



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106831389 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201611139654.8	C07C 53/124(2006.01)
(22)申请日 2016.12.12	C07C 53/128(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号	C07C 57/30(2006.01)
申请公布号 CN 106831389 A	C07C 63/04(2006.01)
(43)申请公布日 2017.06.13	C07C 63/331(2006.01)
(73)专利权人 中国科学技术大学	C07C 63/14(2006.01)
地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路	C07C 65/105(2006.01)
96号	C07C 55/12(2006.01)
(72)发明人 邓晋 傅尧 朱瑞	C07C 55/16(2006.01)
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227	C07C 59/84(2006.01)
代理人 赵青朵	C07C 61/08(2006.01)
(51)Int.Cl.	C07C 61/13(2006.01)
C07C 51/09(2006.01)	(56)对比文件
C07C 53/126(2006.01)	CN 106905144 A,2017.06.30,
C07C 53/122(2006.01)	CN 101687755 A,2010.03.31,
	CN 102171271 A,2011.08.31,
	审查员 张靖
	权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

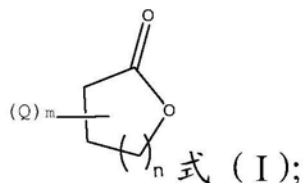
羧酸类化合物的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种羧酸类化合物的制备方法,包括:内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物;所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸。本发明在加氢催化剂和路易斯酸复合催化剂的条件下,内酯化合物发生氢化开环反应,得到羧酸类化合物。本发明提供的反应条件温和、收率高,与传统的方法相比副产物少,符合绿色化学的要求,更具有工业价值。

1. 一种羧酸类化合物的制备方法,包括:

内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物;所述内酯类化合物如式(I)所示:



其中,所述m选自1~16的整数;n选自0~14的整数;Q选自H、R、OR、COR、COOR、ROH、芳基和羧基中的一种或几种,R为C1~C16的烷基;或者多个Q与其所在的碳原子形成3~6元环;

所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸;所述加氢催化剂为金属络合型催化剂;所述金属络合型催化剂的金属选自钯、铂、铑、钌中的一种或几种,络合物为三苯基磷、1,2-二(二苯基磷)乙烷和1,1'-二(二苯基磷)二茂铁中的一种或几种;所述路易斯酸选自AgOTf、Cu(OTf)₂、Al(OTf)₃、Fe(OTf)₃、Zr(OTf)₄、Hf(OTf)₄、Nb(OTf)₅、Ta(OTf)₅和W(OTf)₆中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述加氢催化剂的摩尔量为内酯化合物摩尔量的0.01%~5%;所述路易斯酸的摩尔量为内酯化合物摩尔量的0.5%~10%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氢气的压力为1~50个大气压。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为50℃~200℃,反应时间为1~48h。

羧酸类化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物合成技术领域,尤其是涉及一种羧酸类化合物的制备方法。

背景技术

[0002] 羧酸类化合物是一类重要的化合物,是许多有机物氧化的最终产物。它在自然界普遍存在,在工业、农业和医药领域有着广泛的应用。

[0003] 现有技术制备羧酸类化合物的方法主要有氧化法、羰基化法、水解法和CO₂捕获法等;具体的说,氧化法为烃的氧化、伯醇或醛类化合物的氧化、甲基酮的氧化;羰基化法为醇类化合物的羰基化、烯烃的水合羰基化;水解法为氰类化合物水解、脂类化合物水解、酰胺类化合物水解;CO₂捕获法为有机金属试剂与CO₂反应、Kolbe-Schmitt反应;此外还包括甲基酮通过卤仿反应制备羧酸。但上述方法制备羧酸反应条件苛刻,副产物多,收率低。

发明内容

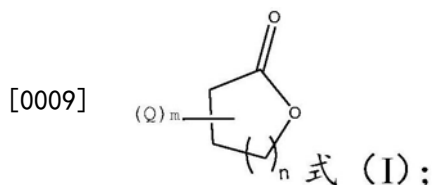
[0004] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种羧酸类化合物的制备方法,本发明提供的羧酸类化合物的制备方法副产物少,收率高。

[0005] 本发明提供了一种羧酸类化合物的制备方法,包括:

[0006] 内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物;

[0007] 所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸。

[0008] 优选的,所述内酯类化合物如式(I)所示:



[0010] 其中,m,n独立的选自0~18的整数;Q选自H、R、OR、SR、COR、COOR、ROH、氰基、羧基、缩醛基、缩酮基和芳基中的一种或几种,R为C₁~C₁₈的烷基;或者多个Q与其所在的碳原子形成3~7元环。

[0011] 优选的,所述m选自1~16的整数;n选自0~14的整数;Q选自H、R、OR、COR、COOR、ROH、芳基和羧基中的一种或几种,R为C₁~C₁₆的烷基;或者多个Q与其所在的碳原子形成3~6元环。

[0012] 优选的,所述加氢催化剂为贵金属负载型催化剂或金属络合型催化剂。

[0013] 优选的,所述贵金属负载型催化剂载体为活性炭,金属选自钯、铂、铑、钌中的一种或几种;所述金属络合型催化剂的金属选自钯、铂、铑、钌中的一种或几种,络合物为三苯基磷、1,2-二(二苯基膦)乙烷和1,1'-二(二苯基膦)二茂铁中的一种或几种。

[0014] 优选的,所述路易斯酸为金属三氟甲磺酸盐。

[0015] 优选的,所述路易斯酸选自AgOTf、Cu(OTf)₂、Al(OTf)₃、Fe(OTf)₃、Zr(OTf)₄、Hf(OTf)₄、Nb(OTf)₅、Ta(OTf)₅和W(OTf)₆中的一种或几种。

[0016] 优选的,所述加氢催化剂的摩尔量为内酯化合物摩尔量的0.01%~5%;所述路易斯酸的摩尔量为内酯化合物摩尔量的0.5%~10%。

[0017] 优选的,所述氢气的压力为1~50个大气压。

[0018] 优选的,所述反应温度为50℃~200℃,反应时间为1~48h。

[0019] 与现有技术相比,本发明提供了一种羧酸类化合物的制备方法,包括:内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物;所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸。本发明在加氢催化剂和路易斯酸复合催化剂的条件下,内酯化合物发生氢化开环反应,得到羧酸类化合物。本发明提供的反应条件温和、收率高,与传统的方法相比副产物少,复合绿色化学的要求,更具有工业价值。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例57制备得到产物的单晶衍射图;

[0021] 图2为本发明实施例58制备得到产物的单晶衍射图。

具体实施方式

[0022] 本发明提供了一种羧酸类化合物的制备方法,包括:

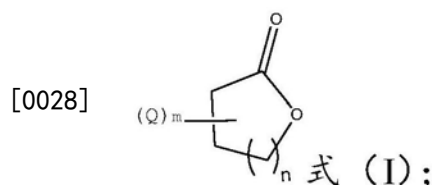
[0023] 内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物;

[0024] 所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸。

[0025] 本发明将内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物。优选具体为在反应器中将内酯类化合物和复合催化剂混合,在氢气的氛围下,搅拌反应,得到羧酸类化合物。

