

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C07C 51/14

C07C 67/38

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191498.4

[45]授权公告日 1999 年 11 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1046263C

[22]申请日 94.3.18 [24]颁证日 99.8.28  
 [21]申请号 94191498.4  
 [30]优先权  
 [32]93.3.19 [33]EP [31]93200821.2  
 [86]国际申请 PCT/EP94/00894 94.3.18  
 [87]国际公布 WO94/21585 英 94.9.29  
 [85]进入国家阶段日期 95.9.18  
 [73]专利权人 国际壳牌研究有限公司  
 地址 荷兰海牙  
 [72]发明人 E·德林特 E·克拉格威科  
 [56]参考文献  
 CN1024635 1991. 2.27 B01J31/24  
 CN1045234 1990. 9.12 B01J31/28  
 审查员 唐铁军

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
 务所  
 代理人 周中琦

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 炔属不饱和化合物羰基化的方法

[57]摘要

一种在含有一个或多个可去除氢原子的糠核化合物和一种催化剂体系存在下将炔属不饱和化合物羰基化的方法,该催化剂体系基于:(a)铂源,(b)具有通式(I)的双膦: $R^1R^2PRPR^3R^4$ ,其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别独立地代表烷基,该烷基可未取代或被选自包括氟基和烷氧基的一个或多个取代基取代,R 代表桥中含有 2—5 个原子的二价桥连基团,以及(c)一种阴离子源,它是一种 pKa 小于 4 的酸的共轭碱。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种在含有一个或多个可去除氢原子的亲核化合物和一种催化剂体系存在下将炔属不饱和化合物羰基化的方法，该催化剂体系基于：

( a ) 铂源，

( b ) 具有下列通式的膦



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别独立地代表烷基，该烷基可未取代或被选自包括氟基和烷氧基的一个或多个取代基取代，R 代表桥中含有 2 - 5 个原子的二价桥连基团，以及

( c ) 一种阴离子源，它是一种 pKa 小于 4 的酸的共轭碱。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所用的催化剂体系就 ( a ) 来说是基于一种有机铂配合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于催化剂体系就 ( a ) 来说是基于乙酰丙酮铂 ( II ) 。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于所用的催化剂体系就 ( b ) 来说是基于式 ( I ) 的双膦，其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别独立地代表芳基基团，该芳基基团可未取代或被选自包括氟基和含有 1 - 4 个碳原子的烷氧基的一个或多个取代基取代，R 代表桥中含有 3 个碳原子的二价桥连基团。

5. 根据权利要求 4 的方法，其特征在于催化剂体系就 ( b ) 来说是基于 1, 3 - 双 ( 二苯基膦 ) 丙烷。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所用的催化剂体系就 (c) 来说是基于磺酸。
7. 根据权利要求 6 的方法, 其特征在于磺酸是烷基磺酸。
8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于: 磺酸是叔丁基磺酸。
9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于式 (I) 的双膦的用量是 0.5-10 摩尔每摩尔铂。
10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于式 (I) 的双膦的用量是在 0.7-3 摩尔每摩尔铂范围内。
11. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于催化剂的用量是每摩尔炔属不饱和化合物用  $10^{-6}$  至  $10^{-1}$  摩尔铂。
12. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所用的炔属不饱和化合物为乙炔或丙炔。
13. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所用的含有一个或多个可去除的氢原子的亲核化合物为含有 1 - 6 个碳原子的醇。
14. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于所用的亲核化合物为 1 - 丁醇。
15. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于反应在 50 - 200  $^{\circ}\text{C}$  的温度范围内进行。
16. 根据权利要求 15 的方法, 其特征在于反应温度是在 70 - 140  $^{\circ}\text{C}$  的范围内。
17. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于反应在 2 - 80 巴的压力范围内进行。

18. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于反应是在一种质子惰性溶剂的存在下进行的。

19. 权利要求 18 的方法, 其特征在于在于所用的溶剂是醚。

20. 权利要求 19 的方法, 其特征在于所用的溶剂是 1, 2 - 亚乙基二醇二甲醚。

# 说 明 书

---

## 炔属不饱和化合物羰基化的方法

本发明涉及一种在含有至少一个可去除的氢原子的亲核化合物的存在下将炔属不饱和化合物羰基化的方法。

本发明特别涉及不饱和羧酸如丙烯酸和甲基丙烯酸的酯的制备。这些酸的烷基酯，特别是甲基酯和乙基酯具有确定的工业价值。

将炔属不饱和化合物羰基化制备不饱和酸酯的方法是已知的。EP—186228 阐述了一种将炔属不饱和化合物羰基化的方法，该方法中使用了由钼化合物、膦和质子酸组成的催化剂体系。实施例中说明了所用的选择性取代的烷基膦，如（取代的）三苯基膦。该膦的用量很大，即每克原子钼需要 5—500 摩尔膦。

