

公告本

| | |
|------|-------------------------|
| 申請日期 | 90 9 28 |
| 案 號 | 90124118 |
| 類 別 | C07C 253/00, B01J 31/24 |

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明 書 584623

~~新 型~~

| | | |
|------------|---------------|---|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 氫氰化包含乙烯不飽和性有機化合物之方法 |
| | 英 文 | PROCESS FOR THE HYDROCYANATION OF ORGANIC COMPOUNDS COMPRISING ETHYLENIC UNSATURATION |
| 二、發明 人 | 姓 名 | 1.保羅 巴勒汀 PAOLO BURATTIN 2.艾利斯 查蒙德 ALEX CHAMARD 3.珍-查斯托福 蓋蘭德 JEAN-CHRISTOPHE GALLAND |
| | 國 籍 | 1.義大利 2.3.法國 |
| 三、申請人 | 住、居所 | 1.法國瑞德辛市阿法蘆路9號 2.法國柯霸斯市音葩斯肯特路10號 3.法國里昂市卡斯多隆路145號 |
| | 姓 名 (名稱) | 法商隆迪亞波利亞米德加工廠 RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES |
| | 國 籍 | 法國 |
| | 住、居所 (事務所) | 法國奧比伏勒爾市海魁路40號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 艾森 珍-皮瑞爾 ESSON JEAN-PIERRE |

(由本局填寫)

| |
|-----------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| I P C 分類： |

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 法國 2000年10月13日 0013152 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ， 寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

本發明係關於一種氫氰化包含乙烯不飽和性有機化合物，成爲包含至少一個腈類官能基之化合物的方法。

它更特別係關於諸如丁二烯之類的二烯類，或諸如烯腈，例如戊烯腈之類的有取代基烯類的氫氰化作用。

第1 599 761號法國專利案披露了一種藉由添加氫氰酸到具有至少一個乙烯雙鍵的有機化合物中，在一鎳觸媒和亞磷酸三芳酯的存在下，來製備腈類的方法，此反應可在一溶劑的存在或沒有溶劑的存在下進行。

先前技藝中使用於本方法的溶劑較偏好一烴類，諸如苯或二甲苯、或諸如以乙腈之類的腈類。

所採用之觸媒爲一有機鎳錯合物，包含諸如磷化氫、氫化砷、氫化銻、亞磷酸鹽、亞砷酸鹽或亞銻酸鹽之類的配位子。

該專利中還建議存在一種用來活化觸媒之促進劑，諸如一硼化合物或一金屬鹽類，通常爲一路易士酸。

FR-A-2 338 253號法國專利案提供了在一過渡金屬，特別是鎳、鈮或鐵之化合物，與一磺酸化磷化氫之水溶液的存在下，氫氰化具有至少一個乙烯不飽和鍵之化合物的執行方法。

披露於此一專利中的磺酸化磷化氫爲磺酸化三芳基磷化氫，且更特別是磺酸化三苯基磷化氫。

本方法特別是使丁二烯及戊烯腈之正確的氫氰化反應成爲可能，並藉由沉澱之類的簡單分離作用而使催化性溶液的簡易分離作用成爲可能，並儘可能接續防止包含做爲觸

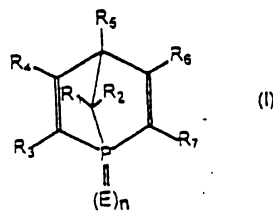
五、發明說明(2)

媒之用之金屬的流出物或廢液的排放。

然而，研究仍然持續進行中，以期能找出針對催化活性及針對穩定性兩者皆更加有效的新穎催化系統。

本發明的目的之一係在提供一新穎的配位子族群，它使得利用過渡金屬來獲取展現相對於已知系統而言，已有改善之活性的催化系統一事成為可能。

為此，本發明提供了一種藉由在一包含一過渡金屬與一有機磷配位子之催化系統的存在下與氰化氫反應，來氫氰化包含至少一個乙烯鍵之有機物的方法，其特徵在於該配位子為相當於下列化學通式的磷化氫：



其中：

E代表氧(O)或硫(S)；

n代表0或1；

R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ，它們可為相同或不同，代表了一個氫原子；一種選擇性有取代基，飽和或不飽和，包含1到40個碳原子的脂肪族烴類自由基，其碳氫鍵選擇性地被一雜原子所中斷；一種選擇性有取代基，單環或多環，飽和、不飽和或芳香族，碳環或雜環自由基；或者一種飽和或不飽和，其碳氫鍵選擇性地被一雜原子所中斷，且攜載一如

五、發明說明 (3)

上所定義之碳環或雜環自由基的脂肪族烴類自由基，該自由基選擇性地被取代；

或者 R_4 和 R_5 另與攜載它們的碳原子一起，形成一種選擇性有取代基，飽和或不飽和，較好是具有從5到7個碳原子的碳環單環；

R_2 代表一氫原子或 X 自由基；

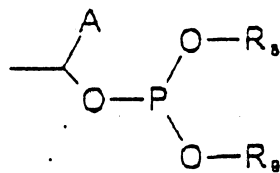
R_3 代表 X 自由基或 Y 自由基；

應瞭解到 R_2 和 R_3 取代基中的一個且只有一個代表了 X 自由基；

X 係選自於一種單環或雙環，具有從2到20個碳原子的芳香族碳環或雜環自由基；一種1-烯基自由基，在碳氫鍵中選擇性地展現一個或多個額外不飽和度，且具有從2到12個碳原子；一種1-炔基自由基，在碳氫鍵中選擇性地展現一個或多個額外不飽和度，且具有從2到12個碳原子；或一-CN、[(C_1 - C_{12})烷基]羰基、[(C_3 - C_{18})芳基]羰基、[(C_1 - C_{12})烷氧基]羰基、[(C_6 - C_{18})芳氧基]羰基、胺甲醯基、[(C_1 - C_{12})烷基]胺甲醯基、[二(C_1 - C_{12})烷基]胺甲醯基自由基；且

