

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 43/15

C07C 41/03



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00131644.3

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1222496C

[22] 申请日 2000.9.30 [21] 申请号 00131644.3

[30] 优先权

[32] 1999.9.30 [33] DE [31] 19946816.8

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 C·维格纳 J·保斯特

H·埃恩斯特

审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 1,1,4,4 - 四甲氧基 - 2 - 丁烯的制备

[57] 摘要

在酸的存在下,通过使 2,5 - 二甲氧基二氢呋喃与甲醇反应来制备 1,1,4,4 - 四甲氧基 - 2 - 丁烯的方法,其中包括在具有酸性中心的固体催化剂的存在下实施所述反应。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种通过在酸的存在下使 2,5-二甲氧基二氢呋喃与甲醇反应来制备 1,1,4,4-四甲氧基-2-丁烯的方法, 它包括在酸性有机离子交换剂的存在下和在没有其中 R 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 或 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 的式 $\text{HC}(\text{OR})_3$ 的原甲酸三烷基酯的存在下实施所述反应。

2. 权利要求 1 的方法, 其中使用具有磺酸基的离子交换剂。

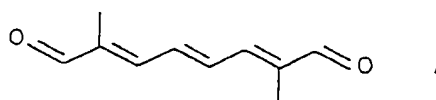
3. 权利要求 1 的方法, 其中在 -10°C 到 100°C 下, 使所述 2,5-二甲氧基二氢呋喃与 2 到 40 倍摩尔量的甲醇连续反应。

10 4. 权利要求 3 的方法, 其中所述反应进行到小于理论值的 80% 的部分转化率, 在随后的蒸馏中除去过量的甲醇和生成的水, 而未转化的二甲氧基二氢呋喃返回所述反应。

1,1,4,4-四甲氧基-2-丁烯的制备

5 本发明涉及在具有酸性中心的固体催化剂的存在下通过使 2,5-二甲氧基二氢呋喃与甲醇反应来制备四甲氧基丁烯的改进方法。

四甲氧基丁烯是用于制备下式 C_{10} -二醛的一种重要中间体,



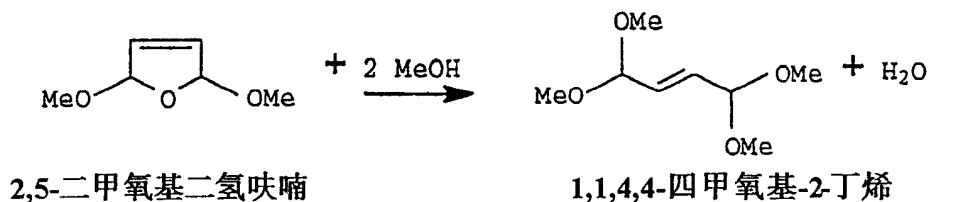
10 C_{10} -二醛本身为合成类胡萝卜素如 β -胡萝卜素、虾青素和番茄红素的关键结构单元。

 根据如 C.M. Cox, D.A. Whiting, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1991, 1907-1911, V.M. Likhoshesterov, Russ. J. Org. Chem. 1983, 19, 1176-1178 和 S. M. Makin, N. I. Telefina, Zh. Obshch. Khim. 1962, 32, 1104-1109 和美国专利第 2768976 号和德国专利第 956946 号所述的方法, 在甲醇中由呋喃和溴制备四甲氧基丁烯。在将溴 1,4-加成到呋喃并随后用甲醇亲核取代溴后, 原地生成二甲氧基二氢呋喃。由于在取代溴时生成 Br⁻, 二甲氧基二氢呋喃马上进一步反应生成四甲氧基丁烯。

20 这种方法有严重的缺陷: 合成必须在 -30°C 到 -50°C 的温度下进行, 这在工艺上很难实现: 使用溴时用来保证安全的费用高。另外, 溴是一种昂贵的试剂并且腐蚀性强, 必须装备采用昂贵的特殊材料的生产装置。此外, 在后处理时必须中和生成的等摩尔量的溴化氢, 从而产生大量的废盐。原则上可以使用较便宜的氯来进行这个合成, 但对于溴的所述缺陷仍然存在, 并且所述反应明显变慢。

