

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817804.4

[51] Int. Cl.

C07C 51/31 (2006.01)

C07C 55/12 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

C07C 55/16 (2006.01)

C07C 55/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1313428C

[22] 申请日 2003.7.24 [21] 申请号 03817804.4

[30] 优先权

[32] 2002.7.25 [33] JP [31] 216692/2002

[32] 2002.7.25 [33] JP [31] 216841/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009376 2003.7.24

[87] 国际公布 WO2004/011412 日 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.25

[73] 专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京

[72] 发明人 佐藤一彦 碓井洋子

[56] 参考文献

CN1069631C 2001.8.15

JP54-135720A 1979.10.22

JP43-19286B 1968.8.21

CN1296480A 2001.5.23

审查员 马良晓

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

制备羧酸的方法

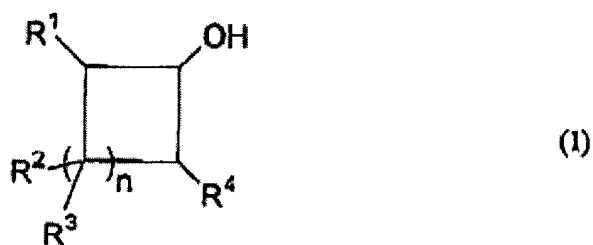
[57] 摘要

本发明提供一种制备羧酸的方法，其特征在于在多相溶液体系中在含有周期表第 6 族金属化合物的催化剂存在下使油性脂环醇与过氧化氢水溶液进行反应。该方法可以在温和的反应条件下以高产率由脂环醇或脂环酮得到羧酸，其中反应操作简单易行，不需要在反应完成后除去溶剂的步骤，并且对于环境和人体的影响和毒性显著变小。

1、一种制备羧酸的方法，该方法包括在多相溶液体系中，在含有属于周期表第 6 族的金属化合物的催化剂的存在下，使油性脂环醇或油性脂环酮与过氧化氢水溶液反应。

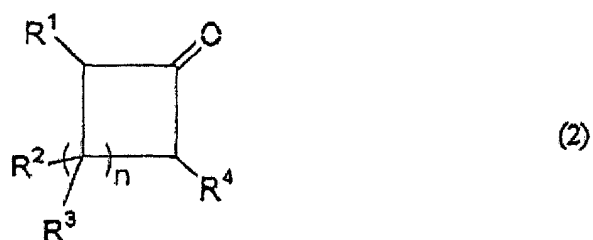
2、如权利要求 1 所述的制备羧酸的方法，其中所述属于周期表第 6 族的金属化合物是至少一种选自铬、钼或钨的金属化合物。

3、如权利要求 1 或 2 所述的制备羧酸的方法，其中脂环醇是由如下通式 (1) 所表示的化合物：



其中，n是1~18的整数；R¹、R²、R³和R⁴为彼此相同或不同的基团，并各自代表氢原子、羟基、卤原子、羧基、具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基，或者R¹与R²、R¹与R³、R¹与R⁴、R²与R³、R²与R⁴或R³与R⁴彼此连到一起形成碳环，该碳环选择性地带有如下取代基：具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子。

4、如权利要求 1 或 2 所述的制备羧酸的方法，其中脂环酮是由如下通式 (2) 所表示的化合物：



其中， n 是1~18的整数； R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为彼此相同或不同的基团，并各自代表氢原子、羟基、卤原子、羧基、具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基，或者 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 或 R^3 与 R^4 彼此连到一起形成碳环，该碳环选择性地带有如下取代基：具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子。

5、如权利要求1或2所述的制备羧酸的方法，其中所述羧酸为戊二酸、己二酸或庚二酸。

制备羧酸的方法

技术领域

本发明涉及一种制备羧酸的方法，所述羧酸是在二酯、聚酯和聚酰胺合成中的重要中间体，所述二酯、聚酯和聚酰胺是非常有用的物质，作为增塑剂、滑润剂、加热介质、电介质、纤维、共聚物、涂料、表面活性剂、杀真菌剂、杀虫剂、粘合剂等而广泛应用于包括化工等各种工业领域中。更具体的，本发明涉及一种通过使脂环醇或者脂环酮与过氧化氢水溶液反应来制备羧酸的新方法。

