

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610049882.6

[51] Int. Cl.

C07C 45/00 (2006.01)

C07C 49/20 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1817841A

[22] 申请日 2006.3.17

[21] 申请号 200610049882.6

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区玉古路 20 号

共同申请人 浙江新和成股份有限公司

[72] 发明人 李浩然 王从敏 王 勇 郭丽萍
胡柏劼

[74] 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司
代理人 盛辉地

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

不饱和酮的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新的制备不饱和酮的方法，该方法以不饱和醇和 2-烷氧基丙烯为原料，以酸性离子液体为催化剂和反应溶剂，进行 Saucy - Marbet 反应，高选择性、高收率地合成不饱和酮。该方法采用离子液体为溶剂和催化剂，不使用易挥发的有机溶剂和任何外加催化剂，是一种合成不饱和酮的绿色方法。

1、一种不饱和酮的制备方法，其特征在于采用以不饱和醇为起始原料，以酸性离子液体为催化剂和溶剂，与2-烷氧基丙烯发生 Saucy-Marbet 反应，合成不饱和酮，其步骤是：将一定配比的不饱和醇和离子液体混合，在一定的温度条件下，滴加2-烷氧基丙烯，滴加结束后，保温一定时间，使反应物反应完全，待反应结束后，冷却，然后加水，利用相分离技术，将产物不饱和酮和离子液体分离，离子液在水相中，溶解在水中的离子液体通过减压蒸馏的方法回收循环利用，所述不饱和醇与酸性离子液体的摩尔比在 1: 0.001~10，所述反应温度 80°C~150°C，反应压力 1~20 大气压，反应时间 5~40 小时。

2、根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于所使用的不饱和醇为甲基丁炔醇、去氢芳樟醇或去氢橙花叔醇。

3、根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于所使用的酸性离子液体为 [Bmim][HSO₄]、[Emim][HSO₄]、[Hmim][HSO₄]、[Me₃NH][HSO₄]、[Et₃NH][HSO₄]、[Pr₃NH][HSO₄]、[Me₂NH₂][HSO₄]、[Et₂NH₂][HSO₄]、[Pr₂NH₂][HSO₄]、[MeNH₃][HSO₄]、[EtNH₃][HSO₄]、[PrNH₃][HSO₄]、[Bmim][H₂PO₄]、[Emim][H₂PO₄]、[Hmim][H₂PO₄]、[Me₃NH][H₂PO₄]、[Et₃NH][H₂PO₄]、[Pr₃NH][H₂PO₄]、[Me₂NH₂][H₂PO₄]、[Et₂NH₂][H₂PO₄]、[Pr₂NH₂][H₂PO₄]、[MeNH₃][H₂PO₄]、[EtNH₃][H₂PO₄]、[PrNH₃][H₂PO₄]、[Hmim][BF₄]、[Hmim][PF₆]。

4、根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于所使用的 2-烷氧基丙烯为：2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯或 2-丙氧基丙烯。

5、根据权利要求 4 所述制备方法，其特征在于所使用的 2-烷氧基丙烯为：2-甲氧基丙烯。

6、根据权利要求 1 或 2 所述制备方法，其特征在于不饱和醇与 2-烷氧基丙烯的摩尔比在 1: 1~5。

7、根据权利要求 1 所述制备方法，其特征在于不饱和醇与酸性离子液体的摩尔比在 1: 0.002~5。

不饱和酮的制备方法

技术领域

本发明涉及一种制备不饱和酮的新方法，该方法是以不饱和醇为起始原料，在无挥发性有机溶剂和催化剂的条件下，以环境友好的酸性离子液体为催化剂和反应溶剂，和 2-烷氧基丙烯发生 Saucy-Marbet 反应，高收率、高选择性地制备不饱和酮。

背景技术

不饱和酮，是合成香料、香精、维生素、医药的重要中间体。例如，甲基庚烯酮，又名 5-甲基-3-庚烯-2 酮，是合成香料和医药中间体芳樟醇的重要原料；假紫罗兰酮，又名 6,10-二甲基-3,5,9-十三碳烯-2-酮，分子式 $C_{13}H_{20}O$ ，是合成紫罗兰酮、维生素 A、 β -胡萝卜素等的重要原料，广泛应用于香料和医药工业。

