



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105061183 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201510507809. 8

(22) 申请日 2015. 08. 18

(71) 申请人 太仓运通生物化工有限公司

地址 215400 江苏省苏州市太仓港港口开发  
区石化区滨海路 12 号

(72) 发明人 张卫东

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51) Int. Cl.

C07C 51/08(2006. 01)

C07C 57/26(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种 1- 环己烯基乙酸的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 1- 环己烯基乙酸的制备方法。环己酮和氰乙酸为反应物, 正己烷作溶剂, 乙酸铵作催化剂发生脱水反应, 制备得到亚环烯基氰乙酸的中间体; 向亚环烯基氰乙酸的中间体中加入乙酸, 以乙酸铵和吡啶的混合物作为催化剂发生脱羧反应, 制备得到 1- 环己烯基乙腈; 1- 环己烯基乙腈置入装有酸的反应容器中并加热发生水解反应, 最终制备得到 1- 环己烯基乙酸。向亚环烯基氰乙酸的中间体中加入乙酸做溶剂作为第一步, 以乙酸铵和吡啶的混合物形成的碱性物质加入其中作为第二步, 两步同时作用以控制二氧化碳气体的均匀稳定放出, 避免了二氧化碳气体的急剧溢出带来的安全隐患。本发明制备的 1- 环己烯基乙酸有较高的纯度和收率。

1. 一种 1-环己烯基乙酸的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 加热含有环己酮、氰乙酸、正己烷、乙酸铵的反应液使之发生脱水反应,控制脱水反应的温度为 100 ~ 150℃,脱水反应 2 ~ 4h,得到亚环烯基氰乙酸的中间体;

(2) 向步骤(1)制备的中间体中加乙酸配成溶液,向所述溶液中加入乙酸铵和吡啶并加热发生脱羧反应,控制脱羧反应的温度为 175 ~ 200℃,脱羧反应 3 ~ 6h,得到 1-环己烯基乙腈;

(3) 将步骤(2)制备得到的 1-环己烯基乙腈置入装有酸的反应容器中并加热发生水解反应,得到 1-环己烯基乙酸。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述环己酮和氰乙酸的摩尔数之比为 1:(0.8 ~ 1.4)。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述乙酸的质量为亚环烯基氰乙酸的中间体的质量的 1.5 ~ 3 倍。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中乙酸铵和吡啶的质量占溶液总质量的 1 ~ 2.5%。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中乙酸铵和吡啶的质量比为(2 ~ 5):1。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述吡啶为六氢吡啶。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述加热温度为 100 ~ 120℃。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述水解反应的时间为 3 ~ 6h。

## 一种 1-环己烯基乙酸的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及 1-环己烯基乙酸的技术领域,尤其涉及一种 1-环己烯基乙酸的制备方法。

### 背景技术

[0002] 1-环己烯基乙酸又名 1-环己烯基-1-乙酸,分子量 139.2, CAS 号为 18294-87-6,是一种无色至微黄色的透明液体,其熔点为 26 ~ 28℃,沸点为 252.4℃,闪点为 149.7℃。现有技术中 1-环己烯基乙酸的制备方法存在产物纯度较低和收率较低的技术缺陷。

### 发明内容

[0003] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种 1-环己烯基乙酸的制备方法,该制备方法制得的产物纯度高、收率高。

[0004] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0005] 一种 1-环己烯基乙酸的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0006] (1) 加热含有环己酮、氰乙酸、正己烷、乙酸铵的反应液使之发生脱水反应,控制脱水反应的温度为 100 ~ 150℃,脱水反应 2 ~ 4h,得到亚环烯基氰乙酸的中间体;

[0007] (2) 向步骤 (1) 制备的中间体中加乙酸配成溶液,向所述溶液中加入乙酸铵和吡啶并加热发生脱羧反应,控制脱羧反应的温度为 175 ~ 200℃,脱羧反应 3 ~ 6h,得到 1-环己烯基乙腈;

[0008] (3) 将步骤 (2) 制备得到的 1-环己烯基乙腈置入装有酸的反应容器中并加热发生水解反应,得到 1-环己烯基乙酸。

[0009] 步骤 (1) 中,环己酮和氰乙酸为反应物,正己烷作溶剂,乙酸铵作催化剂发生脱水反应。脱水反应的第一阶段为环己酮上的羰基与氰乙酸上的羧基发生亲核取代反应生成带羟基的中间体,脱水反应的第二阶段为中间体上的羟基与其邻位碳原子的氢脱去一分子水得到亚环烯基氰乙酸的中间体。