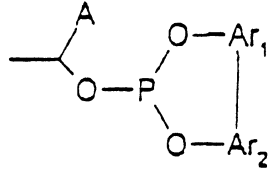
Y 取 R_1 之定義中的任何一項；

R_7 具備 R_1 、 R_4 、 R_5 和 R_6 之定義，或代表一種包含一羰基官能基團的烴類自由基，或者一種具有下列化學式的自由基：



五、發明說明(4)

或

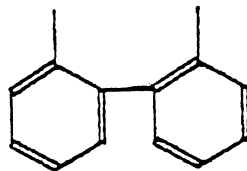


其中，

A 代表一氫原子；(C₁-C₁₀) 烷基；或(C₆-C₁₀) 芳基或(C₆-C₁₀) 芳基(C₁-C₁₀) 烷基，其中該芳基部份選擇性地被一個或多個選自於(C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、三氟甲基、鹵素、二(C₁-C₆) 烷基胺基、(C₁-C₆) 烷氧基羰基、胺甲醯基、(C₁-C₆) 烷基胺基羰基及二(C₁-C₆) 烷基胺基羰基的自由基所取代；

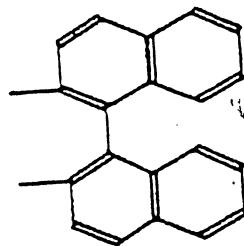
-Ar₁-Ar₂- 代表：

- 不是化學式如下之二價自由基：



其中每一個苯基核都選擇性地被一個或多個如下所定義之 Z 基團所取代；

- 就是化學式如下之二價自由基：



五、發明說明(5)

其中每一個苯基核都選擇性地被一個或多個如下所定義之Z基團所取代；

Z代表(C₁-C₆)烷基、(C₁-C₆)烷氧基、三氟甲基、鹵素、(C₁-C₆)烷氧基羰基、二(C₁-C₆)烷基胺基、(C₁-C₆)烷基胺基羰基或二(C₁-C₆)烷基胺基羰基；

R₈和R₉，它們可為相同或不同，代表了一種有取代基或無取代基的芳基自由基。

此一磷化氫化合物族群係披露於第2 785 610號及第2 785 611號法國專利申請案，這些化合物之製造方法的實例亦披露於上述文件中。

在上述化合物中，相當於化學式(I)的化合物，其中：

R₁、R₂、R₄、R₅和R₆分別代表一氫原子或另一T自由基，選自於：

- 一種具有從1到12個碳原子的飽和或不飽和脂肪族烴類自由基，其碳氫鍵選擇性地被一選自於氧、氮和硫的雜原子所中斷；
- 一種飽和或環中包含1個或2個不飽和度，且具有從3到8個碳原子的單環碳環自由基；
- 一種飽和或不飽和雙環碳環自由基，由兩個相互凝集之單一環所組成，每一單一環均選擇性地包含1到2個不飽和度並呈現從3到8個碳原子；
- 一種單或雙環(C₆-C₁₀)芳香族碳環自由基；
- 一種飽和、不飽和或芳香族5-到6-員單環雜環自由基，包含1到3個分別選自於氮、氧和硫的雜原子；

五、發明說明(6)

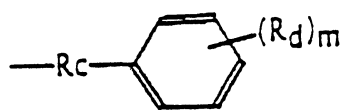
- 一種飽和、不飽和或芳香族雙環雜環自由基，由兩個相互凝集的5-到6-員單一環所組成，每個單一環包含1到3個分別選自於氮、氧和硫的雜原子；以及
- 一種具有從1到12個碳原子的飽和或不飽和脂肪族烴類自由基，其碳氫鏈攜載一如上所定義之碳環或雜環單一環自由基，

該T自由基係以選擇性有取代基者為尤佳。

較好是，X選自於—(C₂-C₆)烯基基團、—(C₂-C₆)炔基基團、苯基、萘基、噻噁基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、噻唑基、噁唑基、吡啶基、吡嗪基、噻吩基、異噻唑基、異噁唑基、苯基呋喃基、苯基噻噁基、吡啶基、異吡啶基、吡嗪基、吡唑基、嘌呤基、喹酮基、異喹酮基、苯基噁唑基、苯基噻唑基及蝶翅色質基。

在後者中，化合物們以包含一種被(C₁-C₆)烷基、(C₂-C₆)烯基、(C₁-C₆)烷氧基或(C₂-C₆)醯基選擇性取代的T自由基；一種選自於：—R_a-COOR_b、—R_a-NO₂、—R_a-CN、二(C₁-C₆)烷基胺基、二(C₁-C₆)烷基胺基(C₁-C₆)烷基、—R_a-CO-N(R_b)₂、—R_a-hal、—R_aCF₃及—O-CF₃(其中R_a代表一鍵或(C₁-C₆)烷基，R_b，它們可為相同或不同，代表一氫原子或(C₁-C₆)烷基，而hal代表鹵素)；

