上文在C_1-C_{12}烷基下所定义的取代基取代。

[0132] 在另一优选的变型中,所选的其他配体为多齿膦,其例如具有基团>P-CH_2-CH_2-P(C_1-C_{10}烷基)-CH_2CH_2-P<,特别优选具有基团>P-CH_2-CH_2-P<。实例为1,2-双(二环己基膦基)乙烷。

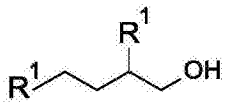
[0133] 现已观察到在格尔伯特反应期间形成的副产物由于其高沸点而残留在反应容器中，例如至少一种通式(III)的酸：

[0134] R^1-CH_2-COOH (III)

[0135] 其呈其一种盐的形式，例如呈其铵盐或优选的碱金属盐形式，特别优选呈其钠或钾盐形式。因此，根据本发明实施后处理的混合物包含至少一种呈一种或多种其盐形式的通式(III)的酸。

[0136] 此处，R^1如上文所定义，且通式(III)酸中的R^1对应于式(I)醇中的R^1。

[0137] 在本发明的一个实施方案中，根据本发明实施后处理的混合物可包含至少一种通式(II)的支化醇：

[0138]  (II)

[0139] 此处，R^1如上文所定义，且在每种情况下对应于式(I)醇中的R^1。

[0140] 在本发明的一个实施方案中，根据本发明实施后处理的混合物可包含至少一种通式(IV)的酯：

[0141] $R^1-CH_2-COO-CH_2-CH_2-R^1$ (IV)

[0142] 待根据本发明实施后处理的混合物可包含至少一种不同于通式(I)醇的溶剂，例如芳族溶剂如对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、二甲苯的异构体混合物、苯或甲苯、乙苯，或脂族或脂环族溶剂如正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正十二烷或十氢化萘。在本发明的一个优选实施方案中，所述混合物不含不同于通式(I)醇和通式(II)支化醇的溶剂。

[0143] 在本发明的一个实施方案中，所用的起始物质一方面具有通式(III)的酸，另一方面具有通式(I)的醇和/或通式(II)的支化醇，其重量比为1:100-1:1，优选1:5-1:1.05，即酸(III)与醇(I)和/或支化醇(II)的总(重量)之比为1:100-1:1，优选为1:5-1:1.05。

[0144] 在本发明的一个实施方案中，所述起始混合物为悬浮液。因此，通式(III)的酸的盐可能例如以固体沉淀物形式存在。在另一实施方案中，所述起始混合物为肉眼看似均质的溶液形式的混合物。

[0145] 根据本发明，在步骤(a)中首先用可包含一种或多种碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠或氢氧化钾的水对上述混合物进行处理。在另一变型中，用不含盐的水进行处理，或者在另一变型中用具有中性pH值但可包含诸如氯化钠的盐的水进行处理。

[0146] 对步骤(a)的处理而言，将待处理的混合物与水掺混，并混合例如5秒至半小时的时间。混合可例如借助振摇或者优选借助搅拌进行。

[0147] 在本发明的一个实施方案中，在步骤(a)中，用水和通式(I)的醇进行掺混，其体积比例如为5:1-1:5。

[0148] 在本发明的一个实施方案中，在步骤(a)中，一方面水，且另一方面包含通式(I)的醇或通式(II)的支化醇、此外油溶性配位化合物和式(III)的酸的混合物以10:1-1:10的体积比，优选以5:1-1:5的体积比使用。

[0149] 在本发明的优选实施方案中，在步骤(a)中，水和包含通式(I)的醇或通式(II)的支化醇，此外油溶性配位化合物和式(III)的酸的混合物以0.5:1-2:1的体积比混合。

[0150] 在步骤(a)中，在许多情况下不形成均质混合物，相反观察到两个不同的液相发生

分离。此处，有机相在许多情况下具有颜色。

[0151] 在其他情况下，在步骤(a)中，形成均质混合物，其可通过添加水或通式(I)的其他醇而转化成两相混合物。

[0152] 在步骤(b)中，提取通式(III)的酸的盐。这应理解为意指等待变得富含通式(III)的酸的盐的水相发生相分离，然后分离出所述水相，例如借助分液漏斗(实验室)或借助底部排出阀排至较大的容器中，例如搅拌釜反应器或高压釜。