[0010] 其中,环己酮和氰乙酸的摩尔数之比为 1:(0.8 ~ 1.4)。

[0011] 步骤 (2) 的脱羧反应会产生大量的二氧化碳气体,向亚环烯基氰乙酸的中间体中加入乙酸,将乙酸铵和吡啶的混合物加入其中,可以控制二氧化碳气体的均匀稳定放出,反应平稳,避免了二氧化碳气体的急剧溢出带来的安全隐患。脱羧反应的反应历程为本领域的公知知识,在此不再赘述。

[0012] 其中,乙酸的质量为亚环烯基氰乙酸的中间体的质量的 1.5 ~ 3 倍。乙酸铵和吡啶的质量占溶液总质量的 1 ~ 2.5%。乙酸铵和吡啶的质量比为 (2 ~ 5):1。优选地,吡啶为六氢吡啶。脱羧反应温度低于 175℃时,反应速度慢,温度高于 200℃时,反应副产物增加。合理控制各原料的用量以及反应条件以提高 1-环己烯基乙腈的收率。

[0013] 步骤 (3) 中,1-环己烯基乙腈置入装有酸的反应容器中并加热发生水解反应,酸可以为本领域常用的酸,例如硫酸、盐酸,加热温度为 100 ~ 120℃,水解反应的时间为 3 ~

6h。经水解反应后,1-环己烯基乙腈的氰基变为羧基得到1-环己烯基乙酸。

[0014] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:环己酮和氰乙酸为反应物,正己烷作溶剂,乙酸铵作催化剂发生脱水反应,制备得到亚环烯基氰乙酸的中间体;向亚环烯基氰乙酸的中间体中加入乙酸,以乙酸铵和吡啶的混合物作为催化剂发生脱羧反应,制备得到1-环己烯基乙腈;1-环己烯基乙腈置入装有酸的反应容器中并加热发生水解反应,最终制备得到1-环己烯基乙酸;各原料的用量以及反应条件的合理控制提高了1-环己烯基乙酸的纯度和收率;向亚环烯基氰乙酸的中间体中加入乙酸做溶剂作为第一步,以乙酸铵和吡啶的混合物形成的碱性物质加入其中作为第二步,两步同时作用可以控制二氧化碳气体的均匀稳定放出,反应平稳,避免了二氧化碳气体的急剧溢出带来的安全隐患。

### 具体实施方式

[0015] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0016] 如无具体说明,本发明的各种原料均可市售购得,或根据本领域的常规方法制备得到。

[0017] 实施例1

[0018] 将环己酮、正己烷、乙酸铵加入装有搅拌器、回流冷凝器和油水分离器的四口烧瓶中,搅拌加热至90℃后滴入氰乙酸,控制滴加时间为0.5h,其中,环己酮、氰乙酸的摩尔数之比为1:0.8,正己烷的质量为环己酮和氰乙酸总质量的1倍,乙酸铵的质量为环己酮和氰乙酸总质量的1.5%,发生脱水反应,控制脱水反应的温度为120℃,脱水时间3h,得到亚环烯基氰乙酸的中间体。

[0019] 称取质量为亚环烯基氰乙酸的中间体2倍的乙酸,溶解亚环烯基氰乙酸的中间体制成溶液加热后置入反应釜中,称取占溶液总质量的1%的乙酸铵和六氢吡啶加入到乙酸溶解的亚环烯基氰乙酸的中间体溶液中,其中乙酸铵和六氢吡啶的质量比为3:1,加热至180℃发生脱羧反应4h,取出反应后的溶液进行精馏得到1-环己烯基乙腈。

[0020] 将1-环己烯基乙腈置入装有硫酸的安装有搅拌装置的反应釜中,其中1-环己烯基乙腈与硫酸的摩尔比为1:3,开启搅拌装置,加热至110℃发生水解反应4h,取出后的反应液进行精馏得到1-环己烯基乙酸。

[0021] 实施例2

[0022] 将环己酮、正己烷、乙酸铵加入装有搅拌器、回流冷凝器和油水分离器的四口烧瓶中,搅拌加热至95℃后滴入氰乙酸,控制滴加时间为0.6h,其中,环己酮、氰乙酸的摩尔数之比为1:1,正己烷的质量为环己酮和氰乙酸总质量的1.5倍,乙酸铵的质量为环己酮和氰乙酸总质量的2%,发生脱水反应,控制脱水反应的温度为140℃,脱水时间4h,得到亚环烯基氰乙酸的中间体。