或替代性地被下列自由基取代：



五、發明說明(7)

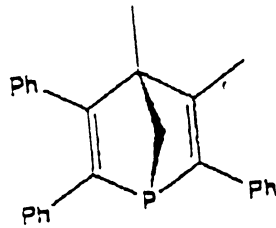
此處 R_d 係選自於 (C_1-C_6) 烷基、 (C_2-C_6) 烯基、 (C_1-C_6) 烷氧基、 (C_2-C_6) 醯基、 $-R_a-COOR_b$ 、 $-R_a-NO_2$ 、 $-R_a-CN$ 、二 (C_1-C_6) 烷基胺基、二 (C_1-C_6) 烷基胺基 (C_1-C_6) 烷基、 $-R_a-CO-N(R_b)_2$ 、 $-R_a-hal$ 、 $-R_a-CF_3$ 及 $-O-CF_3$ (其中 R_a 、 R_b 及 hal 如上文所定義)；

m 代表一介於 0 和 5 之間的整數；

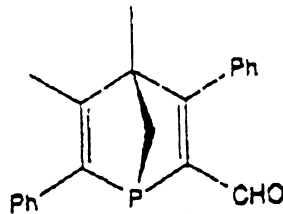
R_c 代表一鍵、 (C_1-C_6) 烷撐、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NR_b-$ 、 $-CO-NR_b-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NR_b-CO-$ ， R_b 如上文所定義，為尤佳。

做為本發明之較佳化合物，下列化學式 (II) 或 (III) 之化合物值得一提：

化學式 (II)：



化學式 (III)：



過渡金屬化合物，尤以鎳、鈮和鐵化合物為佳，被用來

五、發明說明(8)

做爲過渡金屬。

上述化合物中最佳者爲鎳化合物。

做爲非限定實例，下述者值得一提：

- 其中鎳處在零氧化態之化合物，諸如四氰錯鎳鉀 $K_4[Ni(CN)_4]$ 、雙丙烯腈鎳(0)、雙(1,5-環辛二烯)鎳以及包含來自於Va族之配位子的衍生物，諸如四kis(三苯基磷化氫)鎳(0)，

- 鎳化合物，諸如羧酸鹽類(尤其是醋酸鹽)、碳酸鹽、重碳酸鹽、硼酸鹽、溴酸鹽、氯化物、檸檬酸鹽、硫氰酸鹽、氰化物、甲酸鹽(或蟻酸鹽)、氫氧化物、氫亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、磷酸鹽及其衍生物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、芳基磺酸鹽和烷基磺酸鹽。

當所使用之鎳化合物相當於鎳之大於0的氧化態時，則將一供鎳使用之還原劑添加到反應介質中，該還原劑較好是在反應條件下與鎳進行反應，此種還原劑可爲有機或無機，做爲非限定實例，值得一提的是 $NaBH_4$ 、鋅粉末、鎂、 KBH_4 和氫化硼。

當所使用之鎳化合物相當於鎳之0氧化態時，那些上述形態的還原劑均可被添加，但此種添加並非必要的。

當使用鐵化合物時，相同之還原劑亦適用。

在鈹的情形中，還原劑可額外爲反應介質(磷化氫、溶劑、烯)之成份。

包含至少一個乙烯雙鍵之特別受本方法所採用的有機化合物爲二烯類，諸如二丁烯、異戊二烯、1,5-己二烯或

五、發明說明(9)

1,5-環辛二烯；包含乙烯不飽和度的脂肪腈，特別是線性戊烯腈，諸如3-戊烯腈或4-戊烯腈；單烯烴類，諸如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基萘、環己烯或甲基環己烯、以及數個這些化合物的混合物。

戊烯腈特別可包含些許量，通常係少量的其他化合物，諸如2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、戊腈、脂腈、2-甲基戊二腈、2-乙基丁二腈或丁二烯，源自於，例如，丁二烯氫氰化為不飽和腈類之先前反應。

這是因為，在丁二烯氫氰化反應的過程中，沒有大量的2-甲基-3-丁烯腈和2-甲基-2-丁烯腈隨線性戊烯腈而產生。

根據本發明方法之用於氫氰化反應的催化系統，可在其導入到反應區域之前被製備，例如藉由添加到化學式(I)之磷化氫中，單獨或溶解於一適量之選定過渡金屬化合物的溶劑並選擇性地溶於一還原劑的溶劑中，還可以在添加欲行氫氰化反應的化合物之前或之後，藉由簡單添加磷化氫和過渡金屬到氫氰化反應介質中的方式，而「就其原位」地製備該催化系統。

選擇鎳或其他過渡金屬化合物的用量，俾獲得一濃度，如每莫耳欲行氫氰化反應或同質異構化反應之有機化合物中，過渡金屬的莫耳數介於 10^{-4} 和1之間，且較好是介於0.005和0.5莫耳的鎳或其他所使用的過渡金屬之間。

選擇化學式(I)之磷化氫的用量，以使得此種化合物的莫耳數相對於1莫耳的過渡金屬係從0.5到500，且較好是從2到100。

五、發明說明 (10)