[0153] 在本发明的一个实施方案中，通式(III)的酸的盐在水与通式(I)的醇或水与通式(II)的支化醇的混合物中的Nernst分配系数为100-3，在室温下测定。

[0154] 在本发明的一个实施方案中，重复步骤(a)和(b)一次或多次，例如3次。在本发明的另一实施方案中，在再次启动实际格尔伯特反应之前，仅实施步骤(a)和(b)一次。

[0155] 在本发明的一个实施方案中，本发明的方法在5-60℃，优选在至多40℃的温度下进行。这指的是步骤(a)之后的温度。

[0156] 在本发明的一个实施方案中，在步骤(a)中，可由温度高于60℃，例如至多85℃或至多70℃的混合物起始，并通过添加温度为10-20℃至60℃或更低温度的水而将该混合物冷却。

[0157] 在本发明的一个实施方案中，在步骤(a)中，在添加水之前或之后或与之一起还添加通式(I)的醇。该程序优选使得有机相与水相(即包含通式(I)的醇和/或通式(II)的支化醇、油溶性配位化合物的混合物)的体积比建立5:1-1:5的体积比。

[0158] 在本发明的一个实施方案中，本发明方法的步骤(a)和(b)在大气压下进行。在本发明的另一实施方案中，步骤(a)和(b)中至少一个在升高的压力下进行，例如步骤(b)可在1.1-5巴的压力下进行。

[0159] 由于实施本发明的方法，因此可容易且快速地从待后处理的混合物中移除格尔伯特反应的副产物，尤其是呈其盐形式的通式(III)的酸。这获得了包含大量呈活性形式且可再次容易地混合的配合物。通过添加通式(I)的醇和任选的碱，可再次启动格尔伯特反应。

[0160] 在本发明的一个实施方案中，在将通过本发明方法后处理的混合物再次用于格尔伯特反应之前，实施蒸馏以首先至少部分移除由于步骤(a)和(b)而残留的水以及有机相中的水，例如通过用通式(I)的醇进行共沸蒸馏，且仅仅在此之后，添加通式(I)的醇的醇和任选的碱以再次启动格尔伯特反应。

[0161] 本发明进一步提供了一种制备通式(II)的支化醇的方法(也简称为本发明的合成方法)，

[0162] $R^1-CH_2-CHR^1-CH_2-OH$ (II)

[0163] 包括使至少一种通式(I)的醇在元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种油溶性配位化合物的存在下反应，

[0164] $R^1-CH_2-CH_2-OH$ (I)

[0165] 其中基团R^1可不同或优选相同，且选自直链或支化的C_2-C_{10}烷基；

[0166] 其中通过上文所述的本发明方法分离出呈其一种盐形式的通式(III)的酸：

[0167] R^1-CH_2-COOH (III)

[0168] 本发明的合成方法由上文所述的至少一种通式(I)的醇起始。根据本发明，使所述醇在元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种油溶性配位化合物的催化下反