背景技术

通过用硝酸 (Org. Synth., 5, 9~11, Org. Synth., Coll. 第1卷, 18~20, Compt. Rend., 1919, 168, 1324~1326, J. Chem. Soc., 1942, 559~562, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1985, 1677~1682)、铬酸 (Org. Synth., Coll. 第4卷, 19~21) 或高锰酸钾 (Chem. Ber., 1908, 41, 575, Chem. Ber., 1922, 55B, 3526~3536) 使醇氧化来制备羧酸的方法已有报道。但是，考虑到具有高毒性的副产物的产生、氧化剂的腐蚀性等对环境造成的巨大负担，因此很难说这些方法是工业上的优良方法。

另一方面，由于氧和过氧化氢便宜且不具有腐蚀性，并且在反应后没有副产物或者副产物是无害的水，因此环境负担较小，因而是工业应用中的优异氧化剂。

作为以氧作为氧化剂，由醇来制备羧酸的方法，使用铂负载催化剂的方法已经被提出 (Appl. Cat. A, 1996, 135, L7~L11)。

然而，这种方法必须在给氧加压及在较高的反应温度 (150℃或更高) 下进行，另外，所得到的羧酸产物的选择性仅有约 50%。

另一方面，通过使用过氧化氢作为氧化剂来获得羧酸的方法已经被提出，该方法包括预先用极性溶剂制备环己醇与过氧化氢的均相溶液，

并且通过在诸如属于元素周期表第 6 族的金属氧化物等催化剂的存在下使该均相溶液反应来制备己二酸(JP-A-54-135720)。

但是, 还不能说这种方法已经足以作为工业上制备羧酸的方法, 因为通过这种方法得到的己二酸的产量仅有 50%左右, 并且通过在过氧化氢水溶液中溶解环己醇来制备均相溶液时主要使用诸如乙酸或叔丁醇等极性溶剂, 除了需指示极性有机溶剂本身对环境和人体的影响和毒性之外, 当对作为目标产物的己二酸进行分离时, 还需要用于除去溶剂的设备, 因此使反应的操作和装置变得复杂。

此外, 在通过酮的氧化来制备羧酸的方法中, 使用硝酸作为氧化剂(Chem. Ber., 1894, 27, 1542~1546), 但是, 这一方法在反应过程中很可能会导致爆炸, 并且反应后会产生作为副产物的有毒气体一氧化氮。使用高锰酸钾作为氧化剂的反应(J. Chem. Soc., 1956, 4232~4237)需要在反应后用硫酸进行处理, 并且这种操作是危险和复杂的。已知这样一种方法, 其中在硫酸或高氯酸存在的条件下用铬酸(Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 422~426, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 6691~6695)或过氧化钾(Tetrahedron Lett., 1978, 3689~3690)作为氧化剂, 但是这些反应中存在例如氧化剂的腐蚀性和酸或苯溶剂的使用等问题。由于巨大的环境负担, 因此很难说这些由酮制备羧酸的方法在工业上是优良的方法。

另一方面, 由于氧和过氧化氢便宜且不具有腐蚀性, 并且在反应后没有副产物或者副产物是无害的水, 因此环境负担较小, 因而是工业应用中的优异氧化剂。

利用氧作为氧化剂由酮制备羧酸的方法(Chem. Ber., 1892, 25, 1271~1277, Chem. Ber., 1892, 25, 2095~2102, J. Chem. Soc., 1909, 95, 166~171, J. Org. Chem., 1965, 30, 3768-3771)是已知的, 但是在这些方法中需要基于反应物的大量过量的强碱。而且, 在例如锰或钴盐等金属催化剂的存在下使用氧作为氧化剂由酮形成羧酸的方法已有报道(美国专利 US2005183 的说明书, 美国专利 US2316548 的说明书, 日本专利申请 JP-A-13-213841, 国际专利申请 WO 2001-87815 的说明书), 但是除非使用溶剂量的乙酸, 否则通过这些方法无法得到羧酸。此外, 当使用铁

或钒催化剂(J. Org. Chem., 1983, 48, 1133~1135, J. Org. Chem., 1993, 58, 5663~5665)进行需氧氧化时, 除非在酮的 α -位上连接有给电子取代基, 否则转化率很低。而且, 当使用铁催化剂时在反应中必须使用苯作为反应溶剂。