[0026] 本发明对于所述反应器不进行限定,本领域技术人员熟知的反应器即可,本发明对于所述搅拌不进行限定,本领域技术人员熟知的搅拌即可,优选为磁力搅拌。

[0027] 本发明所述内酯类化合物优选如式(I)所示:



[0029] 其中,m、n优选独立的选自0~18的整数;m更优选选自1~16的整数;最优选选自1~14的整数;n更优选选自0~14的整数;最优选选自1~12的整数;最最优选选自1~11的整数。

[0030] Q优选选自H、R、OR、SR、COR、COOR、ROH、氰基、羧基、缩醛基、缩酮基和芳基中的一种或几种,R为C1~C18的烷基。Q更优选为H、R、OR、COR、COOR、ROH、芳基和羧基中的一种或几种;R优选为C1~C16的烷基;更优选为C1~C14的烷基;最优选为C1~C12的烷基;最最优选为C1~C6的烷基。具体的,所述芳基包括苯、萘和蒽中的一种或几种;所述芳基包括取代的芳基或未取代的芳基,所述芳基的取代基包括但不限于羟基、烷基、氰基。

[0031] 本发明所述内酯类化合物还可以包括多个Q与其所在的碳原子形成3~7元环,优选为多个Q与其所在的碳原子形成3~6元环,更优选为多个Q与其所在的碳原子形成4~6元环,所述六元环包括但不限于苯环、苯酚、环己烷;Q形成的基团包括芳香环并基团、螺环。

[0032] 本发明满足上述条件的内酯类化合物可以进行本发明的氢化开环反应,得到羧酸类化合物。

[0033] 本发明对于所述内酯类化合物的来源不进行限定,市售即可。

[0034] 本发明所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸。

[0035] 在本发明中,所述加氢催化剂优选为贵金属负载型催化剂或金属络合型催化剂。所述贵金属负载型催化剂载体优选为活性炭,金属优选选自钨、铂、铑、钌中的一种或几种;所述金属络合型催化剂的金属优选选自钨、铂、铑、钌中的一种或几种,络合物优选为三苯基磷、1,2-二(二苯基磷)乙烷和1,1'-二(二苯基磷)二茂铁中的一种或几种。所述贵金属负载型催化剂更优选为Pd/C、Pt/C或Ru/C;所述金属络合型催化剂更优选为Pd(PPh₃)₂Cl₂、Ru(PPh₃)₂Cl₂或Rh(PPh₃)₃Cl。

[0036] 在本发明中,所述路易斯酸优选为金属三氟甲磺酸盐;更优选为AgOTf、Cu(OTf)₂、Al(OTf)₃、Fe(OTf)₃、Zr(OTf)₄、Hf(OTf)₄、Nb(OTf)₅、Ta(OTf)₅和W(OTf)₆中的一种或几种。

[0037] 在本发明中,所述加氢催化剂的摩尔量优选为内酯化合物摩尔量的0.01%~5%;更优选为0.1%~3%;最优选为0.5%~2%;所述路易斯酸的摩尔量优选为内酯化合物摩尔量的0.5%~10%;更优选1%~8%;最优选为2%~6%。

[0038] 在本发明中,所述氢气的氛围为使用氢气置换反应器中的空气,优选在常压下进行。更优选在反应器上方接氢气球。所述氢气的压力优选为1~50个大气压;更优选为1~30个大气压;最优选为1~20个大气压。

[0039] 在本发明中,所述反应温度优选为50℃~200℃,更优选为50℃~180℃;最优选为50℃~150℃;所述反应时间优选为1~48h;更优选为2~20h;最优选为4~16h。

[0040] 本发明通过上述反应温度、反应原料摩尔比、氢气压力等参数的控制,使得最终制备得到的羧酸化合物收率高。

[0041] 在本发明中,根据反应温度的选择以及具体内酯化合物的选择,溶剂也有不同的选择:

[0042] 当反应温度超过内酯化合物的熔点时,无需反应溶剂;

[0043] 当反应温度低于内酯化合物的熔点,优选使用反应溶剂。

[0044] 在本发明中,所述溶剂优选为羧酸类、烃类和醚类溶剂中的一种或几种;包括但不限于为二氯甲烷、醋酸。

[0045] 在本发明中,反应完毕后,优选经过分离得到羧酸类化合物纯品。

[0046] 所述分离优选用溶剂溶解、过滤、减压蒸馏,本发明对于所述过滤、减压蒸馏的具体方式不进行限定,本领域技术人员熟知的过滤、减压蒸馏即可。所述溶剂包括但不限于为二氯甲烷、醋酸。

[0047] 本发明分离羧酸完成后,优选还包括在分离羧酸的催化体系中重新加入原料内酯化合物、通入氢气,再次进行催化氢解反应,可以对催化体系重复利用。

[0048] 本发明提供了一种羧酸类化合物的制备方法,包括:内酯类化合物在复合催化剂的存在下,与氢气发生反应,得到羧酸类化合物;所述复合催化剂包括加氢催化剂和路易斯酸。本发明在加氢催化剂和路易斯酸复合催化剂的条件下,内酯化合物发生氢化开环反应,得到羧酸类化合物。本发明提供的反应条件温和、收率高,与传统的方法相比副产物少,符合绿色化学的要求,更具有工业价值。

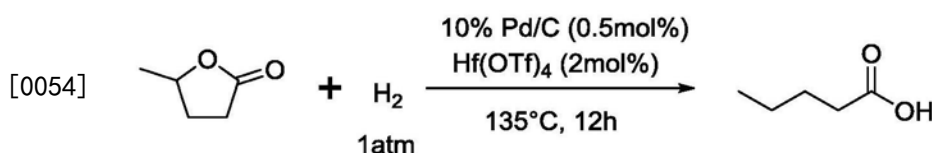
[0049] 本发明优选采用以下方式对制备得到的羧酸类化合物进行气相色谱和核磁鉴定：

[0050] 气相色谱仪：GC-2014C，色谱柱：DM-wax柱 (30m*0.32mm*0.25 μ m)；升温程序：100 $^{\circ}$ C (5min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 180 $^{\circ}$ C (3min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C (10min) 进样口温度：260 $^{\circ}$ C 检测器温度：280 $^{\circ}$ C。

[0051] 核磁：型号Bruker Avance 400spectrometer，室温下

[0052] 为了进一步说明本发明，以下结合实施例对本发明提供的羧酸类化合物的制备方法进行详细描述。

[0053] 实施例1



[0055] 在反应器中加入 γ -戊内酯 (0.5g, 5mmol)，钯碳催化剂 (10%，26.5mg, 0.025mmol, 0.5mol%) 和 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ (77.5mg, 0.1mmol, 2mol%)。反应器上方接氢气球，并用氢气置换反应器内空气。在常压氢气氛围下，于 135 $^{\circ}$ C 搅拌反应 12h 后，按照本发明所述的方式进行气相检测，结果表明：原料 γ -戊内酯完全转化，产品的纯度为 99%。按照下述方法对氢化开环反应完毕的反应体系进行分离处理，以获得目标产物正戊酸：将反应完毕的反应体系混合物用二氯甲烷溶解，过滤除去钯碳催化剂和 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ ，滤液旋干得到 0.49g 正戊酸，收率 96%。具体如表 1 所示，表 1 为本发明实施例 1~8 所述反应条件和收率结果。