应。元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的油溶性配位化合物如上文所定义。

[0169] 本发明合成方法的反应在至少一种碱的存在下进行。优选的碱为布朗斯台德碱。可提及的合适碱的实例为LiOH、NaOH、KOH、LiH、NaH、KH、$Ca(OH)_2$、CaH_2、$LiAlH_4$、$NaBH_4$、$LiBH_4$、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、Li_2CO_3、$LiHCO_3$、K_2CO_3、$KHCO_3$、K_3PO_4、Na_3PO_4、正丁基锂、叔BuLi、甲基锂、苯基锂、甲醇锂、乙醇锂、LiO-正C_3H_7、LiO-异C_3H_7、LiO-正C_4H_9、LiO-异C_4H_9、LiO-正C_5H_{11}、LiO-异C_5H_{11}、LiO-正C_6H_{13}、LiO-异C_6H_{13}、正庚醇锂、正辛醇锂、苄醇锂、苯酚锂、甲醇钾、乙醇钾、KO-正C_3H_7、KO-异C_3H_7、KO-正C_4H_9、KO-异C_4H_9、KO-叔C_4H_9、KO-正C_5H_{11}、KO-异C_5H_{11}、KO-正C_6H_{13}、KO-异C_6H_{13}、正庚醇钾、正辛醇钾、苄醇钾、苯酚钾、甲醇钠、乙醇钠、NaO-正C_3H_7、NaO-异C_3H_7、NaO-正C_4H_9、NaO-异C_4H_9、NaO-叔C_4H_9、NaO-正C_5H_{11}、NaO-异C_5H_{11}、NaO-正C_6H_{13}、NaO-异C_6H_{13}、正庚醇钠、正辛醇钠、苄醇钠、苯酚钠、$KN(SiMe_3)_2$、$LiN(SiMe_3)_2$、$NaN(SiMe_3)_2$、NH_3，和式$(R^8)_aNH_{3-a}$的胺，其中a选自1、2和3，且R^8＝相同或不同且彼此独立地为未被取代或至少单取代的C_1-C_{10}烷基、(-C_1-C_4烷基-P(苯基)$_2$)、C_3-C_{10}环烷基、C_3-C_{10}杂环基，其中C_3-C_{10}杂环基应理解为意指具有3-10个碳原子和至少一个选自N、O和S的杂原子的那些环状基团，以及C_5-C_{14}芳基或C_5-C_{10}杂芳基，其中C_5-C_{10}杂芳基具有至少一个选自N、O和S的杂原子。

[0170] 在本发明的一个实施方案中，总计使用0.01-50重量%，优选0.5-15重量%的碱，基于所用的全部式(I)的醇。

[0171] 在本发明的一个实施方案中，所述反应混合物在室温下为液态。就此而言，在本发明的上下文中，通式(I)的醇或至少一种其异构体可至少部分存在于气相中。

[0172] 在本发明的一个实施方案中，本发明合成方法的反应在80-200℃，优选100-200℃，特别优选110-170℃的温度下进行。

[0173] 在本发明的一个实施方案中，所述催化为均相催化。均相催化应理解为意指催化剂不以沉积在固体载体上的形式使用，且在反应物彼此反应中不形成乳液。此处，所述催化剂完全或至少绝大部分溶于反应混合物中，例如至少90mol%，优选至少95mol%，基于相应的元素周期表第8、9或10族的金属。

[0174] 在本发明的一个实施方案中，本发明合成方法的反应在至少一种惰性气体的存在下进行。合适的惰性气体选自氮气和稀有气体，尤其是氩气。在本发明的另一实施方案中，本发明的方法在氢气的存在下进行。在又一实施方案中，本发明的方法在氢气和至少一种惰性气体的混合物存在下进行。

[0175] 在本发明的一个实施方案中，本发明合成方法的反应在0.1-5MPa的绝对压力下进行，所述压力可为所述溶剂和/或通式(I)的醇在反应温度下的固有压力和/或诸如氮气、氩气或氢气的气体的压力。优选地，本发明合成方法的反应在至多3MPa的总绝对压力下进行，特别优选在0.1-1MPa的总绝对压力下进行。

[0176] 为了实施本发明的合成方法，所述程序可例如包括将通式(I)的醇与碱和元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的至少一种油溶性配位化合物混合。

[0177] 在本发明的另一实施方案中，所述催化剂原位产生。这应理解为意指不分离元素周期表第8、9或10族的至少一种金属的油溶性配位化合物，优选Ir(I)、Ir(III)、Ru(0)、Ru(II)和Ru(III)的配位化合物，特别优选Ru(II)的优选具有至少一个配体L^1的配位化合物，而是在不进一步后处理下通过将元素周期表第8、9或10族的金属的化合物任选在还原剂的存在下混合而原位产生。

[0178] 非常特别优选所述催化剂通过将Ir(I)、Ir(III)、Ru(0)、Ru(II)或Ru(III)起始化合物与配体L^1混合而制备，例如通过将Ir(I)、Ir(III)、Ru(0)、Ru(II)或Ru(III)起始化合物和配体L^1与碱和通式(I)的醇任选在还原剂的存在下混合而制备。

[0179] 合适的铱起始化合物例如为$IrCl_3$、$IrCl_3*H_2O$、$[Ir(COD)Cl]_2$、$[Ir(COE)_2Cl]_2$、$[Ir(C_2H_4)_2Cl]_2$、$[Ir(COD)OH]_2$、$[Ir(COD)MeO]_2$、$[IrCp*Cl_2]$、$[IrCpCl_2]$、$Ir_4(CO)_{12}$、$[Ir(PPh_3)_2(CO)Cl]$、[Ir(乙酰丙酮酸盐)$_3$]和[Ir(乙酰丙酮酸盐)(COD)]。