另一方面, 作为用过氧化氢作为氧化剂而得到羧酸的方法, 已经提出了使用催化剂量的属于元素周期表中第 3 族或第 13 族的金属化合物的方法(国际专利申请 WO 2000-53593 的说明书), 但是由该方法所得到的产物并不是羧酸, 而是酯或内酯化合物。

此外, 通过用极性溶剂预先制备环己酮和过氧化氢的均相溶液, 并且通过使该均相溶液在例如周期表中属于第 6 族的金属氧化物等催化剂的存在下制备己二酸的方法已经被提出(JP-A-54-135720)。

然而, 还不能说该方法足以作为工业上制备羧酸的方法, 因为该方法的己二酸产率仅有 50%左右, 并且通过在过氧化氢水溶液中溶解环己酮来制备均相溶液时主要使用诸如乙酸或叔丁醇等极性溶剂, 除了需指示极性有机溶剂本身对环境和人体的影响和毒性之外, 当对作为目标产物的己二酸进行分离时, 还需要用于除去溶剂的设备, 因此使反应操作和装置变得复杂。

发明内容

为了解决相关领域中所涉及的上述问题而提出本发明, 其目的是提供一种安全、方便和有效地制备羧酸的方法, 该方法通过将脂环醇或脂环酮与过氧化氢水溶液反应从而在温和的反应条件下以高产率由脂环醇或脂环酮得到羧酸, 其中反应操作简单易行, 不需要在反应完成后除去溶剂的步骤, 并且对于环境和人体的影响和毒性显著变小。

为了解决上述问题, 本发明人进行了深入的研究, 结果发现当选择使用过氧化氢水溶液与油性脂环醇或油性脂环酮的多相溶液体系的反应, 而不是使用传统的反应在过氧化氢水溶液与脂环醇或脂环酮的极性溶剂溶液的均相溶液体系中进行的氧化反应方法时, 可以安全、方便地以与传统的普通技术知识不同的高产率得到相应的羧酸, 从而完成本发

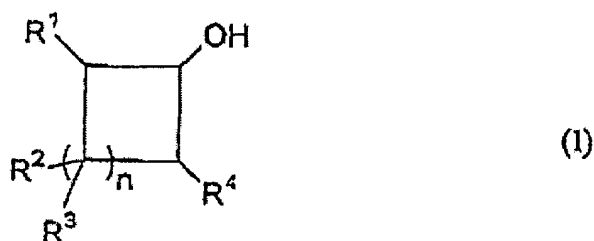
明。

也就是说, 根据本发明, 提供如下技术方案:

(1) 一种制备羧酸的方法, 该方法包括在多相溶液体系中, 在含有属于周期表第 6 族的金属化合物的催化剂的存在下, 使油性脂环醇或油性脂环酮与过氧化氢水溶液反应。

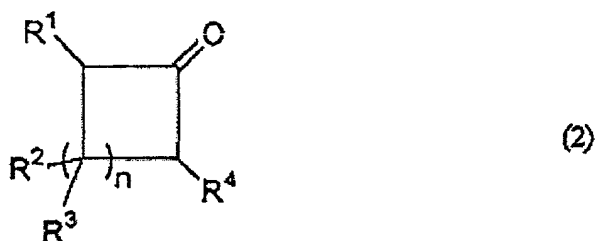
(2) 如上述 (1) 所述的制备羧酸的方法, 其中属于周期表第 6 族的金属化合物是至少一种选自铬、钼或钨的金属化合物。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的制备羧酸的方法, 其中脂环醇是由如下通式 (1) 所表示的化合物:



其中, n 是 1~18 的整数; R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为彼此相同或不同的基团, 并各自代表氢原子、羟基、卤原子、羧基、具有 1~4 个碳原子的烷基、具有 1~4 个碳原子的烷氧基、具有 3~7 个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基, 或者 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 或 R^3 与 R^4 可以彼此连到一起形成碳环, 该碳环可以带有如下取代基: 具有 1~4 个碳原子的烷基、具有 1~4 个碳原子的烷氧基、具有 3~7 个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子。