25 由于二甲氧基二氢呋喃可有利地通过在甲醇中氧化呋喃得到, 因而也已有人描述了在强的溶解性酸如对甲苯磺酸或盐酸的存在

下，将二甲氧基二氢呋喃转变为四甲氧基丁烯。由于对应如下反应方程式



- 5 的这个反应是生成一摩尔水的、一具体类型的缩醛转移反应，释放出来的水必须从所述平衡移走。根据 EP-A 0 581 097 的方法，可通过加入原甲酸三甲酯来解决这个问题，但它比较贵。另外，不易将这个
- 10 这个方法转化为连续方式。在此必须通过加入碱来中和溶解的催化剂，这样可以在其最佳点时中止所述反应。最后，N. Clauson-Kaas, J. T. Nielsen, E. Boss, Acta Chem. Scand. 1995, 9, 111-115 描述使用非质子性路易斯酸，如三氟化硼，但四甲氧基丁烯的收率只有理论值的 9%。

先有技术方法的另一个问题是生成大量的副产物五甲氧基丁烷，因而降低了四甲氧基丁烯的收率。

- 15 本发明的一个目标是提供一种方法，从而可以通过简单的工艺来制备四甲氧基丁烯，尤其采用连续的方式，并获得高的收率，同时减少五甲氧基丁烷的生成。

- 20 我们已经发现，通过在具有酸性中心的固体酸催化剂的存在下实施所述反应可以实现这个目标。它不仅可获得高的收率(尤其在部分转化时)，而且副产物五甲氧基丁烷的量较小。未转化的二甲氧基丁烯可以在蒸馏所述反应产物同时除去生成的水后返回反应。

- 25 更具体地说，所述新方法涉及在酸的存在下通过使 2,5-二甲氧基二氢呋喃与甲醇反应来制备 1,1,4,4-四甲氧基-2-丁烯，它包括在具有酸性中心的固体酸催化剂的存在下实施所述反应。具有酸性中心的固体酸催化剂具体为酸性有机离子交换剂或具有酸性中心的无机

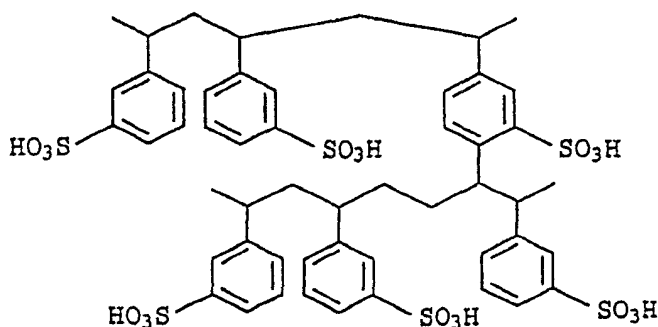
氧化物催化剂，并选自 H 型沸石、酸性混合氧化物和具有酸性中心的片状硅酸盐。

根据本发明所用的催化剂基本属于以下四类：

- 5 a) 作为优选的酸性有机离子交换剂，
b) H 型沸石，
c) 酸性混合氧化物，和
d) 具有酸性中心的片状硅酸盐。

a) 酸性有机离子交换剂

- 10 酸性有机离子交换剂为常规的、尤其源自苯乙烯/二乙烯基苯的、部分交联的链状聚合物，并优选含有磺酸基团，如下式：



这种离子交换剂有商品供应，如可购自 DOW Chemical 或 BAYER Aktiengesellschaft.