[0056] 实施例 2

[0057] 具体反应过程与操作方法与实施例 1 相同，不同的是将 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 改为 $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ ，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为 79%，产品的纯度为 99%。具体如表 1 所示，表 1 为本发明实施例 1~8 所述反应条件和收率结果。

[0058] 实施例 3

[0059] 具体反应过程与操作方法与实施例 1 相同，不同的是将 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 改为 $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ ，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为 99%，产品的纯度为 99%。具体如表 1 所示，表 1 为本发明实施例 1~8 所述反应条件和收率结果。

[0060] 实施例 4

[0061] 具体反应过程与操作方法与实施例 1 相同，不同的是将 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 改为 $\text{Ag}(\text{OTf})$ ，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为 88%，产品的纯度为 99%。具体如表 1 所示，表 1 为本发明实施例 1~8 所述反应条件和收率结果。

[0062] 实施例 5

[0063] 具体反应过程与操作方法与实施例 1 相同，不同的是将 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 改为 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为 96%，产品的纯度为 99%。具体如表 1 所示，表 1 为本发明实施例 1~8 所述反应条件和收率结果。

[0064] 实施例 6

[0065] 具体反应过程与操作方法与实施例 1 相同，不同的是将 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 改为 $\text{Ta}(\text{OTf})_5$ ，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为 99%，产品的纯度为 99%。具体如表 1 所示，表 1 为本发明实施例 1~8 所述反应条件和收率结果。

[0066] 实施例 7

[0067] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是将Hf(OTf)₄改为W(OTf)₆,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表1所示,表1为本发明实施例1~8所述反应条件和收率结果。

[0068] 实施例8

[0069] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是将Hf(OTf)₄改为Nb(OTf)₅,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表1所示,表1为本发明实施例1~8所述反应条件和收率结果。

[0070] 表1本发明实施例1~8所述反应条件和收率结果

实施 例	催化 剂	三氟甲磺酸 盐	温 度 [°C]	时 间 [h]	戊 酸 产 率 [%]	
[0071]	1	Pd/C	Hf(OTf) ₄	135	12	96
	2	Pd/C	Fe(OTf) ₃	135	12	79
	3	Pd/C	Zr(OTf) ₄	135	12	99
	4	Pd/C	Ag(OTf)	135	12	88
	5	Pd/C	Al(OTf) ₃	135	12	82
[0072]	6	Pd/C	Ta(OTf) ₅	135	12	99
	7	Pd/C	W(OTf) ₆	135	12	99
	8	Pd/C	Nb(OTf) ₅	135	12	99

[0073] 实施例9

[0074] 反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,贵金属负载型催化剂Pd/C的添加量为5mol%,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0075] 实施例10

[0076] 反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,贵金属负载型催化剂Pd/C的添加量为10mol%,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0077] 实施例11

[0078] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,贵金属负载型催化剂Pd/C改为Ru/C,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为88%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0079] 实施例12

[0080] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,贵金属负载型催化剂Pd/C改为Pt/C,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为

99%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0081] 实施例13

[0082] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，加氢催化剂用的是Pd(PPh₃)₂Cl₂，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为71%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0083] 实施例14

[0084] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，加氢催化剂用的是Ru(PPh₃)₃Cl₂，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为76%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0085] 实施例15

[0086] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，加氢催化剂用的是Rh(PPh₃)₃Cl，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为98%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0087] 实施例16

[0088] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，反应时间为2小时，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为71%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0089] 实施例17

[0090] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，反应时间为8小时，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为92%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0091] 实施例18

[0092] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，反应时间为16小时，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0093] 实施例19

[0094] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，反应温度为110℃，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为33%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0095] 实施例20

[0096] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，反应温度为150℃，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0097] 实施例21

[0098] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同，不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆，反应温度为200℃，其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%，产品的纯度为99%。具体如表2所示，表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0099] 实施例22

[0100] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,反应的氢气压力为10atm,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0101] 实施例23

[0102] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,反应的氢气压力为30atm,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0103] 实施例24

[0104] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,反应的氢气压力为50atm,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

[0105] 实施例25

[0106] 具体反应过程与操作方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆,反应的氢气压力为100atm,其他反应条件不变。所得产物戊酸的收率为99%,产品的纯度为99%。具体如表2所示,表2为本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果。

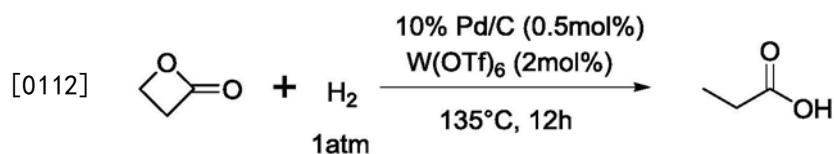
[0107] 表2本发明实施例9~25所述反应条件和收率结果

实施 例	催化 剂	三氟甲磺 酸盐	温度 [°C]	压力	时 间 [h]	戊酸产 率 [%]
9	5mol% Pd/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	99
10	10mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	99
11	0.5mol%Ru/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	88
12	0.5mol% Pt/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	99
13	0.5mol% Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	71
14	0.5mol% Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	76
[0108] 15	0.5mol% Rh(PPh ₃) ₃ Cl	W(OTf) ₆	135	1 atm	12	98
16	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	4	71
17	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	8	92
18	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	1 atm	16	99
19	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	110	1 atm	12	33
20	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	150	1 atm	12	99
21	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	200	1 atm	12	99
22	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	10atm	12	99
23	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	30atm	12	99
24	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	50atm	12	99
25	0.5mol%Pd/C	W(OTf) ₆	135	100atm	12	99

[0109] 实施例26

[0110] 具体反应过程与检测方法与实施例1相同,不同的是所选用的三氟甲磺酸盐为W(OTf)₆, γ-戊内酯的量为100mmol,其他反应条件不变。待反应完毕后,经减压蒸馏蒸除所剩原料以及产物,随后继续添加100mmol的 γ-戊内酯重复上述操作,连续操作五次,所得产物戊酸的收率分别为99%、99%、98%、95%、95%。且产品正戊酸的纯度均是>99%。

[0111] 实施例27由丙内酯制备丙酸



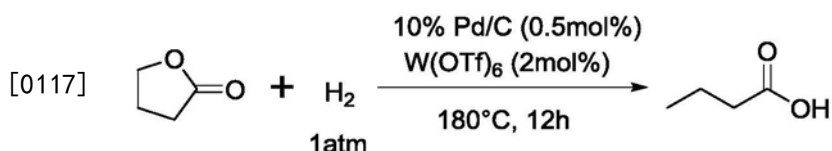
[0113] 具体方法如下:在反应器中加入丙内酯(0.36g,5mmol),钯碳催化剂(10%,26.5mg,0.025mmol,0.5mol%)和W(OTf)₆(107.8mg,0.1mmol,2mol%)。反应器上方接氢气

球,并用氢气置换反应器内空气。在常压氢气氛围下,于135℃搅拌反应12h后,经气相检测,原料 γ -戊内酯完全转化,且只有正戊酸。按照下述方法对氢化开环反应完毕的反应体系进行分离处理,以获得目标产物正戊酸:将反应完毕的反应体系混合物用二氯甲烷溶解,过滤除去钨碳催化剂和 $W(OTf)_6$,测的丙酸的收率99%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0114] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ =2.40 (q, J =7.6, 2H), 1.16 (t, J =7.6, 3H) .