[0180] 合适的钌起始化合物例如为$[Ru(对繖花烃)Cl_2]_2$、$[Ru(苯)Cl_2]_y$、$[Ru(CO)_2Cl_2]_y$，其中y在每种情况下为1-1000，$[Ru(CO)_3Cl_2]_2$、[Ru(COD)(烯丙基)]、$RuCl_3 \cdot H_2O$、[Ru(乙酰丙酮酸盐)$_3$]、$[Ru(DMSO)_4Cl_2]$、[Ru(环戊二烯基)$(CO)_2Cl$]、[Ru(环戊二烯基)$(CO)_2H$]、[Ru(环戊二烯基)$(CO)_2]_2$、[Ru(Cp)$(CO)_2Cl$]、[Ru(Cp*)$(CO)_2H$]、$[Ru(Cp*)(CO)_2]_2$、[Ru(茚基)$(CO)_2Cl$]、[Ru(茚基)$(CO)_2H$]、$[Ru(茚基)(CO)_2]_2$、二茂钌、$[Ru(COD)Cl_2]_2$、[Ru(Cp*)(COD)Cl]、$[Ru_3(CO)_{12}]$、$[Ru(PPh_3)_4(H)_2]$、$[Ru(PPh_3)_3(Cl)_2]$、$[Ru(PPh_3)_3(CO)(Cl)_2]$、$[Ru(PPh_3)_3(CO)(Cl)(H)]$、$[Ru(PPh_3)_3(CO)(H)_2]$和[Ru(环辛二烯基)(甲基烯丙基)$_2$]。

[0181] 此处，Cp*意指五甲基环戊二烯基，COD意指1,5-环辛二烯基且甲基烯丙基意指2-甲基烯丙基。

[0182] 通过选择元素周期表第8、9或10族金属的化合物，尤其是通过选择Ir(I)、Ir(III)、Ru(0)、Ru(II)或Ru(III)起始化合物，可影响其他配体的选择。

[0183] 在本发明的一个实施方案中，配体L^1和相关的元素周期表第8、9或10族金属的化合物，尤其是Ir(I)、Ir(III)、Ru(0)、Ru(II)或Ru(III)起始化合物可以以化学计量分数使用，在每种情况下基于中心金属。在另一变型中，可使用过量的配体L^1，基于元素周期表第8、9或10族的金属，例如1.1-5摩尔当量L^1/元素周期表第8、9或10族的金属。

[0184] 在本发明的一个实施方案中，使用0.001-5mol％的Ru(II)，基于通式(I)的醇。

[0185] 在本发明合成方法的反应期间，水作为副产物原位形成。优选分离出所形成的水，也简称为反应水。

[0186] 在本发明的一个实施方案中，通过用共沸夹带剂，例如上述溶剂之一，尤其是上述芳族溶剂之一将其分离而分离出反应水。在优选变型中，所述程序包括使用通式(I)的醇作为共沸夹带剂从而将其分离出去，或者共沸移除反应水，因为其与水具有混溶性区。

[0187] 优选地，在反应期间，借助水分离器共沸移除反应水。

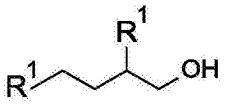
[0188] 本发明的合成方法可在宽范围的可实施液体反应且任选具有气体空间的反应容器中进行。合适的反应容器例如在K.D.Henkel，“Reactor Types and Their Industrial Applications”，Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，2005，Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA，DOI:10.1002/14356007.b04_087，第3.3章，“Reactors for gas-liquid reactions”中给出。可提及的实例为搅拌釜反应器、管式反应器和泡罩塔反应器。

[0189] 本发明的合成方法可非连续进行，即以间歇模式进行，或者连续或半连续进行(其具有或不具有再循环)。所形成的反应物料在反应容器中的平均停留时间可例如为15分钟至100小时。

[0190] 在本发明的一个实施方案中，实施本发明的方法直至通式(I)的醇完全转化。在另一实施方案中，所述反应仅实施至不完全转化的程度，例如8-50mol％，优选30mol％，随后进行后处理。