- 15 实例有 Dowex[®] 50WX、Serdolit Red[®]、Amberlyst[®] 15、Lewatit[®] K2431、Navion[®] H⁺、Amberlite[®] IR120、Duolite[®] C20、Lewatit[®] S100 和 Lewatit[®] K2641。

b) H 型沸石

- 20 优选结构为 β 、Y、EMT 和丝光沸石的酸性 H 型 12 环沸石和 pentasil 型的 10 环沸石。除了铝和硅外，其骨架上还可含有硼、镓、铁或钛。另外，它们也可与 IB、IIB、IIIB、IIIA 或 VIIB 族和镧系

元素进行部分交换。

可以用作催化剂的沸石包括如，结构类型为MFI、MEL、BOG、BEA、EMT、MOR、FAU、MTW、LTL、NES、CON或MCM-22的酸性H型沸石，结构类型的分类参见W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, Atlas of zeolite Structure Types, Elsevier, 4th ed., 1996.

沸石的具体实例为ZBM-20、Fe-H-ZSM5、Sn-β沸石、β沸石、Zr-β沸石、H-β沸石、H-丝光沸石、USY、Ce-V沸石、H-Y沸石、Ti/B-β沸石、B-β沸石或ZB-10。

10 c) 酸性混合氧化物

根据本发明使用的酸性混合氧化物具体为过量的酸性(superacidic)混合氧化物，它们被文献多次描述。参考材料有例如，R. J. Gillespie, Acc. Chem. Res. 1 (1968) 202 和 R. J. Gillespie 和 T. E. Peel, Adv. Phys. Org. Chem. 9 (1972) 1。

15 可以用于本发明反应的具体过量酸性金属氧化物由 Kazushi Arata 公开于 Applied Catalysis A: General 146 (1996) 3-32 (用于丁烯和戊烷的反应)。

这份参考材料在此引入本文用于过量酸性金属氧化物和它们的制备。

20 适用的硫酸化或磷化的金属氧化物(i) 具体为磷化或硫酸化的氧化锆或氧化钛，它们还可含有其它元素如铁、钴或锰。

优选的硫酸化或磷化的催化剂为

ZrO_2SO_4 (S 含量 0.5-4 mol%)

$\text{ZrO}_2\text{P}_2\text{O}_5$ (P_2O_5 含量 3-20 mol%)

25 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$ (P_2O_5 含量 3-20 mol%)

$\text{Co/Mn/ZrO}_2\text{SO}_4$ (S 含量 0.5-4 mol%;
Co/Mn 含量 0.1-5 mol%)

$\text{Fe/Mn/ZrO}_2\text{SO}_4$ (S 含量 0.5-4 mol%)

Fe/Mn 含量 0.1-5 mol%)

优选组(i)和组(ii)过量酸性混合金属氧化物, 它们一方面含有锆、钛、铁、锡或铬(III), 另一方面含有钨或钼。

具体实例为 TiO_2WO_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{WO}_3$ 、 ZrO_2MoO_3 、 ZrO_2WO_3 、
5 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{WO}_3$ 、 WO_3TiO_2 、 TiO_2WO_3 或 $\text{SnO}_2\text{WO}_3\text{SiO}_2$, 组(i)和组(ii)的摩尔比通常为 70:30 到 90:10。

d) 具有酸性中心的片状硅酸盐

对本发明来说, 具有酸性中心的片状硅酸盐为具有路易斯和/或
10 布朗斯台德中心的片状硅酸盐。因此, 它们可以是将所述路易斯酸施加于其上的或用酸如硫酸处理的片状硅酸盐。然而, 优选为具有被质子中和的负层电荷的片状硅酸盐。在这种情况下, 片状硅酸盐的酸性中心主要为在片状硅酸盐中形成的布朗斯台德中心, 所述片状硅酸盐通过金属离子替换质子而具有过量的负电荷。

15 根据本发明可用的片状硅酸盐尤其为硅酸铝; 它们属于粘土矿物, 由 SiO_2 四面体和 Al_2O_3 八面体层组成, 四面体层中部分硅被三价阳离子置换, 优选为铝, 和/或八面体层中部分铝被二价阳离子置换, 优选为镁, 这样可得到负层电荷。

20 具有负电荷的片状硅酸盐中有天然的蒙脱土、蛭石或水辉石或由合成制备。

更详细的描述参见 Z. M. Thomas 和 W. Z. Thomas, 多相催化的原理和实践, 1997, Vetc. ISBN 3-527-29239-8, P. 347 ff.