儘管該反應通常係在沒有溶劑的狀況下進行，惟添加一惰性有機溶劑仍是有好處的。

做為此種溶劑之實例，脂肪族或環脂肪族烴類是值得一提的。

氫氰化反應通常係在 -10°C 到 200°C ，且較好是 30°C 到 120°C 的溫度下進行。

本發明之方法可連續或批次進行。

所採用之氰化氫可由金屬氫化物，特別是氰化鈉，或者是諸如丙酮氰氫醇之類的氫醇來進行製備。

氰化氫以氣態或液態形式被導入到反應器中，也可以事先將其溶解於一有機溶劑中。

在批次進行的狀況下，於實作中可將一包含所有成分或一部份各種不同成分，諸如磷化氫、過渡金屬化合物、可能之還原劑及可能之溶劑的溶液，或者是將該成分們分別，填充到一事先用一惰性氣體(諸如氮氣或氫氣)噴淨的反應器中。一般而言，反應器隨後被加熱到選定溫度且隨後再導入欲行氫氰化反應之化合物，然後再導入氰化氫本身，較好是連續且不變地。

當反應(其進度可藉由分析抽取樣品來進行偵測)完成時，於冷卻後將反應混合物撤出並利用，舉例而言，蒸餾，來隔離反應產物。

根據本發明之用於包含乙烯不飽和度之化合物的氫氰化反應之方法的改良，係特別與該包含乙烯不飽和度之腈類化合物，藉由與氰化氫反應所進行的氫氰化反應有關，且

五、發明說明 (¹¹)

存在於根據本發明之催化系統與一包含至少一種路易士酸之共同觸媒的共同使用中。

可被用於此種改良中之包含乙烯不飽和度的化合物，通常是那些在鹼性方法中被提及者，然而，將其應用在轉化成包含乙烯不飽和度的脂肪腈類之二腈類，特別是線性戊烯腈，諸如3-戊烯腈、4-戊烯腈及其混合物的氫氰化反應中，是特別有利的。

這些戊烯腈可包含些許量，通常係少量的其他化合物，諸如2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、戊腈、脂腈、2-甲基戊二腈、2-乙基丁二腈或丁二烯，源自於丁二烯之氫氰化反應和/或2-甲基-3-丁烯腈之同質異構化為戊烯腈的先前反應。

做為共同觸媒的路易士酸使其可能改良所得二腈類的線性度，亦即線性二腈相對於所生成之所有二腈類的百分率，和/或增加觸媒的活性及壽命，特別是在包含乙烯不飽和度之脂肪腈類的氫氰化反應的情況下。

「路易士酸」一詞在本文中據瞭解，根據一般定義，係指接受質子對之化合物。

尤其是可以採用由G.A. Olah所編纂之著作，「Friedel-技藝及相關反應」第一冊頁191至197(1963年出版)中所提及的路易士酸。

可被用來在本方法中做為共同觸媒的路易士酸，係選自於來自週期表之Ib、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIb、VIIb及VIII族之元素的化合物，這些化合物一般為鹽

五、發明說明 (12)

類，尤其是諸如氯化物或溴化物之類的鹵化物、硫酸鹽、磺酸鹽、鹵化磺酸鹽、過鹵化烷基磺酸鹽，尤其是氯化烷基磺酸鹽或過氯化烷基磺酸鹽、羧酸鹽及磷酸鹽。

做為此種路易斯酸的非限定實例，氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅、氯化錳、溴化錳、氯化鎘、溴化鎘、氯化亞錫、溴化亞錫、硫酸亞錫、酒石酸亞錫、三氟甲基磺酸鈉；諸如鏷、銻、鐳、釷、鈾、鈿、鈾、鈿、鎳、鎳、鈦、鈦、鎳及鎳之類的稀土元素的氯化物和溴化物；氯化鈷、氯化亞鐵或氯化鈮等，均值得一提。

當然，也可以採用路易斯酸之混合物。

在路易斯酸中，又特別偏好氯化鋅、溴化鋅、氯化亞錫、溴化亞錫及氯化鋅/氯化亞錫混合物。

所採用之路易斯酸共同觸媒通常表現出每莫耳過渡金屬化合物，更特別是鎳化合物中，有0.01到50莫耳，且較好是每莫耳中有從1到10莫耳。

如同本發明之鹼性方法的進行，用於在路易斯酸存在下之氫氰化反應的催化性溶液，可在其導入到反應區域之前，例如藉由添加適量之選定過渡金屬化合物、適量之路易斯酸以及選擇性地添加適量之還原劑，到化學式(I)之磷化氫的反應介質中的方式來進行製備；也可以藉由簡單混合這些各種不同成分的方式，而「就其原位」地製備該催化性溶液。

還可以，在本發明之氫氰化反應方法的條件下，且特別是利用在上述包含至少一種化學式(I)之磷化氫與至少一種

五、發明說明 (13)

過渡金屬化合物之觸媒的存在下，進行氫氰化反應的方式，在沒有氰化氫的存在下，來進行2-甲基-3-丁烯腈轉變為戊烯腈，且更通常是具側鏈不飽和腈類轉變為線性不飽和腈類的同質異構化反應。

根據本發明進行同質異構化反應的2-甲基-3-丁烯腈，可單獨被採用或與其他化合物混成一混合物來使用。

因此，2-甲基-3-丁烯腈可做為一與2-甲基-2-丁烯腈、4-戊烯腈、3-戊烯腈、2-戊烯腈、丁二烯、脂腈、2-甲基戊二腈、2-乙基丁二腈或戊腈的混合物而被使用。

處理源自於在至少一種化學式(I)之磷化氫與至少一種過渡金屬化合物，更好是一種如上文所定義之0氧化態鎳化合物的存在下，利用氰化氫所進行之丁二烯之氫氰化反應的反應混合物尤為有利。