EP 386833、EP 386834、EP 441446 和 EP 441447 公开了炔属或烯属不饱和化合物羰基化的其它方法。这些参考文献的方法中，用于制备不饱和酸酯的催化剂体系包括第 VIII 族金属源、具有含亚胺型氮原子芳香族取代基的膦、以及质子酸。在 EP 386833 中，膦中保留的取代基可选择性地被芳基基团取代；在 EP 386834 中，催化剂还包括叔胺；在 EP 441447 中，催化剂还包括一种烷基磺酸阴离子。这些参考文献的实施例中除一个之外均使用了含有钼和吡啶膦配位体的催化剂体系，一个例外是用了乙酸镍 (II)。

业已研究，是否用不饱和化合物羰基化制备酯只限于使用含钼

催化剂，或者，如果催化剂是基于除钨以外的 VIII 族金属，是否能得到令人满意的转化率和产率。

GB2202165 阐述了在氢的存在下乙烯、丙烯酸或丙酸酯与一

氧化碳的反应，所用的催化剂体系是由铂（II）化合物、含有至少两个与铂原子配位的磷原子的有机配位体，以及 pKa 小于 3 的质子酸。作为不饱和化合物原料，仅提到乙烯、丙烯酸和丙烯酸酯。

此外，尽管原料的转化很好，但该过程的主要反应产物不是酯而是酮。

令人惊奇的是，现已发现通过选择炔属不饱和化合物作为原料，含铂的催化剂也可很好地用于制备不饱和羧酸酯。另外发现，所形成的二烯属副产物产率很高。由于其中含有两个双键，因此可作为适宜的中间体制备多种有用的产品。

本发明涉及一种在含有一个或多个可去除氢原子的亲核化合物和一种催化剂体系存在下将炔属不饱和化合物羧基化的方法，该催化剂体系基于：

(a) 铂源，

(b) 具有下列通式的膦



其中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别独立地代表烷基，该烷基可未取代或被选自包括氟基和烷氧基的一个或多个取代基取代，R 代表桥中含有 2 - 5 个原子的二价桥连基团，以及

(c) 一种阴离子源，它是一种 pKa 小于 4 的酸的共轭碱。

本发明的催化剂体系，就 (a) 来说，是基于铂源。可选用任何能与式 (I) 所示的双膦中的两个磷原子配合的铂化合物。

适合的化合物包括铂 (II) 盐，如四氟基铂酸钾、四氟基铂酸钠、三氯 (乙烯) 铂酸 (II) 钾、硫酸氢双 (苯甲腈) 铂、四氟铂

酸 (II) 钾、硫酸氢双 (三苯基膦) 钾和三氟 (乙烯) 铂酸 (II) 钾。铂与羧基的盐也是适合的, 特别是铂与含有至多 12 个碳原子的羧酸 (例如乙酸) 的盐。

优选的铂源是有机铂 (II) 配合物, 特别是乙酰丙酮铂 (II)。

作为本发明催化剂体系的组成部分 (b) 的具有式 (I) 的双膦中, 优选  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  分别独立地代表芳基基团, 该芳基基团可未取代或被选自包括卤原子和含有 1—4 个碳原子的烷氧基的一个或多个取代基取代。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  代表的芳基基团包括: 取代的或未取代的萘基和苯基基团。例如: 苯基、对甲苯基、对甲氧苯基和对氯苯基基团。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  可代表不同的基团, 但优选是相同的。

具有式 (I) 的双膦中 R 代表二价桥连基团, 优选桥中含有 2—4 个原子, 特别是 3 个原子。桥原子优选均为碳原子, 但含有碳链的桥连基团中若夹杂杂原子 (如氧原子) 也是适合的。

适合的双膦的例子是 1, 2—双 (二苯基膦) 乙烷、1, 2—双 (二苯基膦) 乙烯、1, 3—双 (二苯基膦) 丙烷、1, 3—双 (二乙基膦) 丙烷, 1, 4—双 (二苯基膦) 丁烷、1, 3—双 (二—异丙基膦) 丙烷和 1, 3—双 (二—对—甲氧基苯基膦) 丙烷。特别优选 1, 3—双 (二苯基膦) 丙烷。

作为本发明催化剂体系的组成部分 (C) 的阴离子源, 任何能产生这些阴离子的化合物都被认为是适合的。优选的阴离子是未配位的或基本上未配位的阴离子。在本说明书范围内是指催化剂中的阴离子和铂之间几乎不或者不发生共价反应。

