发明名称
制备单烷基化二胺类的方法

摘要
本发明涉及制备式(I)化合物的方法，通过式

(II)化合物在NaY八面沸石型沸石存在下与式(III)化合物反应或与式(IV)化合物反应。其中Ar、X、

R、n分别如权利要求1中所定义。
1. 一种制备式（I）化合物的方法，

\[
(X)_{n} \overset{\text{Ar}}{\text{N}} \overset{\text{H}}{\text{N}} R \quad \text{(I)}
\]

其中

Ar 为芳族或杂芳族环系；
X 为取代基；
n 为 0 至 6；和
R 为烷基、羟烷基或苯甲基；

通过使式（II）化合物在 NaY 八面沸石型沸石存在下

\[
(X)_{n} \overset{\text{Ar}}{\text{N}} \overset{\text{NH}}{\text{NH}} \quad \text{(II)}
\]

其中 Ar，X，n 分别如上定义，

与式（III）化合物反应

\[
(RO)_{2} CO \quad \text{(III)}
\]

其中 R 如上定义，

或与式（IV）化合物反应

\[
\begin{array}{c}
\text{O} \\
\text{O}
\end{array} 
\]

(IV)。

2. 权利要求 1 的方法，其中

Ar 为苯环，稠合苯环，吡啶环或喹啉环；

X 为 C1～C4-烷基，-COOR1，-COR1，-OR1，-NHCOR1，-SO2R2，
卤素，氰基，硝基，-SO3M，或被 OR1、OCOR1、或 NHCOR1 取代的
C1～C4-烷基；

其中 R1 为氢，C1～C4-烷基，或被 OR1、OCOR1 或 NHCOR1 取代的
C1～C4-烷基；

其中 R2 为 C1～C4-烷基，卤素，或被 OH 或 OCOR1 取代的 C1～
C₄-烷基；
其中 M 为氢或碱金属，如钠、钾或锂；
n 为 0，1 或 2；
R 为 C₁～C₄-烷基，或羟基-C₁～C₄-烷基；
其中-NH₂ 与-NHR 可彼此为邻位或间位。

3. 权利要求 1 和/或 2 的方法，其中
Ar 为苯环；
X 为甲基，乙基，甲氧基，乙氧基，-COOH，-COOMe，-COOEt，
-NHCOMe，氯，氰基，或硝基；
n 为 0，1 或 2；和
R 为甲基，乙基或羟乙基。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中式(I)化合物具有式(Ia)

$$\text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \quad \text{CH}_3$$

(Ia)。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的方法，其中所用催化剂为 NaY 八面沸石型的改性沸石。

6. 权利要求 5 的方法，其中通过加入锂盐共催化剂进行改性，例如，加入碳酸氢锂或碳酸锂。
制备单烷基化二胺类的方法

发明领域

本发明涉及制备单-N-烷化的芳香胺类的方法，其为有用的中间物，例如，用于制备染料。

背景技术


现在令人惊奇地发现该方法当用于芳胺类时，仅对一个氨基进行选择性单-N-烷化，而第二个氨基保持不变。

发明内容

本发明涉及制备式（I）化合物的方法，

\[(X)_n \text{Ar} \cdot \text{NH}_2
\]

(II)

其中
\text{Ar} 为芳族或杂芳族环系；
\text{X} 为取代基；
n 为 0 至 6；和
\text{R} 为烷基，羟烷基或苯甲基；
通过使式（II）化合物在 NaY 八面沸石型沸石存在下

\[(X)_n \text{Ar} \cdot \text{NH}_2
\]

（II）

其中 为式（III）化合物反应
（RO）₂CO  
(III)
其中 R 如上定义，
或与式（IV）化合物反应

(IV)。

本发明的优选方法中，
Ar 为苯环，稠合苯环，吡啶环或喹啶环；
X 为 C₁～C₄-烷基，-COOR₁，-COR₁，-OR₁，-NHCOR₁，-SO₂R₂，
卤素，氨基，硝基，-SO₃M，或被 OR₁、OCOR₁ 或 NHCOR₁ 取代的 C₁～
C₄-烷基；
其中 R¹ 为氢，C₁～C₄-烷基，或被 OR₁、OCOR₁ 或 NHCOR₁ 取代的 C₁～
C₄-烷基；
其中 R² 为 C₁～C₄-烷基，卤素，或被 OH 或 OCOR₁ 取代的 C₁～
C₄-烷基；
其中 M 为氢或碱金属，例如钠、钾或锂；
n 为 0，1 或 2；
R 为 C₁～C₄-烷基，或羟基-C₁～C₄-烷基；
其中-NH₂ 与 -NHR 可彼此为邻位或间位。