(4) 如上述 (1) 或 (2) 所述的制备羧酸的方法, 其中脂环酮是由如下通式 (2) 所表示的化合物:



其中, n 是1~18的整数; R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为彼此相同或不同的基团, 并各自代表氢原子、羟基、卤原子、羧基、具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基, 或者 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 或 R^3 与 R^4 可以彼此连到一起形成碳环, 该碳环可以带有如下取代基: 具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子。

(5) 如上述(1)~(4)中任一项所述的制备羧酸的方法, 其中羧酸为戊二酸或己二酸。

具体实施方式

本发明的基于使用过氧化氢的脂环醇或脂环酮的氧化反应制备羧酸的方法, 其特征在于在含有属于周期表第6族的金属化合物的催化剂的存在下, 使氧化反应在过氧化氢水溶液和油性脂环醇或油性脂环酮的多相溶液中进行。

通常, 在液-液反应中, 当原料本身或者原料与诸如氧化剂和反应促进剂等反应试剂不相容时, 据认为以下方法在选择性、产率等方面是有利的: 在该方法中为使反应平稳进行, 预先用能够使原料和反应试剂等互溶的溶剂制备原料和反应试剂等的均相溶液, 然后再进行反应。

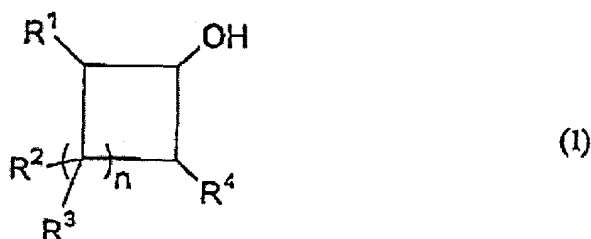
如上所述, 在利用脂环醇或脂环酮与过氧化氢反应合成羧酸的反应中也遵循这种想法, 在JP-A-54-135720中所述的发明已经采用了这样一种方法: 预先用诸如乙酸或叔丁醇等极性溶剂制备环己醇或环己酮与过氧化氢的均相溶液, 并且通过在诸如属于元素周期表第6族的金属氧化物等催化剂的存在下使该均相溶液反应来制备己二酸。

从更加有效地进行该氧化反应的观点出发, 同时考虑到对环境和人体的保护, 本发明人进行了各种研究和实验以及理论探讨, 结果发现当使用过氧化氢作为氧化剂在油性脂环醇或油性脂环酮与过氧化氢水溶液的多相的溶液体系中进行脂环醇或脂环酮的这种氧化反应时, 与传统技

术中均相溶液体系的情况不同，羧酸的产率显著地提高，并有助于显著降低对环境造成的负担。这样的认识根本不能从传统的技术常识中预料得到，而是由本发明人通过不断努力实验和研究首次发现的特别现象。

本发明的在多相溶液体系中的氧化反应导致羧酸产率剧增的原因在理论上尚未被揭示，但据认为这主要是因为是在油性溶液中不会发生因催化活性物种的溶剂化而导致的活性降低，或者是由于某种原因使反应在水-油相界面上被急剧加速。

作为本发明使用的原料，可以使用传统已知的不作特殊限制的普通脂环醇或脂环酮，但是作为脂环醇，优选使用由如下通式（1）所表示的脂环醇。

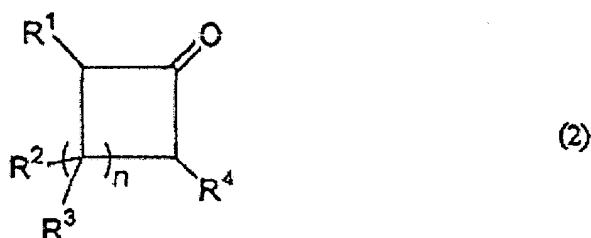


在该通式中， n 是1~18的整数； R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为彼此相同或不同的基团，并各自代表氢原子、羟基、卤原子、羧基、具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基，或者 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 或 R^3 与 R^4 可以彼此连到一起形成碳环，该碳环可以带有如下取代基：具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子。