就此較佳之替代形式的觀點而言，已存在供丁二烯之氫氰化反應之用的催化系統，它足以令任何氰化氫的導入停止，而讓同質異構化反應發生。

在此種替代形式中，如果適當的話，也可以使用惰性氣體，諸如氮氣或氫氣，舉例來說，對反應器進行稍許沖洗，以驅出可能仍然存在的氫氰酸。

同質異構化反應一般係在 -10°C 到 200°C ，且較好是是 60°C 到 120°C 的溫度下進行。

在立即接續丁二烯之氫氰化反應之同質異構化反應的較佳個案中，在氫氰化反應所進行的溫度下執行同質異構化反應是有利的。

五、發明說明 (14)

如同用於包含乙烯不飽和度之化合物的氫氰化反應法，用於同質異構化反應的催化系統，可在其導入到反應區域之前，例如藉由添加適量之選定過渡金屬化合物以及選擇性地添加適量之還原劑，到化學式(I)之磷化氫的反應介質中的方式來進行製備；也可以藉由簡單混合這些各種不同成分的方式，而「就其原位」地製備該催化系統。過渡金屬化合物且特別是鎳化合物的用量及化學式(I)之磷化氫的量均與用於氫氰化反應者相同。

儘管同質異構化反應一般係在無溶劑之狀況下進行，但添加一後續萃取所用的惰性有機溶劑會是有利的，這尤以當此一溶劑在已被用來製備進行同質異構化反應之介質的丁二烯的氫氰化反應中被採用時的個案中為然，此種溶劑可從上文所提及之用於氫氰化反應中的那些來選取。

然而，利用諸如丁二烯之類的烯烴類之氫氰化反應所進行的腈類化合物製備，可藉由使用根據本發明之上述供不飽和腈類之形成階段與同質異構化階段用的催化系統來進行，利用一根據本發明之催化系統或其他已知之用於本反應的催化系統，來進行不飽和腈類轉變為二腈類的氫氰化反應是可行的。

類似地，烯烴類轉變為不飽和腈類的氫氰化反應以及後者之同質異構化反應，可利用不同於本發明之催化系統來進行，而不飽和腈類轉變為二腈類的氫氰化反應階段則利用一根據本發明的催化系統來進行。

證諸下文利用簡述與舉例說明所給定之實例，本發明將

五、發明說明 (16)

EG：乙二醇

DC(V)：被氫氰化或同質異構化之化合物V的轉化程度，等於化合物V之填料莫耳數與反應終止時存在之莫耳數的差，相對於填料莫耳數的比例

TY(U)：生成化合物U的真實產率 = 所生成之U的莫耳數 / U的最大莫耳數，相對於化合物V之填料莫耳數所計算而得

YD(U)：化合物U之選擇率 = TY(U)/DC(V)

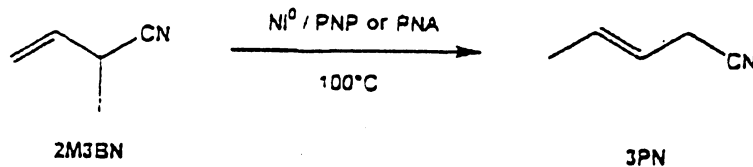
L：線性度 = YD(ADN)/[YD(ADN) + YD(MGN) + YD(ESN)]

GC：氣體色層分析

mol：莫耳

mmol：毫莫耳

實例1及2：2M3BN轉變為3PN的同質異構化反應



程序：

將20毫克(0.073毫莫耳，M = 275克/莫耳，1.0當量)的Ni(cod)₂和5.0當量的PNP或PNA配位子，裝填到一裝置有攪拌器並置於一氫氣大氣下的反應器中，添加大約1毫升(810毫克，d = 0.81，M = 81.12克/莫耳)的脫氣2M3BN，在一密閉系統中攪拌混合物並維持在一100°C的溫度下持續1

五、發明說明 (17)

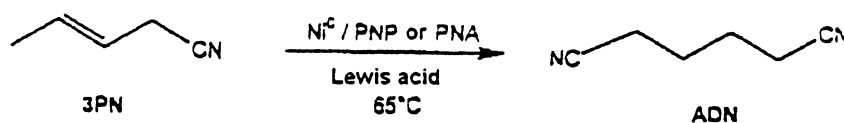
小時，將反應介質冷卻到室溫(大約20°C)，利用GC(氣體色層分析)所進行之分析來測定反應介質之各種不同成分的濃度。

由這些分析所得及計算之結果整理於下表I中：

| 實例 | 配位子 | 莫耳平衡 | DC (2M3BN) | YD (3 + 4PN) | YD (2M2BN) |
|----|-----|------|---------------|-----------------|---------------|
| 1 | PNP | 97% | 87% | 89% | 6% |
| 2 | PNA | 97% | 48% | 84% | 8% |

表 I

實例 3 到 5：3PN 轉變為 ADN 的氫氰化反應



程序：

在室溫下將配位子 L(5 當量)、3PN(30 當量)、Ni(cod)₂(1 當量)、氯化鋅(1 當量)，已脫氣之共同溶劑或共同溶劑們和丙酮氰氫醇(30 當量)，連續導入一維持在氫氣中的 Schlenk 管中，伴隨著攪拌(600 轉/分鐘)將混合物溫度升高到 65°C 持續 2 小時，然後再冷卻回室溫，導入 3 毫升的丙酮以中和殘留之氫氰酸。利用氣體色層分析來測定各種不同成分的濃度，以求計各種不同的轉化度和選擇度。