然而, 优选为用酸处理转变为 H 型的天然蒙脱土。

一个实例为下式的蒙脱土:

25 $\text{Na}_{0.33}\{(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$
其层电荷约为每式单元约 0.6-0.2。

为部分或全部用质子中和负的层电荷, 存在于天然或合成的片状硅酸盐的可交换阳离子, 通常为碱金属或碱土金属离子, 被置换为质子。它可通过常规方式, 如通过用硫酸或盐酸处理来进行。

由于含有质子而不是碱金属或碱土金属的片状硅酸盐热不稳定，因此也可使用柱状粘土，其中各层相互进行支承。这种柱状粘土的制备详细参见 Figuras, Catal. Rev. Sci. Eng. 30 (1988) 457 或 Jones, Catal. Today (2 (1998) 357, 它们通过引用并入本文。

5 质子中和负层电荷的片状硅酸盐的具体实例为：蒙脱土、蛭石和水辉石。

根据本发明的催化剂可以粉状或优选颗粒的形式使用，如粒状、挤出物和球状。

10 多相催化剂在较长的时间内具有活性。随后可以再活化所述无机催化剂，如通过在空气中在大于 450℃ 下进行燃烧。由于这个原因，所述新方法在经济性和环保上尤其具有优势。

所述反应可以分批进行，如采用悬浮法(suspension process)，或优选在连续的流动反应器的固定床催化剂中进行。

15 在分批反应中，以 2,5-二甲氧基二氢呋喃为基准，所述催化剂的用量通常为 1-50%，优选为 5-30%(重量)。甲醇的用量通常大于所需的化学计量，如所述摩尔数的 2-40 倍，优选过量摩尔数为 2-20，尤其为 1.5-10。

20 然而，连续法优选甲醇比所需稍微过量，基本不会降低所述收率。因此可以在二甲氧基二氢呋喃:甲醇的摩尔比为 1:2-1:4，尤其 1:2.4-1:4 下实施所述反应。

根据本发明的反应通常在 -10 到 100℃ 下，使所述 2,5-二甲氧基二氢呋喃与 2 - 40 倍摩尔量的甲醇连续反应，更优选在 0-40℃，尤其 15-30℃ 下进行，停留时间为 1-30 分钟，优选为 10-60 分钟。

25 在本发明的分批式的实施方案中，将二甲氧基二氢呋喃与过量的甲醇以及例如与酸性离子交换剂一起，在如 0-25℃ 下搅拌几个小时，过滤掉所述催化剂，蒸馏处理所述反应混合物。可以回用未转化的二甲氧基二氢呋喃。

然而，有利的是可以将二甲氧基二氢呋喃与甲醇一起通过固定

床酸性催化剂从而以连续法实施所述反应。具有优势的所述连续反应进行到小于理论的 80%的部分转化率。在随后的蒸馏中除去过量的甲醇和生成的水，而将未转化的二甲氧基二氢呋喃返回所述反应中。

- 5 优选反应器为管状反应器，其中将酸性催化剂放置在一个或多个床中。

实施例

- 10 (DMD = 2,5-二甲氧基二氢呋喃; TMB = 1,1,4,4-四甲氧基-2-丁烯; PMB = 1,1,2,4,4-五甲氧基丁烷)

实施例 1

- 15 在 0℃下将二甲氧基二氢呋喃(DMD 25.2 g, 0.19 mol)加入酸性离子交换剂(29 g Dowex® 50WX4; DOW Corp.)的甲醇(290 ml)悬浮液中并慢速搅拌。在 0℃下搅拌 14 小时后，过滤掉所述离子交换剂。GC 分析所述甲醇溶液，表明得到 55.7%的四甲氧基丁烯(TMB)、42.0%的 DMD 和 2.0%的五甲氧基丁烷(PMB)副产物，对应转化率 58%，选择性 97%。在 10℃下实施所述反应，反应 4 小时后得到 57.3%的 TMB、39.4%的 DMD、2.9%的 PMB(由 GC 得出)。对应转化率 61%，
20 选择性 95%。

