



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202328083 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：111142097

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 04 日

(51) Int. Cl. : C07D307/68 (2006.01)

(30) 優先權：2021/11/08 日本 2021-181768

(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

國立大學法人北海道大學 (日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION  
HOKKAIDO UNIVERSITY (JP)

日本

(72) 發明人：桐野智明 KIRINO, TOMOAKI (JP)；大野大典 OHNO, DAISUKE (JP)；中島清隆  
NAKAJIMA, KIYOTAKA (JP)；福岡淳 FUKUOKA, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

含有芳香環之胺之製造方法

(57) 摘要

本發明係提供一種產率高、副產物之生成量少的含有芳香環之胺之製造方法。係一種包括對含有芳香環之縮醛化合物供給氫源及氮源以進行胺基化反應的含有芳香環之胺之製造方法。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 含有芳香環之胺之製造方法

【中文】

本發明係提供一種產率高、副產物之生成量少的含有芳香環之胺之製造方法。係一種包括對含有芳香環之縮醛化合物供給氫源及氮源以進行胺基化反應的含有芳香環之胺之製造方法。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 含有芳香環之胺之製造方法

【技術領域】

【0001】

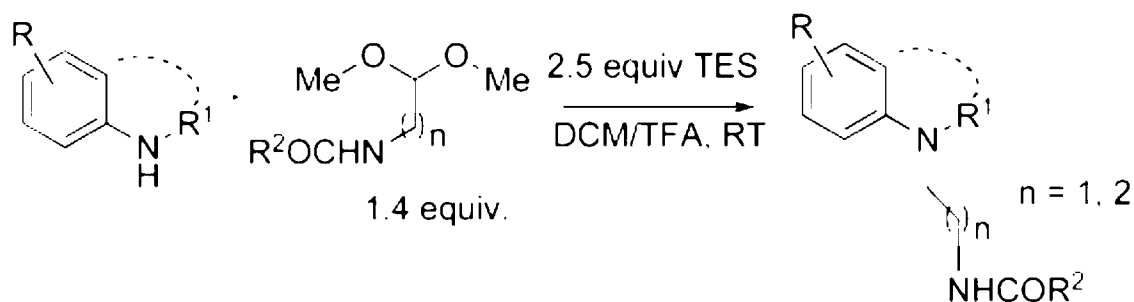
本發明關於含有芳香環之胺之製造方法。

【先前技術】

【0002】

自以往，已有人針對含有芳香環之胺之製造方法進行研究。例如，非專利文獻1中記載了藉由以下反應來獲得含有芳香環之胺。

[化1]



[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0003】

[非專利文獻1] J. Org. Chem. 2011, 76, 704-707

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

## 【0004】

上述非專利文獻1中記載之含有芳香環之胺之製造方法，在活用於工業生產中的時候會具有各種課題。例如，非專利文獻1中記載之胺之製造方法係副產物的生成量多。因此，尋求新穎的含有芳香環之胺之製造方法。尤其，尋求產率高、副產物之生成量少的含有芳香環之胺之製造方法。

本發明係以解決該課題為目的者，係以提供產率高、副產物之生成量少的含有芳香環之胺之製造方法為目的。

[解決課題之手段]

## 【0005】

基於上述課題，本案發明人進行研究後之結果發現：藉由使用含有芳香環之縮醛化合物作為原料，並使其進行胺基化反應，便可解決上述課題。

具體而言，藉由下列手段以解決上述課題。

<1>一種含有芳香環之胺之製造方法，包括：對含有芳香環之縮醛化合物供給氫源及氮源以進行胺基化反應。

<2>如<1>之製造方法，其中，該氫源為氫。

<3>如<1>或<2>之製造方法，係在金屬觸媒的存在下進行該胺基化反應。

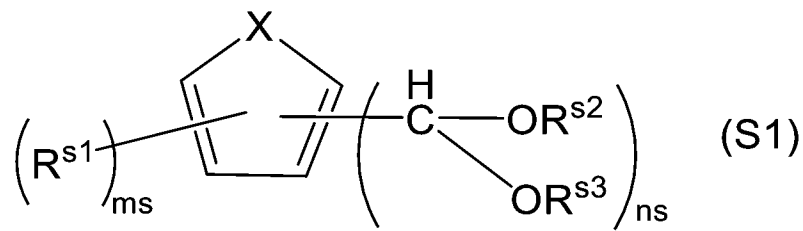
<4>如<1>至<3>中任一項之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物含有芳香族雜環。

<5>如<1>至<3>中任一項之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物含有呋喃環。

<6>如<1>至<5>中任一項之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物於一分子中含有1~3個縮醛基。

<7>如<1>至<3>中任一項之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物係以下式(S1)表示；