由通式（1）所代表的脂环醇的例子包括环丁醇、环戊醇、环己醇、环庚醇、环辛醇、环壬醇、环癸醇、环十一醇、环十二醇、环十三醇、环十四醇、环十五醇、环十六醇、环十七醇、环十八醇、环十九烷醇、环二十醇、环二十一醇、1-甲基环戊醇、2-甲基环戊醇、1,2-二甲基环戊醇、1,3-二甲基环戊醇、1,4-二甲基环戊醇、2,3-二甲基环戊醇、1,2,3-三甲基环戊醇、1,2,4-三甲基环戊醇、1,2,3,4-四甲基环戊醇、1-甲基环己醇、

2-甲基环己醇、3-甲基环己醇、1,2-二甲基环己醇、1,3-二甲基环己醇、1,4-二甲基环己醇、1,5-二甲基环己醇、2,3-二甲基环己醇、2,4-二甲基环己醇、1,2,3-三甲基环己醇、1,2,4-三甲基环己醇、1,2,5-三甲基环己醇、1,3,4-三甲基环己醇、1,3,5-三甲基环己醇、2,3,4-三甲基环己醇、1,2,3,4-四甲基环己醇、1,2,3,5-四甲基环己醇、1,2,4,5-四甲基环己醇、1,2,3,4,5-五甲基环己醇、1-甲基环庚醇、1-甲基环辛醇、1-甲基环壬醇、1-甲基环癸醇、1-甲基环十一醇、1-甲基环十二醇、1-甲基环十三醇、1-甲基环十四醇、1-甲基环十五醇、1-甲基环十六醇、1-甲基环十七醇、1-甲基环十八醇、1-甲基环十九醇、1-甲基环二十醇、1-甲基环二十一醇、1-苯基环己醇、1-苯甲基环己醇、1,2-环己二醇、1-氯环戊醇、1-溴环戊醇、1-氯环己醇、1-溴基环己醇、环戊醇-1-羧酸、环己醇-1-羧酸、1-乙酰基环戊醇、1-乙酰基环己醇等。在本发明中优选使用的醇为环戊醇或环己醇。

作为本发明所使用的酮，可以使用传统已知的不作特殊限制的普通脂环酮，但是优选使用由如下通式（2）所表示的脂环酮。



在该通式中， n 是1~18的整数； R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为彼此相同或不同的基团，并各自代表氢原子、羟基、卤原子、羧基、具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基，或者 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 或 R^3 与 R^4 可以彼此连到一起形成碳环，该碳环可以带有如下取代基：具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子。

由通式（2）所表示的脂环酮的例子包括环丁酮、环戊酮、环己酮、

环庚酮、环辛酮、环壬酮、环癸酮、环十一酮、环十二酮、环十三酮、环十四酮、环十五酮、环十六酮、环十七酮、环十八酮、环十九酮、环二十酮、环二十一酮、1-甲基环戊酮、2-甲基环戊酮、1,2-二甲基环戊酮、1,3-二甲基环戊酮、1,4-二甲基环戊酮、2,3-二甲基环戊酮、1,2,3-三甲基环戊酮、1,2,4-三甲基环戊酮、1,2,3,4-四甲基环戊酮、1-甲基环己酮、2-甲基环己酮、3-甲基环己酮、1,2-二甲基环己酮、1,3-二甲基环己酮、1,4-二甲基环己酮、1,5-二甲基环己酮、2,3-二甲基环己酮、2,4-二甲基环己酮、1,2,3-三甲基环己酮、1,2,4-三甲基环己酮、1,2,5-三甲基环己酮、1,3,4-三甲基环己酮、1,3,5-三甲基环己酮、2,3,4-三甲基环己酮、1,2,3,4-四甲基环己酮、1,2,3,5-四甲基环己酮、1,2,4,5-四甲基环己酮、1,2,3,4,5-五甲基环己酮、1-甲基环庚酮、1-甲基环辛酮、1-甲基环壬酮、1-甲基环癸酮、1-甲基环十一酮、1-甲基环十二酮、1-甲基环十三酮、1-甲基环十四酮、1-甲基环十五酮、1-甲基环十六酮、1-甲基环十七酮、1-甲基环十八酮、1-甲基环十九酮、1-甲基环二十酮、1-甲基环二十一酮、1-苯基环己酮、1-苯甲基环己酮、1-羟基环己酮、1,2-环己二酮、1-氯环戊酮、1-溴环戊酮、1-氯环己酮、1-溴环己酮、环戊酮-1-羧酸、环己酮-1-羧酸、1-乙酰基环戊酮、1-乙酰基环己酮等。在本发明中优选使用的酮为环戊酮、环己酮、环庚酮或环辛酮等。