由這些分析所得及計算之結果整理於下表 II 中：

五、發明說明 (19)

層分析來測定各種不同成分的濃度，以求計各種不同的轉化度和選擇度。

由這些分析所得及計算之結果整理於下表III中：

| 實例 | DC(3PN) | YD(一腈類) | YD(二腈類) | 線性度(ADN) |
|----|---------|---------|---------|----------|
| 6 | 35% | 91.8% | 12.4% | 69% |

表III

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 氫氰化包含乙烯不飽和性有機化合物之方法)

本發明係關於一種氫氰化包含乙烯不飽和性有機化合物，成為包含至少一個腈類官能基之化合物的方法。

它更特別係關於一種在一包含一過渡金屬與一有機磷配位子之催化系統的存在下，藉由與氰化氫之反應，來氫氰化包含至少一個乙烯鍵之有機化合物的方法。該有機磷配位子為一種包含一單磷降冰片二烯(monophosphanorbornadiene結構的化合物；它特別係關於氫氰化丁二烯成為脂肪腈。

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS FOR THE HYDROCYANATION OF ORGANIC COMPOUNDS COMPRISING ETHYLENIC UNSATURATION)

The present invention relates to a process for the hydrocyanation of organic compounds comprising ethylenic unsaturation to compounds comprising at least one nitrile functional group.

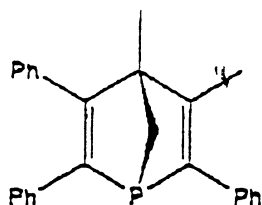
It relates more particularly to a process for the hydrocyanation of organic compounds comprising at least one ethylenic bond by reaction with hydrogen cyanide in the presence of a catalytic system comprising a transition metal and an organophosphorus ligand. The organophosphorus ligand is a compound comprising a monophosphanorbornadiene structure. It relates in particular to the hydrocyanation of butadiene to adiponitrile.

五、發明說明 (15)

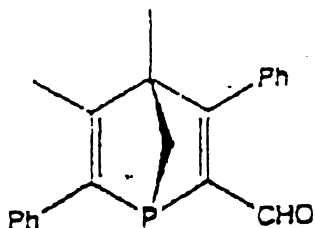
變得更為清楚。

在這些實例中，縮寫之意義給定如下：

PNP：



PNA：



cod：1,5-環辛二烯

2M3BN：2-甲基-3-丁烯腈

2M2BN：2-甲基-2-丁烯腈

3PN：3-戊烯腈

4PN：4-戊烯腈

ADN：脂腈

MGN：亞甲基戊二腈

ESN：乙基丁二腈

DN：二腈類 = ADN + MGN + ESN

AC：丙酮氰氫醇

EtPh：乙基苯

五、發明說明 (18)

| 實例 | 填料(毫莫耳) | | | | | | 結果 | | |
|----|--------------|------|--------------------------|------|------|------------------------|-------------|------------|------------|
| | 配位子 L | 3PN | Ni (cod) ₂ | 氯化鋅 | AC | 溶劑 (體積%) | DC (3PN) | YD (DN) | L (ADN) |
| 3 | PNP (2.5) | 15 | 0.44 | 0.5 | 15 | EtPh (10) | 13% | 53% | 75% |
| 4 | PNA (2.5) | 15.6 | 0.43 | 0.5 | 15.3 | | 63% | 82% | 70% |
| 5 | PNA (0.4) | 2.1 | 0.08 | 0.08 | 2.4 | EG(26) EtPh (11) | 73.2% | 65.4% | 74.4% |

表 II

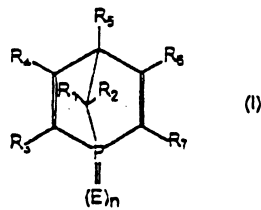
實例 6：3PN 轉變為 ADN 的氫氰化反應

程序：

在氫氣下將 0.506 克 (6.25 毫莫耳，M = 81 克 / 莫耳) 的 3PN、340 毫克 (0.93 毫莫耳，M = 366 克 / 莫耳) 的 PNP、1.96 克的已脫氣甲苯、56.5 毫克 (0.21 毫莫耳，M = 275 克 / 莫耳) 的 Ni(cod)₂ 和 50.1 毫克 (0.21 毫莫耳，M = 242 克 / 莫耳) 的 BPh₃ 裝填到一裝置有隔膜的 20 毫升 Schott 管中，伴隨著攪拌將混合物溫度升高到 65°C，並利用一注射驅動器，以一 0.19 毫升 / 小時的流速，經由隔膜注入 531 毫克 (6.24 毫莫耳，M = 85 克 / 莫耳) 的丙酮氰氫醇。在反應 3 小時後，將混合物冷卻回室溫並加以中和以除去殘留的氫氰酸。利用氣體色

六、申請專利範圍

1. 一種藉由在包含過渡金屬與有機磷配位子之催化系統的存在下與氰化氫反應來氫氰化包含至少一個乙烯鍵之有機化合物的方法，其特徵在於該配位子為相當於下列化學通式的磷化氫：



其中：

E 代表氧(O)或硫(S)；

n 代表 0 或 1；

R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_6 ，它們可為相同或不同，代表了一個氫原子；一種選擇性有取代基，飽和或不飽和，包含 1 到 40 個碳原子的脂肪族烴類自由基，其碳氫鍵選擇性地被一雜原子所中斷；一種選擇性有取代基，單環或多環，飽和、不飽和或芳香族，碳環或雜環自由基；或者一種飽和或不飽和，其碳氫鍵選擇性地被一雜原子所中斷，且攜載一如上所定義之碳環或雜環自由基的脂肪族烴類自由基，該自由基選擇性地被取代；