[0115] ^{13}C NMR (101MHz, $CDCl_3$) δ =181.17, 27.44, 8.80.

[0116] 实施例28由 γ -丁内酯制备正丁酸

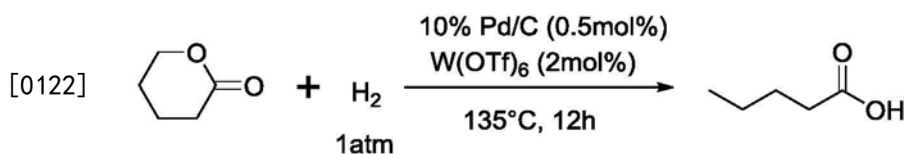


[0118] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为180℃,产率56%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0119] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ =2.34 (t, J =7.4, 2H), 1.74-1.60 (m, 2H), 0.98 (t, J =7.4, 3H) .

[0120] ^{13}C NMR (101MHz, $CDCl_3$) δ =180.59, 35.97, 18.12, 13.53.

[0121] 实施例29由 δ -戊内酯制备正戊酸

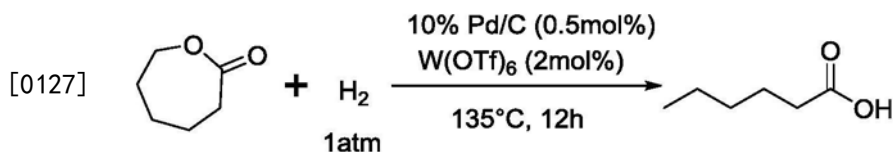


[0123] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率44%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0124] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ =2.36 (t, J =7.5, 2H), 1.68-1.57 (m, 2H), 1.43-1.32 (m, 2H), 0.93 (t, J =7.4, 3H) .

[0125] ^{13}C NMR (101MHz, $CDCl_3$) δ =180.75, 33.86, 26.71, 22.17, 13.68.

[0126] 实施例30由 ϵ -己内酯制备正己酸

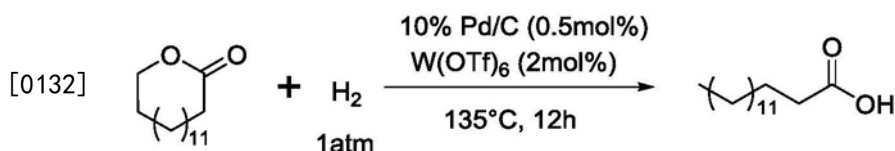


[0128] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率62%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0129] 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ =2.35 (t, J =7.5, 2H), 1.70-1.58 (m, 2H), 1.41-1.27 (m, 4H), 0.90 (t, J =6.9, 3H) .

[0130] ^{13}C NMR (101MHz, $CDCl_3$) δ =180.57, 34.10, 31.20, 24.36, 22.29, 13.86.

[0131] 实施例31由环十五内酯制备正十五酸

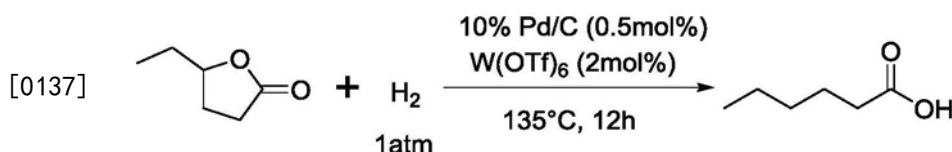


[0133] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率71%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0134] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.35 (t, J =7.5, 2H), 1.68-1.58 (m, 2H), 1.26 (m, 22H), 0.88 (t, J =6.8, 3H) .

[0135] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =179.93, 34.03, 31.94, 29.70, 29.68, 29.67, 29.66, 29.61, 29.45, 29.38, 29.26, 29.07, 24.69, 22.71, 14.14.

[0136] 实施例32由 γ -己内酯制备正己酸

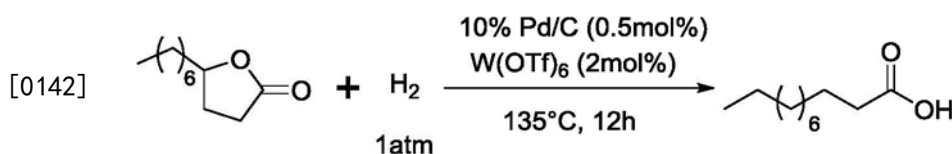


[0138] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率97%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0139] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.35 (t, J =7.5, 2H), 1.70-1.58 (m, 2H), 1.41-1.27 (m, 4H), 0.90 (t, J =6.9, 3H) .

[0140] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =180.57, 34.10, 31.20, 24.36, 22.29, 13.86.

[0141] 实施例33由 γ -庚内酯制备正庚酸

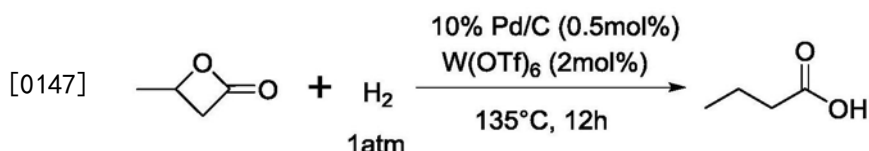


[0143] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率90%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0144] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.35 (t, J =7.5, 2H), 1.67-1.59 (m, 2H), 1.22-1.36 (m, 14H), 0.88 (t, J =6.8, 3H) .

[0145] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =180.59, 34.14, 31.90, 29.56, 29.45, 29.32, 29.25, 29.07, 24.67, 22.69, 14.11.

[0146] 实施例34由 β -丁内酯制备正丁酸

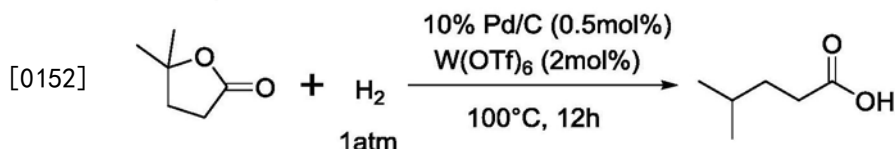


[0148] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率96%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0149] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.34 (t, J =7.4, 2H), 1.74-1.60 (m, 2H), 0.98 (t, J =7.4, 3H) .

[0150] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =180.59, 35.97, 18.12, 13.53.

[0151] 实施例35由5,5-二甲基-二氢-呋喃-2-酮制备4-甲基戊酸

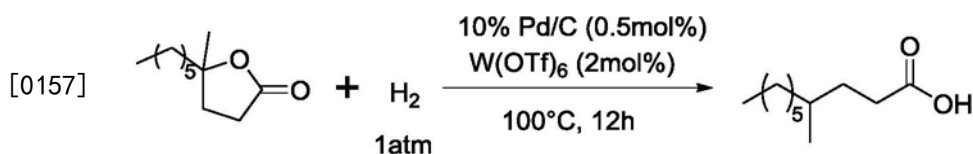


[0153] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为100°C,产率95%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0154] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) $\delta=2.39-2.33$ (t, $J=8$, 2H), $1.66-1.50$ (m, 3H), 0.91 (d, $J=6.4$, 6H) .