优选的阴离子源是酸, 阴离子是其共轭碱。酸的  $pK_a$  小于 4



(在 18 °C 的水溶液中测定), 优选小于 2。

其它合适的阴离子源是这些酸的盐。可用常见的金属盐, 包括非贵重过渡金属, 如锆、钒、铬、锰、钴、镍和铁(II)。

本发明催化剂体系中适合的阴离子的典型的例子是: 磷酸、磷酸、硫酸、磺酸和三卤乙酸的阴离子。

磺酸是优选的阴离子源, 例如甲磺酸、三氟甲磺酸和对甲苯磺酸。

最优选烷基磺酸, 特别是叔丁基磺酸。

按照本发明的方法, 与周期表中 VIII 族贵金属的用量相比, 双膦的摩尔用量较小。这与 EP - 186228 中的方法相反。当然, 使用摩尔过量的双膦通常具有优越性。

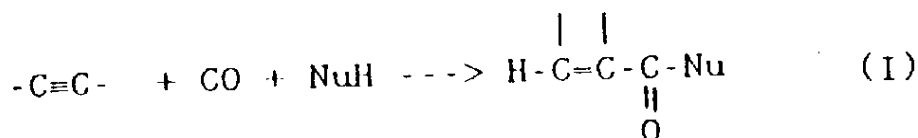
优选具有式(I)的双膦的用量为 0.5-10 摩尔每摩尔铂, 特别优选其用量范围在 0.7-3 摩尔每摩尔铂。

铂(II)的用量不是很严格, 通常可用催化量的铂化合物。铂的量优选范围在  $10^{-6}$  -  $10^{-1}$  摩尔铂每摩尔炔属不饱和化合物。

炔属不饱和化合物通常为含有 2 - 20 个碳原子的直链炔烃。如需要, 该化合物可被一个或多个惰性取代基(如卤原子或羟基)取代。一般来说, 分子中的不饱和炔键仅为碳-碳不饱和键, 并且优选处于链末端的位置上。适合的炔属不饱和化合物的例子是乙炔、丙炔、1-丁炔、2-丁炔、1-戊炔、苯基乙炔、3-氰丁炔、4-羟基戊炔和 1-壬炔。

特别优选以乙炔和丙炔作为原料。

不希望受任何特定的反应机理限制, 可以认为在本发明的羧基化过程中, 整个反应最好用下列反应式来说明:



其中 Nu 代表去除氢原子后的亲核共反应剂中的亲核部分。

由反应式 (I) 可见，所得反应产物主要决定于用 NuH 表示的亲核化合物的性质。这样，如果 NuH 表示羧酸，则所得产物中将含有酐部分，如果用 NuH 表示水，则产物将是一种酸，如果 NuH 表示醇，则将生成酯。

本发明的羰基化反应优选以醇作为亲核化合物进行反应。适合的醇包括含有 1—12 个碳原子，特别是 1—6 个碳原子的一元醇，以及含有 2—8 个碳原子的二元醇。有亲核化合物参加的反应中，最好可从亲核化合物中去除两个氢原子，能够形成其它反应产物，如甘油酯。

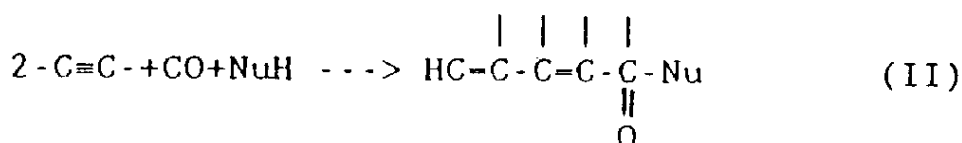
适合的醇的例子有甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1—丁醇、1, 4—丁二醇、环己醇和 1, 2—亚乙基二醇。

优选含有 1—4 个碳原子的短链一元醇，特别是甲醇和 1—丁醇。

如果需要，反应可在另外的稀释剂存在下进行。优选的稀释剂是质子惰性的液体，如酮和醚，特别是用 1, 2—亚乙基二醇二甲醚（二甘醇二甲醚）得到了引人注意的结果。

由于炔属不饱和化合物的反应活性，除了反应式 (I) 所示的羰基化反应外，两分子炔属不饱和化合物还可与一氧化碳和亲核共反应剂反应生成二烯烃产物。

该反应可用下列反应式表示：



可调节反应条件来促进或抑制二烯烃化合物的形成，例如温度、炔属不饱和化合物与一氧化碳的摩尔比、压力、以及反应介质的酸度。适合的反应温度范围通常在 30—250℃，优选在 50—200℃ 范围内，更优选在 70—140℃ 范围内。