[0023] 称取质量为亚环烯基氰乙酸的中间体2.5倍的乙酸,溶解亚环烯基氰乙酸的中间体制成溶液加热后置入反应釜中,称取占溶液总质量的2%的乙酸铵和六氢吡啶加入到乙酸溶解的亚环烯基氰乙酸的中间体溶液中,其中乙酸铵和六氢吡啶的质量比为4:1,加热至200℃发生脱羧反应3.5h,取出反应后的溶液进行精馏得到1-环己烯基乙腈。

[0024] 将1-环己烯基乙腈置入装有盐酸的安装有搅拌装置的反应釜中,其中1-环己烯基乙腈与盐酸的摩尔比为1:4,开启搅拌装置,加热至110℃发生水解反应5h,取出后的反

应液进行精馏得到 1-环己烯基乙酸。

[0025] 实施例 3

[0026] 将环己酮、正己烷、乙酸铵加入装有搅拌器、回流冷凝器和油水分离器的四口烧瓶中,搅拌加热至 90℃后滴入氰乙酸,控制滴加时间为 0.5h,其中,环己酮、氰乙酸的摩尔数之比为 1:1,正己烷的质量为环己酮和氰乙酸总质量的 2 倍,乙酸铵的质量为环己酮和氰乙酸总质量的 2.5%,发生脱水反应,控制脱水反应的温度为 120℃,脱水时间 3h,得到亚环烯基氰乙酸的中间体。

[0027] 称取质量为亚环烯基氰乙酸的中间体 3 倍的乙酸,溶解亚环烯基氰乙酸的中间体制成溶液加热后置入反应釜中,称取占溶液总质量的 2%的乙酸铵和六氢吡啶加入到乙酸溶解的亚环烯基氰乙酸的中间体溶液中,其中乙酸铵和六氢吡啶的质量比为 2:1,加热至 200℃发生脱羧反应 5h,取出反应后的溶液进行精馏得到 1-环己烯基乙腈。

[0028] 将 1-环己烯基乙腈置入装有盐酸的安装有搅拌装置的反应釜中,其中 1-环己烯基乙腈与盐酸的摩尔比为 1:5,开启搅拌装置,加热至 120℃发生水解反应 4h,取出后的反应液进行精馏得到 1-环己烯基乙酸。

[0029] 实施例 4

[0030] 将环己酮、正己烷、乙酸铵加入装有搅拌器、回流冷凝器和油水分离器的四口烧瓶中,搅拌加热至 90℃后滴入氰乙酸,控制滴加时间为 0.8h,其中,环己酮、氰乙酸的摩尔数之比为 1:1,正己烷的质量为环己酮和氰乙酸总质量的 2 倍,乙酸铵的质量为环己酮和氰乙酸总质量的 2%,发生脱水反应,控制脱水反应的温度为 130℃,脱水时间 3h,得到亚环烯基氰乙酸的中间体。

[0031] 称取质量为亚环烯基氰乙酸的中间体 2 倍的乙酸,溶解亚环烯基氰乙酸的中间体制成溶液加热后置入反应釜中,称取占溶液总质量的 2.5%的乙酸铵和六氢吡啶加入到乙酸溶解的亚环烯基氰乙酸的中间体溶液中,其中乙酸铵和六氢吡啶的质量比为 4:1,加热至 190℃发生脱羧反应 4h,取出反应后的溶液进行精馏得到 1-环己烯基乙腈。

[0032] 将 1-环己烯基乙腈置入装有盐酸的安装有搅拌装置的反应釜中,其中 1-环己烯基乙腈与硫酸的摩尔比为 1:4,开启搅拌装置,加热至 110℃发生水解反应 4h,取出后的反应液进行精馏得到 1-环己烯基乙酸。

[0033] 将实施例 1~4 得到的 1-环己烯基乙酸进行纯度和收率进行测试,值得说明的是,这些测试为本领域技术人员所熟悉的测试手段,具体的测试工艺不在此赘述。其测试结果如表 1:

[0034] 表 1

[0035]

实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
纯度 (%)	98.1	98.6	98.8	98.0
收率 (%)	80.1	84.1	82.7	83.8

[0037] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,

但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。