[0155] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) $\delta=180.86, 33.45, 32.19, 27.58, 22.18$.

[0156] 实施例36由二氢茉莉内酯制备4-甲基癸酸

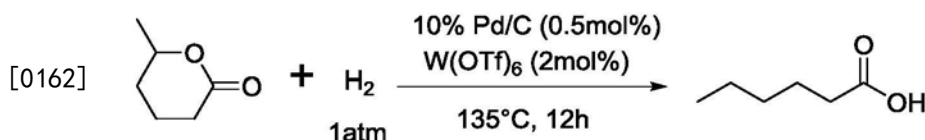


[0158] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为100°C,产率96%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0159] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) $\delta=2.46-2.26$ (m, 2H), $1.73-1.62$ (m, 1H), $1.50-1.38$ (m, 2H), 1.28 (m, 9H), $1.17-1.08$ (m, 1H), $0.95-0.81$ (m, 6H) .

[0160] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) $\delta=180.63, 36.62, 32.32, 31.90, 31.87, 31.61, 29.58, 26.87, 22.68, 19.25, 14.12$.

[0161] 实施例37由 δ -己内酯制备正己酸

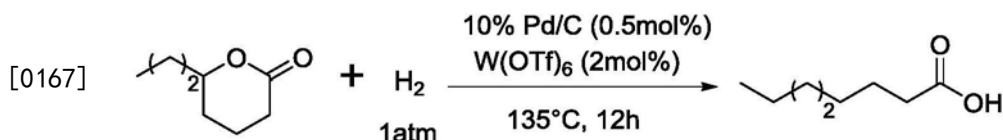


[0163] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率96%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0164] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) $\delta=2.35$ (t, $J=7.5$, 2H), $1.70-1.58$ (m, 2H), $1.41-1.27$ (m, 4H), 0.90 (t, $J=6.9$, 3H) .

[0165] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) $\delta=180.57, 34.10, 31.20, 24.36, 22.29, 13.86$.

[0166] 实施例38由 δ -辛内酯制备正辛酸



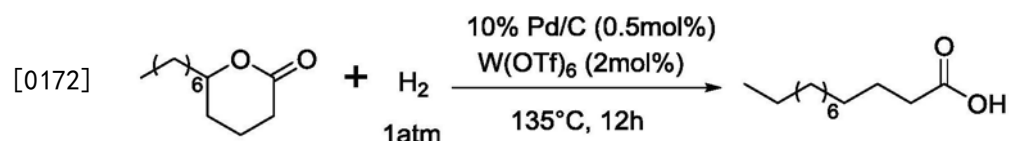
[0168] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率92%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0169] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) $\delta=2.35$ (t, $J=7.5$, 2H), $1.67-1.59$ (m, 2H), $1.36-1.25$ (m,

8H), 0.88 (t, J=6.9, 3H).

[0170] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =180.48, 34.11, 31.64, 29.02, 28.91, 24.68, 22.60, 14.07.

[0171] 实施例39由 δ -十二内酯制备正十二酸

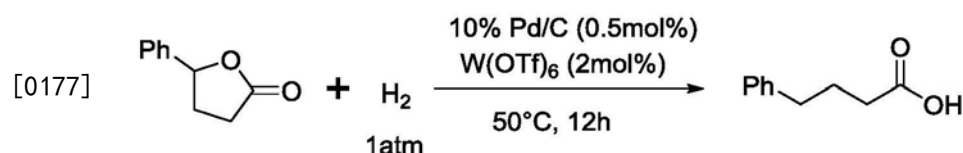


[0173] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率94%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0174] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.35 (t, J=7.5, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.26 (m, 16H), 0.88 (t, J=6.8, 3H).

[0175] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =180.43, 33.93, 31.92, 29.60, 29.49, 29.44, 29.34, 29.25, 29.07, 24.69, 22.70, 14.13.

[0176] 实施例40由 γ -苯基- γ -丁内酯制备苯丁酸

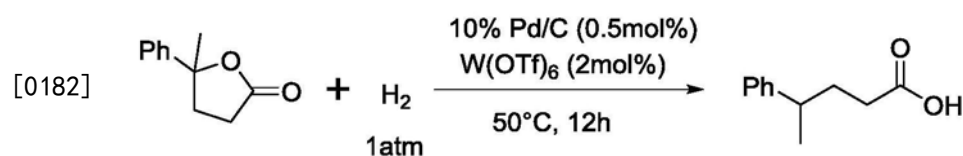


[0178] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为50°C,产率95%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0179] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =7.29 (t, J=7.4, 2H), 7.23-7.16 (m, 3H), 2.70-2.65 (m, 2H), 2.38 (t, J=7.5, 2H), 2.01-1.93 (m, 2H).

[0180] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =179.64, 141.19, 128.50, 128.44, 126.07, 34.99, 33.26, 26.21.

[0181] 实施例41由 γ -苯基- γ -甲基- γ -丁内酯制备4-甲基苯丁酸

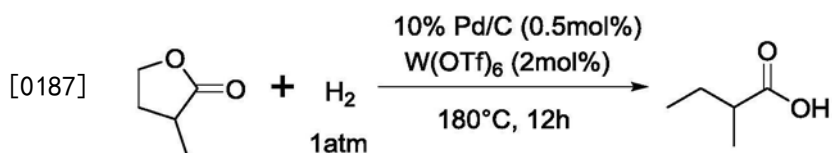


[0183] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为50°C,产率96%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0184] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =7.30 (t, J=7.5, 2H), 7.24-7.14 (m, 3H), 2.78-2.68 (m, 1H), 2.30-2.17 (m, 2H), 2.00-1.85 (m, 2H), 1.28 (d, J=6.9, 3H).

[0185] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =179.81, 146.03, 128.53, 127.02, 126.31, 39.30, 32.91, 32.21, 22.19.

[0186] 实施例42由 α -甲基- γ -丁内酯制备2-甲基正丁酸

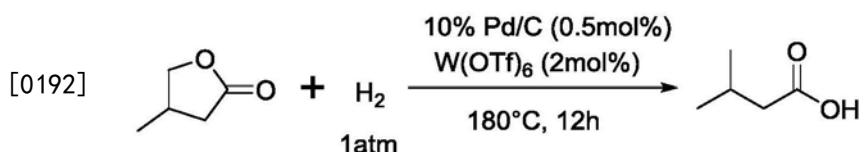


[0188] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为180℃,产率33%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0189] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.46-2.34 (m, 1H), 1.78-1.65 (m, 1H), 1.57-1.44 (m, 1H), 1.18 (d, $J=7.0$, 3H), 0.95 (t, $J=7.5$, 3H).

[0190] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =183.51, 40.90, 26.52, 16.35, 11.53.