C₁～C₄-烷基可为直链或支链，例如有甲基，乙基，正丙基，异丙基，
正丁基，异丁基，仲丁基或叔丁基。这些定义也适用于羟基-C₁～
C₄-烷基。卤素为例如氟、氯或溴。

本发明的优选方法中，
Ar 为苯环；
X 为甲基，乙基，甲氧基，乙氧基，-COOH, -COOMe, -COOEt,
-NHCOMe，氯，氨基或硝基；
n 为 0，1 或 2；和
R 为甲基，乙基或羟乙基。
本发明更优选的方法中，式（I）化合物具有式（Ia）

\[
\begin{align*}
\text{H}_2\text{N} & \quad \text{N-CH}_3 \\
\text{H} & 
\end{align*}
\]

(Ia)。

本发明另一更优选的方法中，所用催化剂为 NaY 八面沸石型的改性沸石，最好是加入锂盐共催化剂来改性，例如，加入碳酸氢锂或碳酸锂。

本发明方法的另一变化中，是在压力下的密闭反应器中进行，使反应温度可高于反应混合物的沸点。反应混合物可置于压力下，例如，至高达约 20 巴（bar）。

本发明方法的另一变化中，反应混合物的加热（在一些例子中是必须的）在微波炉中进行。

本发明方法的另一变化中，是在惰性气体下进行，例如，氮或氢，以避免反应物或产物发生不希望的反应，例如，氧化反应。

NaY 八面沸石型的沸石为公知的，并可由市面上购得。

式（I）化合物为有用的中间物，例如，用于制备染料，例如，反应性染料，如 EP 0 256 650 A1 和 EP 0 315 045 A1 中所述。

实施方式

实施例 1

将 1.0 g NaY 八面沸石型的预干燥沸石与 1.0 g（9.2 mmol）邻苯二胺及 30 mL（0.31 mol）碳酸二甲酯混合。混合物沸腾回流 5 小时直到层析检查显示转化完全。将此反应混合物冷却至室温，滤掉催化剂
后将甲醇洗清。合并滤液，减压蒸发而浓缩得出 0.84 g 粘稠黄色油状
N-甲基-邻苯二胺。

所得化合物的 $^1$H NMR 与质谱完全符合预期。与对照试样（得自
Aldrich）的共同层析也显示一致，且未发现有更高程度烷化的化合物。

实施例 2 至 8

类似上述实施例 1，也可将下式（II）化合物转化成对应式（I）
的最终产物。下表中 DMC 指碳酸二甲酯，DEC 指碳酸二乙酯，EC 指
碳酸乙二酯（下述式（IV）化合物）。
<table>
<thead>
<tr>
<th>实施例</th>
<th>式(II)化合物</th>
<th>式(III)或式(IV)化合物</th>
<th>式(I)化合物</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>2</td>
<td><img src="image2.png" alt="结构式" /></td>
<td>DEC <img src="image3.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image4.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
<tr>
<td>3</td>
<td><img src="image5.png" alt="结构式" /></td>
<td>DMC <img src="image6.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image7.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
<tr>
<td>4</td>
<td><img src="image8.png" alt="结构式" /></td>
<td>DEC <img src="image9.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image10.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
<tr>
<td>5</td>
<td><img src="image11.png" alt="结构式" /></td>
<td>EC <img src="image12.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image13.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
<tr>
<td>6</td>
<td><img src="image14.png" alt="结构式" /></td>
<td>DMC <img src="image15.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image16.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
<tr>
<td>7</td>
<td><img src="image17.png" alt="结构式" /></td>
<td>DMC <img src="image18.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image19.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
<tr>
<td>8</td>
<td><img src="image20.png" alt="结构式" /></td>
<td>DMC <img src="image21.png" alt="结构式" /></td>
<td><img src="image22.png" alt="结构式" /></td>
</tr>
</tbody>
</table>