[0191] 因此，并非希望优选特定理论，本发明的方法可基本上包括三种反应。首先，式(I)的醇发生氧化性脱氢，尤其是获得醛。然后发生羟醛缩合反应，随后还原。

[0192] 实施本发明的方法获得了通式(II)的支化醇：

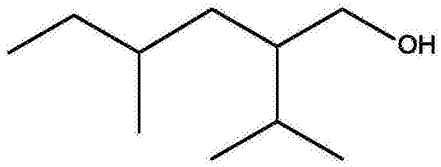
[0193] 

(II)

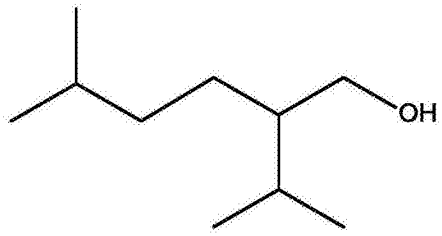
[0194] 其中基团R^1不同或相同且如上文所定义。

[0195] 如果使用通式(I)的醇与一种或多种异构体的混合物作为起始物质，则此时通常获得通式(II)的支化醇的混合物。

[0196] 在本发明的一个实施方案中，在具有式(II.1a)醇的混合物中获得通式(II.1)的支化醇：

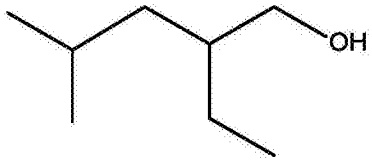


(II.1a)

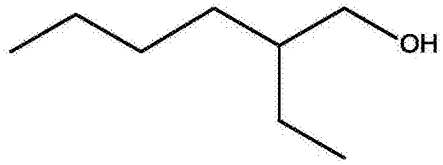
[0197] 

(II.1)

[0198] 在另一实施方案中，在式(II.2a)醇的混合物中获得式(II.2)的支化醇：



(II.2a)

[0199] 

(II.2)

[0200] 在本发明的一个实施方案中，如果使用异戊醇作为式(I)的起始醇，则获得的副产物为式(III)的酸，例如下式的酸：

[0201] $(CH_3)_2CH-(CH_2)-COOH$.

[0202] 在本发明的一个实施方案中，如果使用异戊醇作为式(I)的起始醇，则获得的副产物为式(IV)的酯，例如下式的酯：

[0203] $(CH_3)_2CH-(CH_2)-COO-(CH_2)_2-CH(CH_3)_2$

[0204] 这可在反应期间皂化。

[0205] 在实际合成之后进行后处理。为了进行后处理，所述程序可包括例如通过蒸馏从未反应的通式(I)的醇以及从碱和配合物中分离出通式(II)的支化醇。配合物与碱以及所

产生的任何高沸物，例如通式(I)醇的三聚产物一起残留在蒸馏的底部，且可再次利用。未反应的通式(I)的醇同样可再次返回至反应中。通式(II)的支化醇以及任选形成的酯的热分离可例如通过本身已知的方法，优选在蒸发器或在蒸馏装置，包括蒸发器和通常具有多个塔盘或填充体的塔中进行。

[0206] 借助本发明的方法，可以以良好产率和非常好的纯度制备式(I)的支化醇。对于其制备而言，可不仅由纯净的通式(I)的醇起始，而且可使用异构体混合物，例如可通过糖的发酵或其他生物降解而获得的那些，尤其是所谓的杂醇油，例如杂醇(3-甲基丁醇和2-甲基丁醇的异构体混合物)。

[0207] 在本发明的上下文中，反应和蒸馏后处理的序列也称为循环。

[0208] 在3-100次循环之后，尤其是在3-10次循环之后，如此多的副产物，例如通式(III)的酸积累以至于转化率和产率下降，且混合能力显著降低。因此，优选在3-100次循环之后，实施开头所述的本发明方法。其结果是，基本上移除通式(III)的酸，尤其是以盐的形式，例如移除至少80mol%，或者优选完全移除；且本发明的合成方法可例如通过添加式(I)的醇、任选的碱且借助加热而继续。

