



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I790332 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：107145636

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C07C51/14 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

C07C53/126 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/21

歐洲專利局

17209362.7

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

德國

(72)發明人：桑睿 SANG, RUI (CN)；庫米伊克 彼得 KUCMIERCZYK, PETER (DE)；董開武
DONG, KAIWU (CN)；傑克斯泰爾 雷夫 JACKSTELL, RALF (DE)；貝勒 馬席
爾斯 BELLER, MATTHIAS (DE)；法蘭克 羅伯特 FRANKE, ROBERT (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 106187735A

EP 1657230A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 9 頁

(54)名稱

在乙酸／二異丁烯比率下進行二異丁烯之鈀催化羥基羰基化的方法

(57)摘要

在乙酸/二異丁烯比率下進行二異丁烯之鈀催化羥基羰基化的方法。

Process for Pd-catalyzed hydroxycarbonylation of diisobutene:

acetic acid/diisobutene ratio.



I790332

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

在乙酸／二異丁烯比率下進行二異丁烯之鈀催化羥基
羰基化的方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PD-CATALYZED HYDROXYCARBONYLATION OF
DIISOBUTENE: ACETIC ACID/DIISOBUTENE RATIO

【中文】

在乙酸／二異丁烯比率下進行二異丁烯之鈀催化羥基
羰基化的方法。

【英文】

Process for Pd-catalyzed hydroxycarbonylation of diisobutene:
acetic acid/diisobutene ratio.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

在乙酸／二異丁烯比率下進行二異丁烯之鈀催化羥基羰基化的方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PD-CATALYZED HYDROXYCARBONYLATION OF
DIISOBUTENE: ACETIC ACID/DIISOBUTENE RATIO

【技術領域】

本發明係關於在乙酸／二異丁烯比率下進行二異丁烯之鈀催化羥基羰基化的方法。

【先前技術】

包括丙酸、己二酸以及脂肪酸的羧酸用於製備聚合物、藥物、溶劑和食品添加劑。產生羧酸的途徑通常包括烴類、醇類或醛類的氧化，經由臭氧分解的烯烴的氧化裂解，甘油三酯、腈、酯或醯胺的水解，格氏試劑(Grignard)或有機鋰試劑的羧化，以及鹵化和隨後鹵代反應中的甲基酮的水解。

烯烴的羥基羧化是用於獲得羧酸的非常有前途以及環境友好的方法。經由甲醇的羰基化產生乙酸，其用碘化物進行。在Koch反應中，向烯烴中加入水和一氧化碳是經由強鹼催化的。該方法對於形成二級和三級碳陽離子的烯烴

是有效的，例如，異丁烯至新戊酸。通過同時向烯烴/炔烴中加入CO和H₂O而發生的羥基羧化提供合成羧酸直接且方便的方法。

【發明內容】

本發明之目的係提供在二異丁烯(DIBN)之鈰催化羥基羧基化中的良好轉換方法。該反應必須在一個步驟中進行。

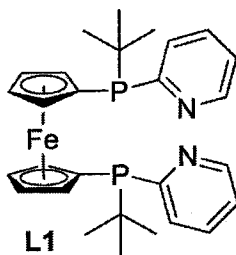
經由如申請專利範圍第1項所述之方法完成該目的。

方法，其包含以下步驟：

a) 加入二異丁烯，

b) 加入含有鈰的化合物，其中該鈰係具有能形成錯合物之能力，

c) 加入配位體 **L1**：

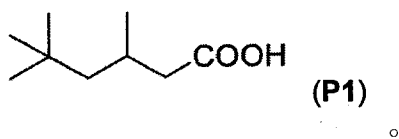


d) 加入乙酸，

其中以每mole二異丁烯計，該乙酸的添加量在5mol至8mol之範圍，

e) 進料CO，

f) 加熱反應混合物以使該二異丁烯轉變為化合物 **P1**：



在該方法的一個變化形中，在方法步驟 b) 中的該化合物係選自於： PdCl_2 、 PdBr_2 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba=二苯乙炔基丙酮)、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 。

在該方法的一個變化形中，在方法步驟 b) 中的該化合物係 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 。