或者 R_4 和 R_5 另與攜載它們的碳原子一起，形成一種選擇性有取代基，飽和或不飽和，較好是具有從 5 到 7 個碳原子的碳環單環；

R_2 代表一氫原子或 X 自由基；

R_3 代表 X 自由基或 Y 自由基；

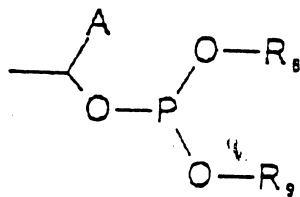
六、申請專利範圍

應瞭解到 R_2 和 R_3 取代基中的一個且只有一個代表了 X 自由基；

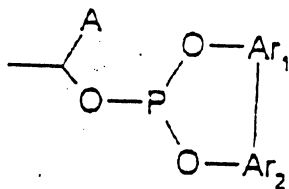
X 係選自於一種單環或雙環，具有從 2 到 20 個碳原子的芳香族碳環或雜環自由基；一種 1-烯基自由基，在碳氫鏈中選擇性地展現一個或多個額外不飽和度，且具有從 2 到 12 個碳原子；一種 1-炔基自由基，在碳氫鏈中選擇性地展現一個或多個額外不飽和度，且具有從 2 到 12 個碳原子；或 $-CN$ 、 $[(C_1-C_{12})\text{烷基}]$ 羰基、 $[(C_3-C_{18})\text{芳基}]$ 羰基、 $[(C_1-C_{12})\text{烷氧基}]$ 羰基、 $[(C_6-C_{18})\text{芳氧基}]$ 羰基、胺甲鹽基、 $[(C_1-C_{12})\text{烷基}]$ 胺甲鹽基、 $[\text{二}(C_1-C_{12})\text{烷基}]$ 胺甲鹽基自由基；且

除氫原子外，Y 取 R_1 之定義中的任何一項；

R_7 具備 R_1 、 R_4 、 R_5 和 R_6 之定義，或代表一種包含一羰基官能基團的烴類自由基，或者一種具有下列化學式的自由基：



或



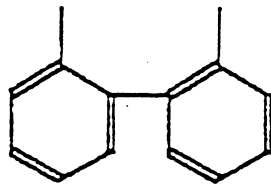
六、申請專利範圍

其中，

A 代表一氫原子；(C₁-C₁₀) 烷基；或 (C₆-C₁₀) 芳基或 (C₆-C₁₀) 芳基 (C₁-C₁₀) 烷基，其中該芳基部份選擇性地被一個或多個選自於 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、三氟甲基、鹵素、二 (C₁-C₆) 烷基胺基、(C₁-C₆) 烷氧基羰基、胺甲鹽基、(C₁-C₆) 烷基胺基羰基及二 (C₁-C₆) 烷基胺基羰基的自由基所取代；

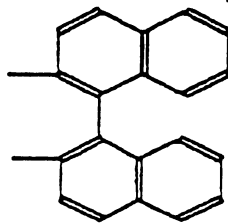
-Ar₁-Ar₂- 代表：

- 化學式如下之二價自由基：



其中每一個苯基核都選擇性地被一個或多個如下所定義之 Z 基團所取代；

- 或是化學式如下之二價自由基：



其中每一個苯基核都選擇性地被一個或多個如下所定義之 Z 基團所取代；

Z 代表 (C₁-C₆) 烷基、(C₁-C₆) 烷氧基、三氟甲基、鹵素

六、申請專利範圍

、(C₁-C₆)烷氧基羰基、二(C₁-C₆)烷基胺基、(C₁-C₆)烷基胺基羰基或二(C₁-C₆)烷基胺基羰基；

R₈和R₉，它們可為相同或不同，代表了一種有取代基或無取代基的芳基自由基。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該磷化氫化合物為那些相當於化學式(I)者，其中R₁、R₂、R₄、R₅和R₆分別代表一氫原子或另一T自由基，選自於：

- 一種具有從1到12個碳原子的飽和或不飽和脂肪族烴類自由基，其碳氫鏈選擇性地被一選自於氧、氮和硫的雜原子所中斷；
- 一種飽和或環中包含1個或2個不飽和度，且具有從3到8個碳原子的單環碳環自由基；
- 一種飽和或不飽和雙環碳環自由基，由兩個相互凝集之單一環所組成，每一單一環均選擇性地包含1到2個不飽和度並呈現從3到8個碳原子；
- 一種單或雙環(C₆-C₁₀)芳香族碳環自由基；
- 一種飽和、不飽和或芳香族5-到6-員單環雜環自由基，包含1到3個分別選自於氮、氧和硫的雜原子；
- 一種飽和、不飽和或芳香族雙環雜環自由基，由兩個相互凝集的5-到6-員單一環所組成，每個單一環包含1到3個分別選自於氮、氧和硫的雜原子；以及
- 一種具有從1到12個碳原子的飽和或不飽和脂肪族烴類自由基，其碳氫鏈攜載一如上所定義之碳環或雜環單環自由基，