根据本发明，如上所述，其目的是提供一种安全、方便和有效地制备羧酸的方法，该方法通过将脂环醇或脂环酮与过氧化氢水溶液反应从而在温和的反应条件下以高产率由脂环醇或脂环酮得到羧酸，其中反应操作简单易行，不需要在反应完成后除去溶剂的步骤，并且对于环境和人体的影响和毒性显著变小，因此尽可能在不使用有机溶剂的多相溶液体系中进行上述氧化反应是非常重要的。

因此，如果可能，将上述的脂环醇或脂环酮自身作为油性溶液，以便使它的相与作为氧化剂的过氧化氢水溶液的相分开。

除了油性脂环醇或脂环酮本身以外，油性脂环醇或脂环酮还包括将脂环醇或脂环酮溶解在与水不相溶的非极性溶剂如烃中制备的脂环醇或

脂环酮的油性溶剂溶液，但是考虑到上述对环境负担的减轻和除去溶剂的操作，最优选使用油性脂环醇或脂环酮本身。

在本发明的方法中所使用的氧化剂是过氧化氢，在该方法的实施中过氧化氢以水溶液的形式使用。由于脂环醇或脂环酮的氧化反应的进行与过氧化氢水溶液的浓度相对应，因此对过氧化氢水溶液的浓度不作特别限定，但是通常为1重量%~80重量%，优选为30重量%~60重量%。另外，对过氧化氢水溶液的量也不作限定，但是基于脂环醇的量，通常为3.0当量~30.0当量，优选为3.3当量~8.0当量。

在本发明方法中所使用的催化剂主要包括属于元素周期表第6族的金属化合物。这些金属化合物包括至少一种选自铬、钼或钨的金属化合物。

具体的，铬化合物的例子包括在水中形成铬酸阴离子的铬化合物，例如铬酸、三氧化铬、三硫化铬、六氯化铬、铬酸磷、铬酸铵、二水合铬酸钾和二水合铬酸钠等，并且铬酸、三氧化铬和铬酸磷是优选的。

钼化合物的例子包括在水中形成钼酸阴离子的钼化合物，例如钼酸、三氧化钼、三硫化钼、六氯化钼、钼酸磷、钼酸铵、二水合钼酸钾、二水合钼酸钠等，并且钼酸、三氧化钼和钼酸磷是优选的。

钨化合物的例子包括在水中形成钨酸阴离子的钨化合物，例如钨酸、三氧化钨、三硫化钨、六氯化钨、钨酸磷、钨酸铵、二水合钨酸钾、二水合钨酸钠，并且钨酸、三氧化钨和钨酸磷是优选的。

这些属于元素周期表第6族的金属化合物可以单独使用，或者两种或两种以上混合使用。此外，用量没有特别限定，但是基于脂环醇和脂环酮原料，通常为0.0001 mol%~20 mol%（摩尔百分比）的范围，优选0.01 mol%~10 mol%。

尽管在本发明的制备方法中所使用的催化剂主要包括属于元素周期表第6族的金属化合物，但是，如果必要也可以使用助催化剂等，例如磷酸。

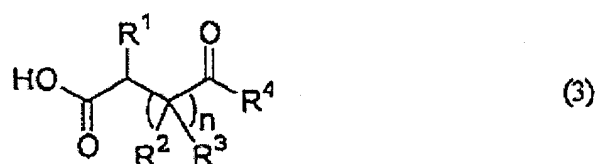
本发明方法的反应条件没有特别的限定，但是反应通常在30℃~120

℃下, 优选在50℃~100℃下进行。反应压力可以为常压、增压或减压等任何压力, 但是优选在常压下进行。

另外, 根据本发明的制备方法, 对原料、氧化剂和催化剂的加入顺序, 以及反应模式没有特别的限定, 只要在该方法中过氧化氢水溶液与脂环醇或脂环酮在反应体系中形成多相溶液即可, 但是通常采用的方法是先将脂环醇或脂环酮加入到混有催化剂的过氧化氢水溶液中, 由此预先形成多相混合物, 然后使它们在搅拌下反应。