[0191] 实施例43由 β -甲基- γ -丁内酯制备3-甲基正丁酸

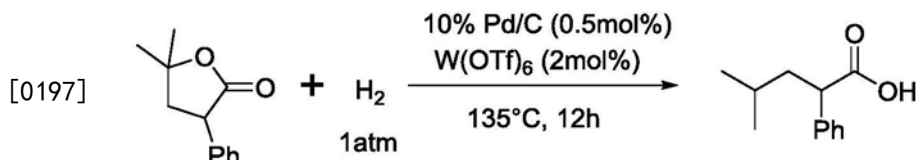


[0193] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是将反应温度改为180℃,产率46%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0194] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =2.24 (d, $J=7.0$, 2H), 2.17-2.06 (m, 1H), 0.99 (d, $J=6.6$, 6H).

[0195] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =179.44, 43.12, 25.49, 22.35.

[0196] 实施例44:由5,5-二甲基-3-苯基氧杂环戊-2-酮制备4-甲基-2-苯基戊酸

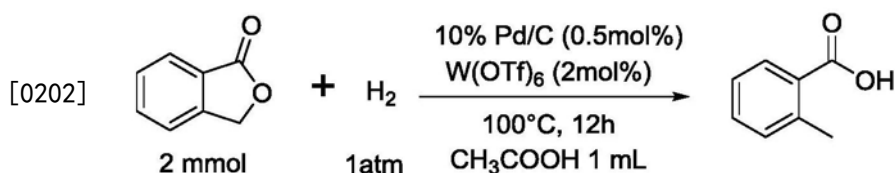


[0198] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,产率25%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0199] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =7.37-7.23 (m, 5H), 3.66 (t, $J=7.8$, 1H), 1.95 (dt, $J=13.7$, 7.6, 1H), 1.73-1.65 (m, 1H), 1.48 (dt, $J=13.6$, 6.7, 1H), 0.90 (d, $J=6.6$, 6H).

[0200] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =180.24, 138.59, 128.66, 128.11, 127.42, 49.44, 42.00, 25.74, 22.61, 22.19.

[0201] 实施例45由苯胺制备邻甲基苯甲酸

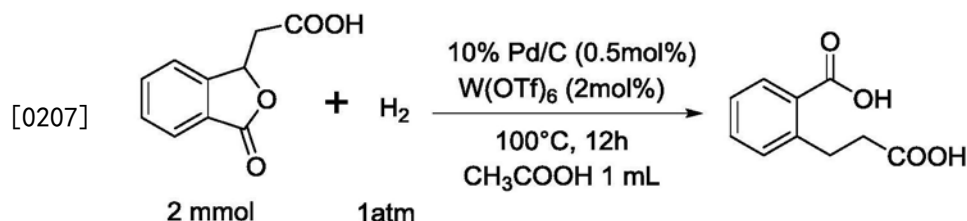


[0203] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为100℃,产率67%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0204] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 8.08 (m, 1H) , 7.49-7.43 (m, 1H) , 7.29 (t, J = 7.4, 2H) , 2.67 (s, 3H) .

[0205] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 173.48, 141.42, 133.01, 131.96, 131.63, 128.33, 125.89, 22.18.

[0206] 实施例46由苯酐-3-乙酸制备3-(2-羧基苯基)丙酸

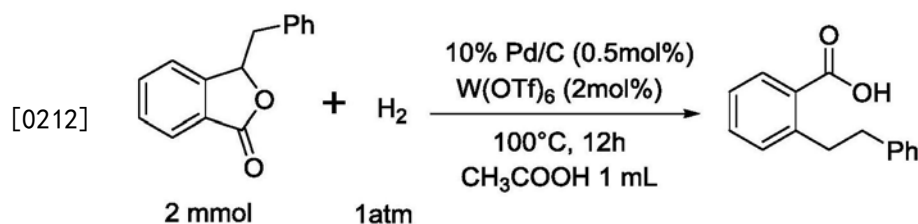


[0208] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为100°C,产率67%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0209] ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ = 12.53 (s, 2H) , 7.81 (dd, J = 7.6, 1.2, 1H) , 7.46 (td, J = 7.5, 1.3, 1H) , 7.37-7.26 (m, 2H) , 3.14 (t, J = 7.8, 2H) , 2.52 (t, J = 7.8, 2H) .

[0210] ^{13}C NMR (101MHz, DMSO) δ = 174.24, 169.11, 142.31, 132.24, 131.22, 130.86, 130.78, 126.76, 35.80, 29.55.

[0211] 实施例47由3-苄基苯酐制备2-苄基苯甲酸

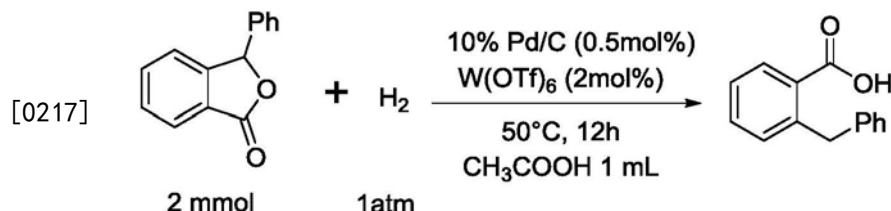


[0213] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为100°C,产率86%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0214] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 8.11 (d, J = 7.8, 1H) , 7.48 (td, J = 7.8, 1.4, 1H) , 7.26 (m, 7H) , 3.38-3.30 (t, J = 8.0, 2H) , 2.99-2.91 (t, J = 8.0, 2H) .

[0215] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 172.88, 144.85, 141.94, 133.07, 131.86, 131.55, 128.59, 128.38, 128.01, 126.27, 125.93, 38.14, 37.16.

[0216] 实施例48由3-苯基苯酐制备2-苯基苯甲酸

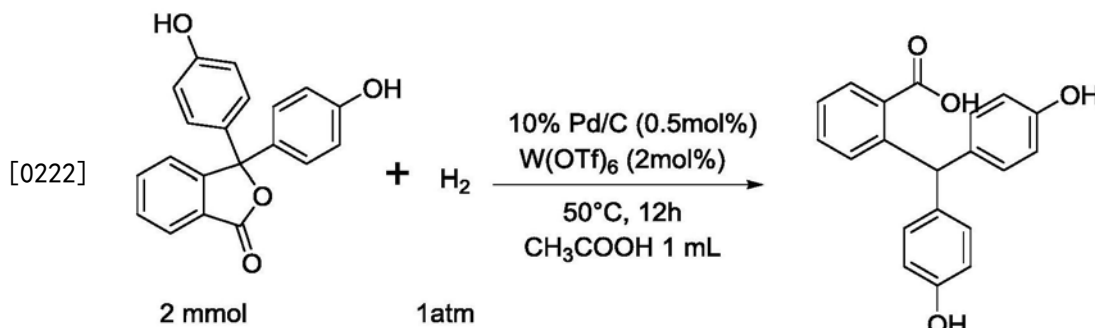


[0218] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为50°C,产率91%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0219] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 8.07 (d, J = 7.7, 1H) , 7.48 (td, J = 7.6, 1.5, 1H) , 7.26 (m, 8H) , 4.46 (s, 2H) .

[0220] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 172.41, 143.48, 140.72, 133.01, 131.79, 131.70, 129.07, 128.37, 126.38, 126.01, 39.62.