在該方法的一個變化形中，以每 mole 二異丁烯計，該乙酸的添加量在 6mol 至 7mol 之範圍。

在該方法的一個變化形中，在方法步驟 f) 中的該反應混合物係加熱至範圍在 80°C 至 160°C 之溫度，較佳係在 100°C 至 140°C 的範圍之溫度。

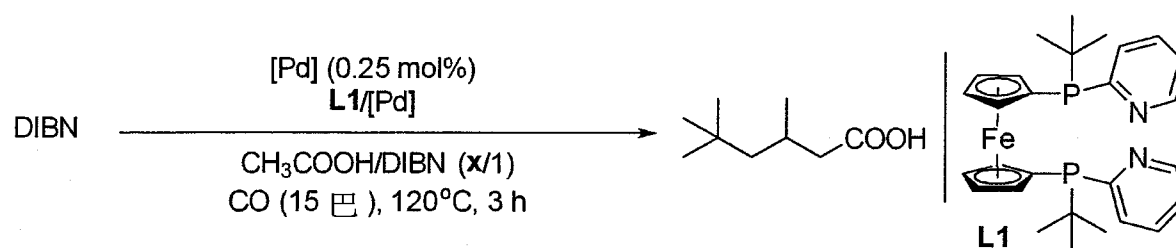
在該方法的一個變化形中，在方法步驟 e) 中進料該 CO 以使該反應在 10 巴至 40 巴之範圍的 CO 壓力下進行，較佳係 10 巴至 30 巴之範圍。

在該方法的一個變化形中，該方法包含該額外的方法步驟 g)：

g) 加入硫酸。

【實施方式】

經由以下的工作實施例更詳細地闡述本發明。



在 4mL 小燒瓶中加入 [Pd(acac)₂](1.94mg, 0.25mol%)、L1(4.92mg, 0.375mol%)、H₂SO₄(1.3mg, 0.52mol%)和已烘箱乾燥的攪拌棒。然後用隔膜(PTFE塗覆的苯乙烯-丁二烯橡膠)和酚醛樹脂蓋密封小燒瓶。將小燒瓶抽真空並用氬氣再填充三次。H₂O(0.23ml)、乙酸(0.87ml)以及二異丁烯(DIBN)(2.5mmol)經由針筒加入至小燒瓶。將小燒瓶至於合金板上，在氬氣氛下將其轉移至 Parr Instruments 的 4560 系列高壓滅菌器(300ml)中。用 CO 沖洗高壓滅菌器三次後，在室溫下 CO 的壓力增加到 15 巴，且接著以 N₂ 將壓力增加到 25 巴。反應在 120°C 下進行 3 小時。在反應結束時，將高壓滅菌器冷卻至室溫並小心地解壓。然後加入異辛烷(100μl)作為內部標準品。經由 GC 分析測量轉化率。

以改變 CH₃COOH/DIBN 的比率重複上述實驗。維持所有其他的參數。

該結果整理如下表中。

項號	CH ₃ COOH/DIBN (mmol/mmol)	轉化率 (%)
1	4/1	75
2*	5/1	80
3*	6/1	83
4*	7/1	83
5*	8/1	81
6	9/1	78

* 本發明方法

如實驗結果所示，該目的通過本發明的方法實現。

【發明申請專利範圍】

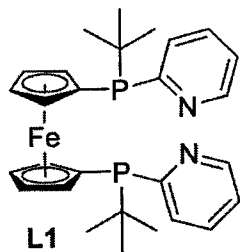
【第1項】

一種進行二異丁烯之鈹催化羥基羰基化的方法，其包含以下方法步驟：

a) 加入二異丁烯，

b) 加入含有鈹的化合物，其中該鈹係具有能形成錯合物之能力，

c) 加入配位體 **L1**：

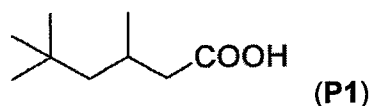


d) 加入乙酸，

其中以每mole二異丁烯計，該乙酸的添加量在5mol至8mol之範圍，

e) 進料CO，

f) 加熱反應混合物以使該二異丁烯轉變為化合物 **P1**：



【第2項】

如申請專利範圍第1項所述之方法，

其中在方法步驟b)中的該化合物係選自於：

PdCl_2 、 PdBr_2 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba=二苯乙烯基丙酮)、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 。

【第3項】

如申請專利範圍第1項至第2項中任一項所述之方法，其中以每mole二異丁烯計，該乙酸的添加量在6mol至7mol之範圍。

【第4項】

如申請專利範圍第1項至第2項中任一項所述之方法，其中在方法步驟f)中的該反應混合物係加熱至範圍在80℃至160℃之溫度。

【第5項】

如申請專利範圍第1項至第2項中任一項所述之方法，其中在方法步驟e)中進料該CO以使該反應在10巴至40巴之範圍的CO壓力下進行。

【第6項】

如申請專利範圍第1項至第2項中任一項所述之方法，其中該方法包含該額外的方法步驟g)：
g) 加入硫酸。