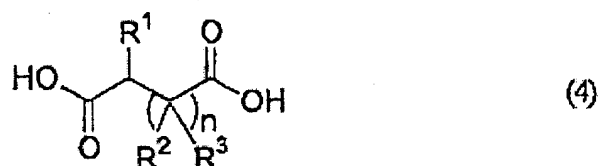
根据本发明的制备方法, 例如, 通过采用具有上述特征的氧化反应工艺, 可以由相应的脂环醇以高产率获得诸如戊二酸或己二酸等羧酸。

具体的, 用如下通式(3)所表示的二羧酸:



(在通式中, n 、 R^1 、 R^2 和 R^3 的含义与上述定义相同) 可以由醇或酮获得, 其中在上述通式(1)所表示的脂环醇或由上述通式(2)所表示的脂环酮中的 R^4 为氢原子、羟基或者卤原子。

当上述式(1)的脂环醇或者上述式(2)的脂环酮中的 R^4 为不是氢原子、羟基或者卤原子的基团时, 还可以获得下式(4)所表示的酮类羧酸:



(在通式中, n 、 R^1 、 R^2 和 R^3 的含义与上述定义相同; R^4 代表羧基、具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、酰基或酰氧基, 他们可以相同也可以不

同,并且 R^1 与 R^2 、 R^1 与 R^3 、 R^1 与 R^4 、 R^2 与 R^3 、 R^2 与 R^4 或 R^3 与 R^4 可以连到一起形成碳环,该碳环可以带有如下取代基具有1~4个碳原子的烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、具有3~7个碳原子的环烷基、芳基、芳烷基、羧基或卤原子)。

可以通过本发明的方法制备的羧酸的例子包括丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、巴西酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十七烷二酸、十八烷二酸、十九烷二酸、二十烷二酸、二十一烷二酸、5-氧代己酸、2-甲基戊二酸、4-甲基-5-氧代己酸、3-甲基-5-氧代己酸、2-甲基-5-氧代己酸、2,3-二甲基戊二酸、3,4-二甲基-5-氧代己酸、2,4-二甲基-5-氧代己酸、2,3-二甲基-5-氧代己酸、2,3,4-三甲基-5-氧代己酸、6-氧代庚酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、5-甲基-6-氧代庚酸、4-甲基-6-氧代庚酸、3-甲基-6-氧代庚酸、2-甲基-6-氧代庚酸、2,3-二甲基己二酸、2,4-二甲基己二酸、4,5-二甲基-6-氧代庚酸、3,5-二甲基-6-氧代庚酸、2,5-二甲基-6-氧代庚酸、2,3-二甲基-6-氧代庚酸、3,4-二甲基-6-氧代庚酸、2,4-二甲基-6-氧代庚酸、2,3,4-三甲基己二酸、3,4,5-三甲基-6-氧代庚酸、2,4,5-三甲基-6-氧代庚酸、2,3,4-三甲基-6-氧代庚酸、2,3,5-三甲基-6-氧代庚酸、2,3,4,5-四甲基-6-氧代庚酸、7-氧代辛酸、8-氧代壬酸、9-氧代癸酸、10-氧代十一酸、11-氧代十二酸、12-氧代十三酸、13-氧代十四酸、14-氧代十五酸、15-氧代十六酸、16-氧代十七酸、17-氧代十八酸、18-氧代十九酸、19-氧代二十酸、20-氧代二十一烷酸、21-氧代二十二烷酸、6-苯基-6-氧代己酸和7-苯基-6-氧代庚酸等。在这些酸中,优选合成戊二酸和己二酸。

根据本发明的方法,在上述反应完成后,通过浓缩含有所形成的羧酸的混合溶液,并通过诸如重结晶、蒸馏和升华等常规方法分离和纯化产物,可以以高产率和高选择性得到目标羧酸。

实施例

下面将基于下述实施例对本发明进行详细的描述;但是,本发明并

不仅限于这些实施例。

实施例1

将 H_2WO_4 (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%过氧化氢水溶液 (5.1 ml, 44 mmol) 和环戊醇 (0.91 ml, 10 mmol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。反应完全后, 将混合物冷却至室温。用三甲硅烷基重氮甲烷进行甲基化后, 以联苯基作为内标物用气相色谱法 (GLC) 进行测定, 戊二酸的产率为91%。