[0221] 实施例49由酚酞制备2-(双(4-羟基苯基)甲基)苯甲酸

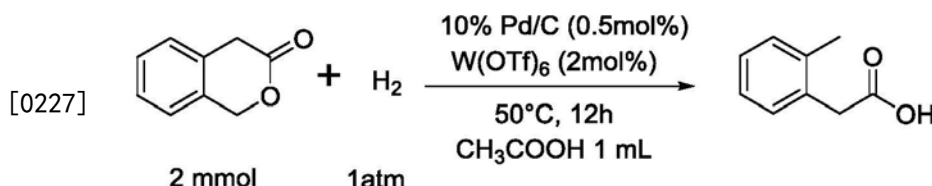


[0223] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为50℃,产率94%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0224] ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ = 12.82 (s, 1H) , 9.25 (s, 2H) , 7.72 (d, J = 7.6, 1H) , 7.42 (dd, J = 10.9, 4.3, 1H) , 7.28 (t, J = 7.5, 1H) , 6.98 (d, J = 7.8, 1H) , 6.78 (d, J = 8.4, 4H) , 6.66 (d, J = 8.3, 4H) , 6.39 (s, 1H) .

[0225] ^{13}C NMR (101MHz, DMSO) δ = 169.55, 155.93, 145.39, 134.83, 131.93, 131.41, 130.62, 130.50, 130.30, 126.37, 115.41, 50.00.

[0226] 实施例50由3-异色酮制备邻甲基苯乙酸

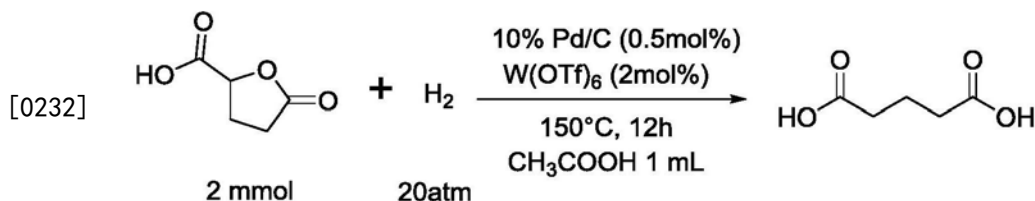


[0228] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为50℃,产率98%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0229] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 7.23-7.14 (m, 4H) , 3.67 (s, 2H) , 2.32 (s, 3H) .

[0230] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 177.24, 136.96, 132.03, 130.03, 130.44, 127.72, 126.23, 38.81, 19.58.

[0231] 实施例51由四氢-5-氧代-2-呋喃羧酸制备戊二酸



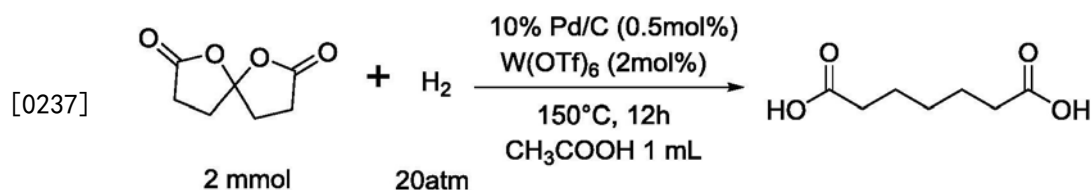
[0233] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为150℃,氢压为2MPa,产率40%,产品的纯度为99%。对产物

采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0234] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) $\delta=2.46$ (t, $J=6.8$, 4H) , $2.07-1.99$ (m, 2H) .

[0235] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) $\delta=178.28, 33.10, 19.86$.

[0236] 实施例52由1,6-二氧杂螺[4.4]壬烷-2,7-二酮制备庚二酸

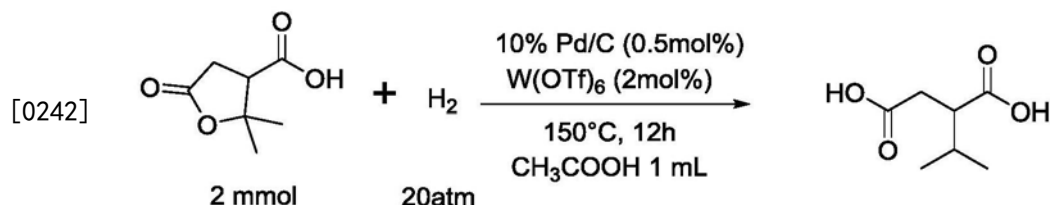


[0238] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为150℃,氢压为2MPa,产率78%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0239] ^1H NMR (400MHz, D_2O) $\delta=2.24$ (t, $J=7.4$, 4H) , $1.53-1.40$ (m, 4H) , $1.26-1.17$ (m, 2H) .

[0240] ^{13}C NMR (101MHz, D_2O) $\delta=178.93, 33.49, 27.53, 23.81$.

[0241] 实施例53由氧化松节油酸制备2-异丙基琥珀酸

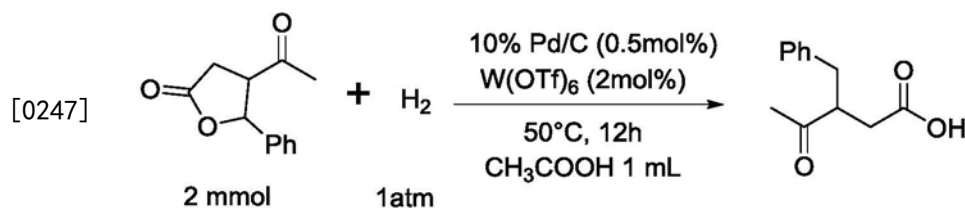


[0243] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为150℃,氢压为2MPa,产率86%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0244] ^1H NMR (400MHz, D_2O) $\delta=2.65-2.48$ (m, 3H) , 1.87 (m, 1H) , 0.86 (t, $J=6.7$, 6H) .

[0245] ^{13}C NMR (101MHz, D_2O) $\delta=179.41, 176.97, 47.66, 32.90, 29.60, 19.20, 18.67$.

[0246] 实施例54由4-甲基-5-苯基二氢呋喃-2(3H)-酮制备3-苯基-4-氧代戊酸

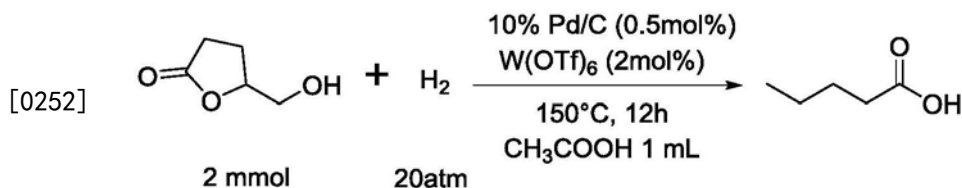


[0248] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为50℃,产率75%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0249] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) $\delta=7.22$ (m, 5H) , $3.30-3.16$ (m, 1H) , 2.91 (dd, $J=13.6, 6.9$, 1H) , 2.77 (dd, $J=17.5, 10.1$, 1H) , 2.59 (dd, $J=13.6, 8.3$, 1H) , 2.35 (dd, $J=17.5, 4.0$, 1H) , 2.09 (s, 3H) .