反应压力优选在 20—80 巴范围内。通常不建议用更高的压力，因为必须满足反应器的要求。

下列实施例将进一步说明来发明。

#### 实施例 I—X

将由 40ml 二甘醇二甲醚 (2, 5, 8 三氧壬烷)、0.2mmol 乙酰丙酮铂 (II)，以及以下规定量的双膦、阴离子源和亲核共反应剂组成的溶液加到 250ml 的 “Hastelloy C” (商标) 高压釜中，并用磁力搅拌。

将高压釜密闭，通入气相炔属不饱和化合物，随后通入一氧化碳 (20 巴)。(实施例 VIII 和 IX 中是将苯基乙炔同催化剂溶液一起加入高压釜中)。

然后将高压釜中的内容物在搅拌下加热至所需反应温度，表中示出反应温度，在反应过程中 (1—5 小时) 维持该温度。反应结束后，将反应混合物冷却至室温，用高效液相色谱法分析产物。

表中示出了分析结果，即，平均速率 (每小时每克原子铂生成产物的摩尔数)、对于目的酯的选择性以及同时生成的副产物。

表中所用的缩写具有下列含义：

PA	二乙酰丙酮铂 (II)
BDPP	二 1, 3—双 (二苯基磷) 丙烷
BDPB	二 1, 4—双 (二苯基磷) 丁烷
BEPP	二 1, 3—双 (二乙基磷) 丙烷
BCPP	二 1, 3—双 (二—2—氟乙基磷) 丙烷
BIPP	二 1, 3—双 (二—异丙基磷) 丙烷
TBSA	二叔丁基磷酸
TFA	二三氟乙酸
BA	二丙烯酸丁酯
AA	二丙烯酸
1—BPA	二 1—苯基丙烯酸丁酯
2—BPA	二 2—苯基丙烯酸丁酯
MMA	二异丁烯酸甲酯
MCA	二丁烯酸甲酯
BPD	二戊二烯酸丁酯
MDPPD	二 2, 4—二苯基戊二烯酸甲酯
MDPD	二 2, 4—二甲基戊二烯酸甲酯
DBA	二二丁基乙缩醛
PDA	二戊二烯酸

录

实施例号	催化剂组分	阴离子源 (mmol)	炔属不饱和和化合物 (bar)或(mL)*	亲核共反应剂 (mL)	温度 (°C)	平均速率 mol/gat Pt.h	产物 (选择性%)
I	Pt 源 0.20 PA 双磷 0.22 BDPP	0.4 TBSA	1.4 乙炔	15 丁醇	100	125	BA 92 8PD
II	0.20 PA 0.22 BDPP	0.4 TBSA	1.4 乙炔	30 丁醇	125	200	BA 91 8PD
III	0.20 PA 0.22 BDPP	0.4 TBSA	1.4 乙炔	30 丁醇	100	50	BA 90 8PD
IV	0.20 PA 0.22 BEPP	0.5 TFA	1.4 乙炔	30 丁醇	100	50	BA 60 8PD + 8DA
V	0.20 PA 0.20 BCPP	0.4 TBSA	1.4 乙炔	30 丁醇	100	20	BA 60 8CD + 8DA
VI	0.20 PA 0.20 BCPP	0.4 TBSA	1.4 乙炔	30 丁醇	100	120	BA 70 8PD 25
VII	0.20 PA 0.20 BCPP	0.4 TBSA	1.4 乙炔	2 水	100	150	BA 91 PDA
VIII	0.20 PA 0.20 BCPP	0.4 TBSA	15 苯基乙炔	30 丁醇	125	120	(95) 1-8PA <sup>95</sup> (5) 2-8PA
IX	0.20 PA 0.20 BIPP	0.4 TBSA	15 苯基乙炔	10 甲醇	125	30	(90) 1-8PA <sup>90</sup> (10) 2-8PA
X	0.20 PA 0.20 BDPP	0.4 TBSA	15 丙炔	10 甲醇	125	120	(94) MMA <sup>95</sup> (6) MCA

(1) 单不饱和和酯 (2) 双不饱和和酯, 缩醛

比较实施例 I 和 III 的结果可见，优选的双膦是其中磷原子被 1, 3-亚丙基基团而不是四亚甲基基团隔开的双膦。

同样，将实施例 IV 和 V 同实施例 I 的结果相比较、将实施例 IX 同实施例 VIII 的结果相比较，可以发现，双-二芳基膦比双-二烷基膦优选。