实施例 2

- 25 在 10℃下将 DMD(25.2 g, 0.19 mol)加入酸性离子交换剂(29 g Dowex® 50WX4; DOW Corp.)的甲醇(290 ml)悬浮液中并慢速搅拌。在 10℃下搅拌 5 小时后，过滤掉所述离子交换剂。GC 分析所述甲醇溶液，表明得到 59.1%的 TMB、36.4%的 DMD 和 4.0%的 PMB，对应转化率 64%，选择性 94%。

实施例 3

在 25℃ 下将 DMD(8.70 g, 0.07 mol)加入酸性离子交换剂(10 g Lewatit K2641)的甲醇(100 ml)悬浮液中, 并慢速搅拌。在 25℃ 下搅拌 2 小时后, 过滤掉所述离子交换剂。GC 分析所述甲醇溶液, 表明得到 53.2%的 TMB、41.2%的 DMD 和 4.4%的 PMB 副产物, 对应转化率 59%, 选择性 92%。

实施例 4

在 25℃ 下将 DMD(2.72 g, 0.02 mol)加入酸性离子交换剂(10 g Lewatit K2641)的甲醇(100 ml)悬浮液中, 并慢速搅拌。在 25℃ 下搅拌 30 分钟后, 过滤掉所述离子交换剂。GC 分析所述甲醇溶液, 表明得到 27.9%的 TMB、67.4%的 DMD 和 3.3%的 PMB 副产物, 对应转化率 72%, 选择性 95%。

实施例 5

在 25℃ 下将二甲氧基二氢呋喃(DMD, 0.68 g, 0.005 mol)加入酸性离子交换剂(10 g Lewatit K2641, Bayer)的甲醇(100 ml)悬浮液中, 并慢速搅拌。在 25℃ 下搅拌 15 分钟后, 过滤掉所述离子交换剂。GC 分析所述甲醇溶液, 表明得到 34.6%的 TMB、63.1%的 DMD 和 1.5%的 PMB 副产物, 对应转化率 65%, 选择性 98%。

实施例 6

维持二甲氧基二氢呋喃(110 g)的甲醇(1000 g)溶液为 5℃, 并将其从下面泵入填充了 Lewatit K2641 离子交换剂的垂直玻璃柱中。选取泵入速率, 使接触时间为 10 小时。并维持玻璃柱为 0℃。通过 GC 分析知道从玻璃柱顶部离开的甲醇溶液含: 54.8%的 TMB、41.1%的 DMD 和 3.2%的 PMB, 对应转化率 59%, 选择性 94%。当停留时间为 15 小时时可得到: 58.8%的 TMB、34.5%的 DMD 和 5.6%的 PMB,

对应转化率 66%，选择性 91%。

实施例 7

5 维持二甲氧基二氢呋喃(110 g)的甲醇(1000 g)溶液的温度为 0 °C，并将其从下面泵入填充了 Dowex® 50WX4 离子交换剂的垂直玻璃柱中。选取泵入速率使接触时间为 3 小时。并维持玻璃柱温度为 0 °C。通过 GC 分析从玻璃柱顶部离开的甲醇溶液：54.9%的 TMB、40.9%的 DMD 和 3.7%的 PMB，对应转化率 60%，选择性 94%。

10 实施例 8

用于比较：使用对甲苯磺酸作为催化剂的反应

在 25°C 下将对甲苯磺酸(1.9 g, 0.01 mol)加入二甲氧基二氢呋喃(37.0 g, 0.29 mol)的甲醇(420 ml)溶液中并搅拌所述混合物 24 小时，GC 分析表明得到 53.0%的 TMB、40.0%的 DMD 和 7.0%的 PMB 副产物，
15 对应转化率 60%，选择性 88%。