实施例2

将 H_2WO_4 (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%过氧化氢水溶液 (5.1 ml, 44 mmol) 与环己醇 (1.06 ml, 10 mmol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。反应完全后, 将其冷却至室温。以与实施例1相同的方式用GLC进行测定, 己二酸的产率为89%。

实施例3

将 H_2WO_4 (2.50 g, 0.010 mol)、30%过氧化氢水溶液 (510 ml, 4.4 mol) 与环己醇 (101 ml, 1.0 mol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。将混合物在0℃下静置过夜, 沉淀出白色晶体。将由此获得的晶体减压过滤进行收集, 并用冷水 (20 ml) 清洗。用碘化钾淀粉试纸确认滤液不再显示过氧化反应后, 进行真空干燥。己二酸白色晶体的产率为85% (125 g, 0.85 mol)。

实施例4

将 H_2WO_4 (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%过氧化氢水溶液 (3.7 ml, 33 mmol) 与环戊酮 (1.0 ml, 10 mmol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。反应完全后, 将混合物冷却至室温, 用三甲硅烷基重氮甲烷进行甲基化后, 以联苯基作为内标物用GLC进行测定, 戊二酸的产率为98%。

实施例5

将 H_2WO_4 (25.0 mg, 0.100 mmol)、30%过氧化氢水溶液 (5.1 ml, 44 mmol) 与环己酮 (1.0 ml, 10 mmol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。以实施例1相同的方式用GLC进行测定, 己二酸的产率为99%。

实施例6

将 H_2WO_4 (2.50 g, 0.010 mol)、30%过氧化氢水溶液 (370 ml, 3.3 mol) 与环己酮 (100 ml, 0.966 mol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。将混合物在0℃下静置过夜, 沉淀出白色晶体。将由此获得的晶体减压过滤进行收集, 并用冷水 (20 ml) 清洗。用碘化钾淀粉试纸确认滤液不再显示过氧化反应后, 进行真空干燥。己二酸白色晶体的产率为92% (130 g, 0.899 mol)。

实施例7

将 H_2WO_4 (25.0 mg, 0.100 mmol), 30%过氧化氢水溶液 (3.7 ml, 33 mmol) 与环庚酮 (1.2ml, 10 mmol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时, 以与实施例1相同的方式用GLC进行测定, 庚二酸的产率为81%。

实施例8

将 H_2WO_4 (25.0 mg, 0.100 mmol), 30%过氧化氢水溶液 (3.7 ml, 33 mmol) 与环辛酮 (1.3 ml, 10 mmol) 相混合, 并在90℃搅拌20小时。以与实施例1相同的方式用GLC进行测定, 辛二酸的产率为85%。

比较例1

除了利用溶解在叔丁醇 (3 ml) 中的环己醇 (1.06 ml, 10 mmol) 溶液代替实施例2中的环己醇以外, 用与实施例2相同的方式在均相溶液中进行氧化反应, 通过GLC法测得己二酸的产率为52%。

比较例2

除了利用溶解在叔丁醇（3 ml）中的环己酮（1.0 ml，10 mmol）溶液代替实施例5中的环己酮以外，用与实施例2相同的方式在均相溶液中进行氧化反应，通过GLC法测得己二酸的产率为52%。

工业实用性

根据本发明的方法，可以在温和的反应条件下以高产率获得诸如戊二酸或者己二酸等羧酸，所述羧酸是合成二酯、聚酯和聚酰胺的重要中间体，所述二酯、聚酯和聚酰胺是非常有用的物质，作为增塑剂、滑润剂、加热介质、电介质、纤维、共聚物、涂料树脂、表面活性剂、杀真菌剂、杀虫剂、粘合剂等而广泛应用于包括化工等工业领域中。

另外，由于本发明的方法不使用有机溶剂、酸和碱，反应操作简单易行，反应完全后，不再需要除去溶剂等步骤，对环境 and 人体的影响和毒性显著降低，并具有减轻环境负担的作用，因此，可以安全、方便并有效地生产羧酸。

由此，可以说本发明的方法是具有巨大工业效益的发明。