由于这些不饱和酮在化工、医药生产中具有十分重要的地位，所以许多研究者都对其合成进行了大量的研究，产生了许多种不饱和酮的合成方法，一般以不饱和醇为起始原料，根据原料的不同，主要包括乙酰乙酸酯法、双乙烯酮法和 2-烷氧基丙烯法。乙酰乙酸酯法由罗氏公司的 Kimel 等人发明，以不饱和烯醇和乙酰乙酸乙酯为起始原料，以三异丙醇铝为催化剂，发生 Carroll 反应，得到不饱和酮，该方法的缺点是反应温度高，反应时间较长，反应收率只有 85% 左右，且反应中要产生副产物二氧化碳，影响了该方法的竞争力。双乙烯酮法以不饱和烯醇和双乙烯酮为起始原料，发生缩合反应得到不饱和酮，该方法的优点是反应较易进行、反应收率较高，缺点是原料双乙烯酮是剧毒品，运输困难，操作的安全性不好。2-烷氧基丙烯法由 Saucy 和 Marbet 首先发明（如美国专利 3029287 和美国专利 6184420），他们发现，不饱和烯醇和 2-甲氧基丙烯在甲苯、石油醚、卤代烃等溶剂存在下，以对甲苯磺酸、硫酸、三氯乙酸、甲基磺酸等为催化剂进行反应，可高收率地合成不饱和酮，收率大于 90%。美国专利 3632860 也报道了不饱和烯醇和 2-乙氧基丙烯发生 Saucy-Marbet 反应制备不饱和酮的方法，收率大于 85%。

该方法的优点是反应条件比较温和，反应转化率高，反应选择性好，但也存在如下的缺陷：催化剂不易回收利用，且需要挥发性的有机物作反应的溶剂，污染环境。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备不饱和酮的绿色方法，解决现有技术中存在的缺陷，如催化剂不能回收利用、使用挥发性有机溶剂等。

本发明提供的制备不饱和酮的方法，是通过以下途径来实现的：以不饱和醇为起始原料以环境友好的酸性离子液体为催化剂和反应溶剂，和 2-烷氧基丙烯发生 Saucy-Marbet 反应，步骤为：将一定配比的不饱和醇和离子液体混合，在一定的温度条件下，滴加 2-烷氧基丙烯，滴加结束后，保温一定时间，使反应物反应完全，待反应结束后，冷却，然后加水，利用相分离技术，将产物不饱和酮和离子液体分离，离子液在水相中，这样溶解在水中的离子液体就可以通过减压蒸馏的方法回收，回收所得到的离子液可不经任何处理即可循环利用。

适合于本发明的不饱和醇为：甲基丁炔醇、去氢芳樟醇或去氢橙花叔醇；适合于本发明的 2-烷氧基丙烯为：2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯或 2-丙氧基丙烯，并以 2-甲氧基丙烯为佳。

适合于本发明的离子液体是由咪唑类、季胺类、季磷类阳离子和硫酸氢根、磷酸二氢根阴离子等形成的各种酸性离子液体，这些离子液体已可在市场上购买，或者可按已知的方法合成 (*Green. Chem.*, 2004,6,75-77)。所使用的为 [Bmim][HSO₄]、[Emim][HSO₄]、[Hmim][HSO₄]、[Me₃NH][HSO₄]、[Et₃NH][HSO₄]、[Pr₃NH][HSO₄]、[Me₂NH₂][HSO₄]、[Et₂NH₂][HSO₄]、[Pr₂NH₂][HSO₄]、[MeNH₃][HSO₄]、[EtNH₃][HSO₄]、[PrNH₃][HSO₄]、[Bmim][H₂PO₄]、[Emim][H₂PO₄]、[Hmim][H₂PO₄]、[Me₃NH][H₂PO₄]、[Et₃NH][H₂PO₄]、[Pr₃NH][H₂PO₄]、[Me₂NH₂][H₂PO₄]、[Et₂NH₂][H₂PO₄]、[Pr₂NH₂][H₂PO₄]、[MeNH₃][H₂PO₄]、[EtNH₃][H₂PO₄]、[PrNH₃][H₂PO₄]、[Hmim][BF₄]、[Hmim][PF₆]等，并以 [Me₃NH][HSO₄] 为佳。