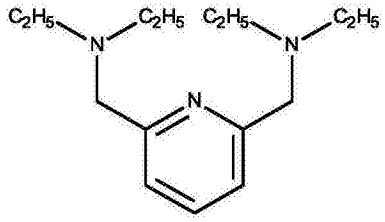
[0209] 在本发明的一个实施方案中，在继续本发明的合成方法之前实施蒸馏以首先至少部分移除由于步骤(a)和(b)而残留以及有机相中的水，例如借助使用通式(I)的醇的共沸蒸馏，且仅仅在此之后才添加通式(I)的醇和任选的碱以再次启动格尔伯特反应。

[0210] 通过参照工作实施例进一步阐述本发明。

[0211] 工作实施例：

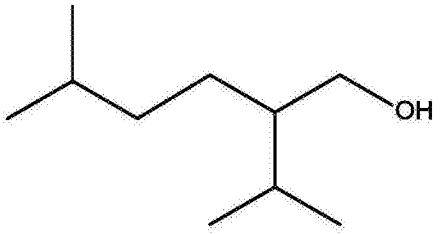
[0212] 一般程序：

[0213] 在惰性条件(氩气保护)下在4L安装有搅拌器和回流冷凝器的三颈烧瓶中实施所述反应。引入2.240kg杂醇(3-甲基丁醇和2-甲基丁醇的异构体混合物，摩尔比为80:20)以作为初始进料，在搅拌下向其中添加130g KOH。将所述混合物在室温下搅拌10分钟，然后添加9.7g三苯基膦。将所述混合物再在室温下搅拌10分钟，然后添加3.6g[Ru(COD)Cl_2]$_2$。形成浅褐色悬浮液。将所述浅褐色悬浮液在氮气下转移至4L由氮气赋予惰性且具有水分离器和斜桨叶搅拌器的夹套玻璃反应器中，并在100℃下搅拌2小时。然后添加3.4g溶于60g杂醇(3-甲基丁醇和2-甲基丁醇的异构体混合物，摩尔比为80:20)中的双-2,6-(二乙基氨基)卢剔啶，参见下式：

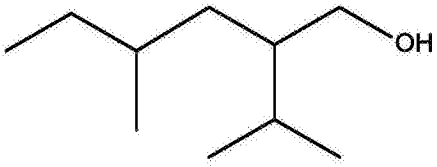
[0214] 

[0215] 将所述混合物加热至170℃(夹套温度)并在水分离下搅拌16小时。然后用蒸馏塔代替所述水分离器，并蒸出未反应的杂醇(在4毫巴(绝对)和60℃下)并在3毫巴(绝对)和110℃下蒸出化合物(II.1)和粗产物，包括(II.1a)：

[0216]



(II.1)



(II.1a)

[0217] 将所述混合物冷却至室温并借助氮气调节至大气压。由此完成第1次循环。

[0218] 在随后循环中，各自装入根据表1的杂醇和KOH并重复第一次循环。

[0219] 后续循环的结果汇总在表1中。

[0220] 表1：循环1-4的结果

[0221]

循环	添加的杂醇	添加的KOH	分离出的水量	蒸出的杂醇	蒸出的粗产物[(II.1)+(II.1a)]
1	2300g	130g	150ml	924g	680g
2	1820g	140g	150ml	311g	1070g
3	1805g	140g	150ml	480g	990g
4	1815g	170g	170ml	167g	994g

[0222] 在第4次循环结束之后，玻璃反应器的蒸馏残留物中的固体如此之多，以至于搅拌器受到严重的阻碍且所述固体不再完全溶于杂醇油中。将所述蒸馏残留物与2.5L水和1L杂醇油混合。这获得了单相溶液，将其分成三等份，将各份用0.5L水提取。这获得了总计4L水相(包含4ppm的Ru化合物)和总计约1L的有机相(包含520ppm的Ru化合物)。将所述有机相再次引入玻璃反应器中，并与140g KOH和1L杂醇油混合，由此启动第5次循环。循环5和6的结果示于表2中。

[0223] 表2：循环5和6的结果

[0224]

循环	添加的杂醇	添加的KOH	分离出的水量	蒸出的杂醇	蒸出的粗产物[(II.1)+(II.1a)]
5	1000g	140g	85ml	523g	567g
6	2000g	180g	100ml	407g	792g