[0250] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) $\delta=211.13, 177.94, 138.04, 128.92, 128.76, 126.86, 49.50, 37.57, 34.96, 30.24$.

[0251] 实施例55由5-(羟基甲基)二氢呋喃-2(3H)-酮制备正戊酸

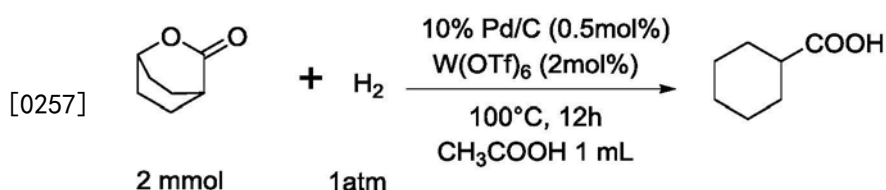


[0253] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为150℃,氢压为2MPa,产率45%,产品的纯度为69%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0254] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 2.36 (t, J = 7.5, 2H), 1.68-1.57 (m, 2H), 1.43-1.32 (m, 2H), 0.93 (t, J = 7.4, 3H).

[0255] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 180.75, 33.86, 26.71, 22.17, 13.68.

[0256] 实施例56由5-(羟基甲基)二氢呋喃-2(3H)-酮制备正戊酸

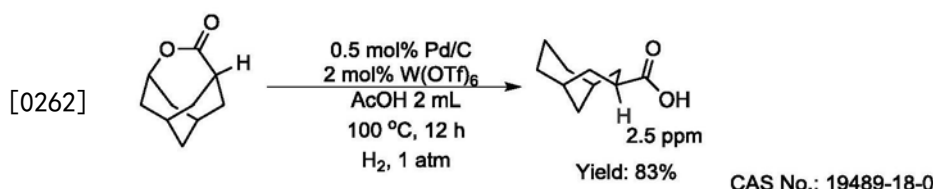


[0258] 具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为100℃,产率85%,产品的纯度为99%。对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0259] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 2.33 (tt, J = 11.2, 3.6, 1H), 1.94 (m, 2H), 1.80-1.72 (m, 2H), 1.69-1.60 (m, 1H), 1.51-1.39 (m, 2H), 1.35-1.19 (m, 3H).

[0260] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 182.95, 42.96, 28.75, 25.68, 25.32.

[0261] 实施例57由金刚烷内酯制备椅式构型的双环[3.3.1]壬烷-3-羧酸



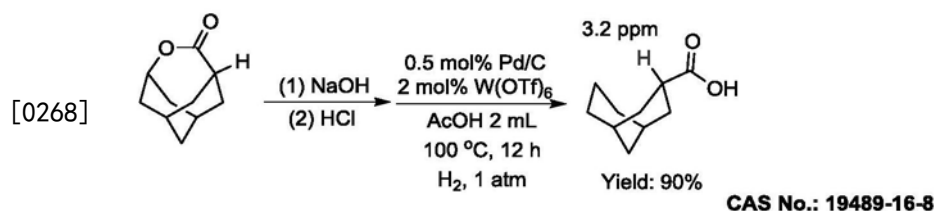
[0263] 反应的具体反应过程与操作方法与实施例27相同,不同的是所用的底物为2mmol,并添加1mL的醋酸作为溶剂,反应温度为100℃,产率83%,产品的纯度为99%。对产物进行单晶衍射,结果如图1所示,图1为本发明实施例57制备得到产物的单晶衍射图;

[0264] 对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0265] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 2.64-2.48 (m, 1H), 2.26-1.27 (m, 14H).

[0266] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 183.31, 35.90, 32.88, 29.12, 28.87, 24.81, 15.93.

[0267] 实施例58由金刚烷内酯制备船式构型的双环[3.3.1]壬烷-3-羧酸



[0269] 反应的具体反应过程与操作方法,首先是用于20mL的氢氧化钠溶液(2mol/L)中添加5mmol的底物,加热回流反应60min,随后用稀盐酸酸化至pH<1,经萃取得到相应的产物。后续反应过程与实施例57一致,产率为90%,产品的纯度为99%。对产物进行单晶衍射,结果如图2所示,图2为本发明实施例58制备得到产物的单晶衍射图;

[0270] 对产物采用本发明所述的方式进行核磁鉴定,产物的核磁数据如下:

[0271] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =3.21-3.07 (m, 1H), 2.01-1.49 (m, 14H) .

[0272] ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ =182.51, 38.92, 34.05, 33.67, 30.82, 27.37, 22.01 .

[0273] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

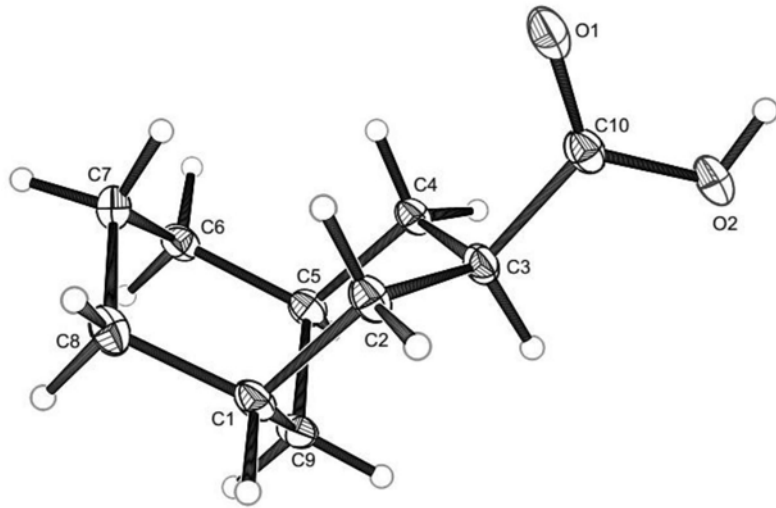


图1

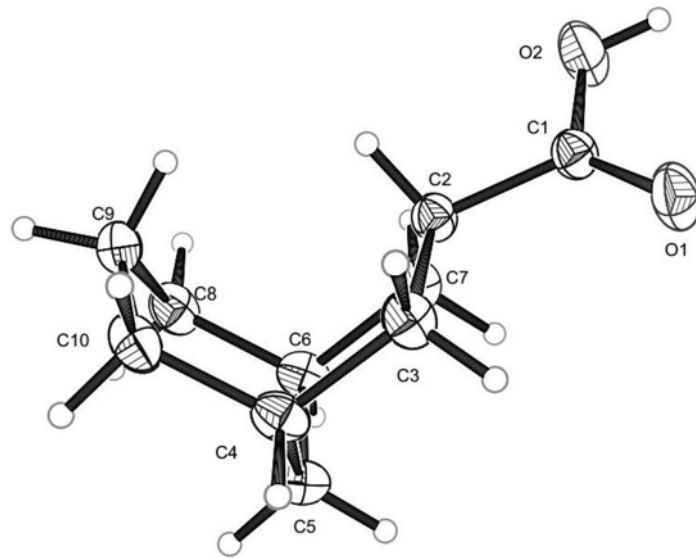


图2