在本发明中，不饱和醇与 2-烷氧基丙烯在投料时的摩尔比可在一个较宽的范围内变化，一般通常在 1: 1~5。

在本发明中，不饱和醇与酸性离子液体的摩尔比为 1: 0.001~10。

适合于本发明的反应体系温度一般应高于 2-烷氧基丙烯的沸点，可选在 80℃~150℃ 之间。

适合于本发明的反应压力为 1~20 大气压。

适合于本发明的反应时间为 5~40 小时。

本发明产生的技术效果：

(1) 使用相对稳定的并可以不断重复利用的离子液体作为反应溶剂，可以避免使用对环境有危害的挥发性有机溶剂。

(2) 反应过程没有添加其他催化剂就可以直接进行 Saucy-Marbet 反应，得到反应产物。

(3) 由于反应体系中只有离子液体和原料，反应过程简单，操作方便，不存在挥发性有机溶剂回收再利用和利用率低的问题。

(4) 由于反应过程中未使用任何挥发性有机溶剂，这使得分离过程得以简化，可以简单的以水洗涤反应混合物，由于离子液体溶于水而产物不溶于水，利用相分离技术很容易把产物和离子液体直接分开。

该结果是出乎意料之外的，因为该反应在离子液体存在下，有很高的选择性，副产物几乎没有。而且直接采用无任何外加催化剂的反应，方法简单，整个反应收率很高。

具体实施方式

以下的实施案例将对本发明进行更为全面的描述。

实施例 1

将去氢芳樟醇 (0.15mol) 和 [Bmim][HSO₄] (0.0015mol) 加入到 250ml 的三颈烧瓶中，三颈烧瓶置于油浴中，搅拌下加热至 100℃，同时开始滴加 2-乙氧基丙烯(0.375mol)，反应 24 个小时后，冷却加水搅拌混合，分离产物和液相。有机相蒸去低沸成分，即为产品，产品收率 90%，含量 97%。

实施例 2

将去氢芳樟醇 (0.15mol) 和 [Et₃NH][HSO₄] (0.0015mol) 加入到 250ml 的三颈烧瓶中，三颈烧瓶置于油浴中，搅拌下加热至 100℃，同时开始滴加 2-乙氧基丙烯(0.375mol)，反应 24 个小时后，冷却加水搅拌混合，分离产物和液相。有机相蒸去低沸成分，即为产品，产品收率 93%，含量 98%。

实施例 3-12

类似于实施例 1，分别用 [Emim][HSO₄]、[Hmim][HSO₄]、[Bmim][H₂PO₄]、[Me₃NH][HSO₄]、[Me₃NH][H₂PO₄] 作溶剂和催化剂，在不同条件下反应，结束后得如下结果 (表一)：

表一

实 施 例	不 饱 和 醇 (mol)	2- 烷 氧 基 烯 (mol)	离 子 液 体 (mol)	温 度 (°C)	时 间 (hr)	收 率 (%)	含 量 (%)
3	甲 基 丁 烯 醇(0.15)	2- 甲 氧 基 丙 烯(0.375)	[Emim][HSO ₄] (0.015)	80	24	90	98

4	甲基丁烯醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.375)	[Bmim][H ₂ PO ₄] (0.15)	100	24	75	88
5	去氢芳樟醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.30)	[Hmim][HSO ₄] (0.3)	150	5	78	91
6	去氢芳樟醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.45)	[Bmim][H ₂ PO ₄] (0.0015)	100	12	66	86
7	去氢芳樟醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.375)	[Me ₃ NH][HSO ₄] (0.15)	100	24	95	97
8	去氢芳樟醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.375)	[Me ₃ NH][H ₂ PO ₄] (0.15)	120	10	79	94
9	去氢芳樟醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.375)	[Me ₃ NH][HSO ₄] (0.0015)	100	24	92	98
10	去氢芳樟醇(0.15)	2-甲氧基丙烯(0.375)	[Me ₃ NH][HSO ₄] (0.015)	100	24	96	98
11	去氢橙花叔醇(0.15)	2-甲氧基丙烯(0.375)	[Emim][HSO ₄] (0.015)	80	24	94	97
12	去氢橙花叔醇(0.15)	2-乙氧基丙烯(0.375)	[Bmim][H ₂ PO ₄] (0.15)	100	24	69	89