六、申請專利範圍

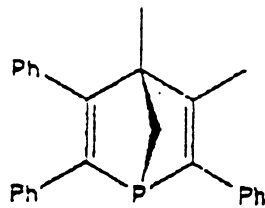
、 R_b 及hal如上文所定義)；

m 代表一介於0和5之間的整數；

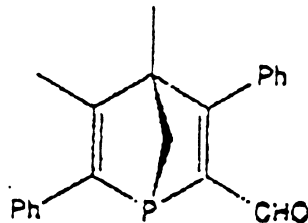
R_c 代表一鍵、 (C_1-C_6) 烷 ix 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NR_b-$ 、 $-CO-NR_b-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NR_b-CO-$ ， R_b 如上文所定義。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該磷化氫化合物不是相當於下列化學式II，就是相當於下列化學式III：

化學式(II)：



化學式(III)：



6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該過渡金屬化合物係選自於鎳、鈹和鐵化合物。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其特徵在於較佳之過渡金屬化合物係那些鎳的化合物以及選自於：

其中鎳處在零氧化態之化合物，諸如四氰錯鎳鉀

六、申請專利範圍

$K_4[Ni(CN)_4]$ 、雙丙烯腈鎳(0)、雙(1,5-環辛二烯)鎳以及包含來自於Va族之配位子的衍生物，諸如四kis(三苯基磷化氫)鎳(0)；

鎳化合物，諸如羧酸鹽類、碳酸鹽、重碳酸鹽、硼酸鹽、溴酸鹽、氯化物、檸檬酸鹽、硫氰酸鹽、氰化物、甲酸鹽(或蟻酸鹽)、氫氧化物、氫亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、磷酸鹽及其衍生物、碘化物、硝酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、芳基磺酸鹽和烷基磺酸鹽。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該包含至少一個乙烯雙鍵的有機化合物係選自於二烯類，諸如二丁烯、異戊二烯、1,5-己二烯或1,5-環辛二烯；包含乙烯不飽和度的脂肪腈，特別是線性戊烯腈，諸如3-戊烯腈或4-戊烯腈；單烯烴類，諸如苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基萘、環己烯或甲基環己烯、以及數個這些化合物的混合物。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該鎳化合物或其他過渡金屬化合物用量的選擇，係為使每莫耳欲行氫氰化反應或同質異構化反應之有機化合物中，鎳或其他所使用之過渡金屬的莫耳數介於 10^{-4} 和1莫耳之間，且其中化學式(I)之磷化氫用量的選擇，係為使此種化合物的莫耳數相對於1莫耳的過渡金屬係從0.5到500。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於該氫氰化反應係在 $-10^{\circ}C$ 到 $200^{\circ}C$ 的溫度下進行。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，用於利用與氰化氫反

六、申請專利範圍

應而將包含乙烯不飽和度之腈類化合物轉變為二腈類的氫氰化反應中，其特徵在於該反應係在一包含至少一種過渡金屬化合物、至少一種化學式(I)之磷化氫、以及一種包含至少一路易士酸之共同觸媒之催化系統的存在下進行。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於該包含乙烯不飽和度的腈類化合物，係選自於包含線性戊烯腈類，諸如3-戊烯腈、4-戊烯腈及其混合物等包含乙烯不飽和度的脂肪腈類。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其特徵在於該線性戊烯腈包含些許量，通常係少量的其他化合物，諸如2-甲基-3-丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、戊腈、脂腈、2-甲基戊二腈、2-乙基丁二腈或丁二烯。
14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於該用來做為共同觸媒的路易士酸，係選自於來自週期表之Ib、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIb、VIIb及VIII族之元素的化合物。
15. 根據申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於該路易士酸係選自於選自鹵化物、硫酸鹽、磺酸鹽、鹵化烷基磺酸鹽、過鹵化烷基磺酸鹽、羧酸鹽及磷酸鹽之物群的鹽類。
16. 根據申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於該路易士酸係選自於氯化鋅、溴化鋅、碘化鋅、氯化錳、溴化錳、氯化鎘、溴化鎘、氯化亞錫、溴化亞錫、硫酸亞錫、

六、申請專利範圍

酒石酸亞錫、三氟甲基磺酸銣；諸如釧、鈾、鐳、釷、鈾、鈾、釷、鈾、鈾及鐳之類的稀土元素的氯化物和溴化物；氯化鈷、氯化亞鐵、氯化鈦及其混合物。

17. 根據申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於所採用之路易士酸濃度相當於每莫耳過渡金屬化合物有從0.01到50莫耳的酸。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於源自於丁二烯之氫氰化反應之反應混合物中的2-甲基-3-丁烯腈轉變為戊烯腈的同質異構化反應，係在沒有氰化氫的存在下進行，該同質異構化反應係在包含至少一種化學式(I)之磷化氫以及至少一種過渡金屬化合物之觸媒的存在下進行。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其特徵在於該進行同質異構化反應的2-甲基-3-丁烯腈，係單獨被採用或以與2-甲基-2-丁烯腈、4-戊烯腈、3-戊烯腈、2-戊烯腈、丁二烯、脂腈、2-甲基戊二腈、2-乙基丁二腈或戊腈的混合物形式而被使用。
20. 根據申請專利範圍第18項之方法，其特徵在於該同質異構化反應係在 -10°C 到 200°C 的溫度下進行。
21. 根據申請專利範圍第18項之方法，其特徵在於2-甲基-3-丁烯腈轉變為戊烯腈的同質異構化反應，係在至少一種過渡金屬化合物、至少一種化學式(I)之磷化氫以及包含至少一種路易士酸之共同觸媒的存在下進行。