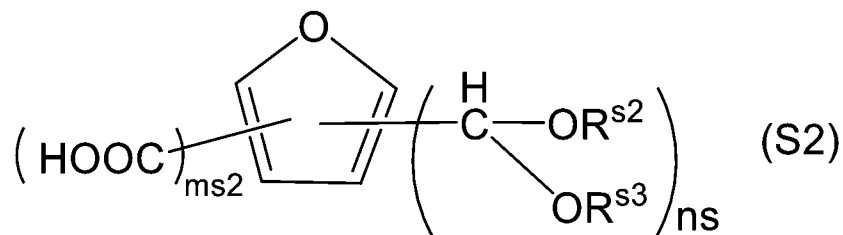
[化2]



式(S1)中，X為雜原子， $R^{s1}$ 為-COOH或碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環；ms為0~2之整數，ns為1或2；ms為2時，各個 $R^{s1}$ 可相同亦可相異；ns為2時，各個縮醛基可相同亦可相異。

<8>如<1>至<3>中任一項之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物係以下式(S2)表示；

[化3]



式(S2)中， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環；ms2為0或1，ns為1或2；ns為2時，各個縮醛基可相同亦可相異。

<9>如<1>至<8>中任一項之製造方法，其中，該氮源包含氨及/或銨鹽。

<10>如<1>至<8>中任一項之製造方法，其中，該氮源包含有機酸之銨鹽。

<11>如<1>至<10>中任一項之製造方法，係在溶劑的存在下進行該胺基化反應。

<12>如<11>之製造方法，其中，該溶劑包含A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物，惟A為碳數1~10之烴基，且m為1或2。

<13>如<12>之製造方法，其中，該溶劑中之A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物與水的體積比例，在該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物為1時，水為0以上且未達1。

<14>如<12>之製造方法，其中，該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物與水的體積比例，在該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物為1時，水為超過0且未達1。

<15>如<12>至<14>中任一項之製造方法，其中，該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物包含甲醇。

<16>如<11>至<15>中任一項之製造方法，其中，該溶劑包含水。

<17>如<1>至<13>及<15>中任一項之製造方法，其中，不對該胺基化反應之反應系統供給水。

<18>如<1>至<17>中任一項之製造方法，包括：將該含有芳香環之縮醛化合物投入反應系統中。

[發明之效果]

#### 【0006】

藉由本發明，可提供產率高、副產物之生成量少的含有芳香環之胺之製造方法。

#### 【實施方式】

##### 【0007】

以下，針對用以實施本發明之形態(以下，簡單稱作「本實施形態」)詳細說明。另外，以下之本實施形態係用於說明本發明之例示，本發明並不僅限定於本實施形態中。

另外，本說明書中所謂「~」係用以表示包含其前後所記載之數值作為下限值及上限值之意。

本說明書中，各種物性值及特性值，若無特別述明，係設定為於23°C者。

本說明書中之基(原子團)的記載中，未記載取代及無取代的記載係包含不具有取代基的基(原子團)亦包含具有取代基的基(原子團)。例如，所謂「烷基」，

除了不具有取代基的烷基(無取代烷基)以外，亦包含具有取代基的烷基(取代烷基)。本說明書中，未記載取代及無取代的記載為無取代者較為理想。

以本說明書中所示之規格進行說明的測定方法等因為年分而有所不同時，若無特別述明，係設定為基於2021年1月1日之時點之規格者。

#### 【0008】

本實施形態之含有芳香環之胺之製造方法，係包括對含有芳香環之縮醛化合物供給氫源及氮源以進行胺基化反應。藉由採用此種製造方法，可提供產率高、副產物之生成量少的含有芳香環之胺之製造方法。

#### 【0009】

本實施形態中，含有芳香環之縮醛化合物係成為本實施形態中之反應之起始原料的化合物。通常，含有芳香環之縮醛化合物會被投入反應系統中，但亦可為將其他化合物作為起始原料時之中間體。藉由將縮醛化合物作為起始原料，能以胺基化反應的進行快速、且副產物少的狀態獲得含有芳香環之胺化合物。據推測，其理由係因為：在將係縮醛化合物之前驅體的醛化合物作為起始原料時，會進行甲醯基與生成之胺化合物發生反應的副反應，反觀若將縮醛化合物作為起始原料的話則該副反應並不會發生。

#### 【0010】

縮醛係具有以 $(R^1O)-(R^2O)-R^3C-$ 表示之結構(以下，稱作「縮醛基」)的化合物。在此， $R^1$ 及 $R^2$ 各自獨立地為取代基(通常為烴基，較理想為碳數1~10的烴基)， $R^3$ 為氫原子或取代基(較理想為氫原子)。 $R^1$ 及 $R^2$ 亦可互相鍵結而形成環，但不形成環較為理想。藉由不形成環，會有胺基化反應變得容易進行的傾向。

本實施形態中，含有芳香環之縮醛化合物於一分子中含有1~3個縮醛基較為理想。在本實施形態使用之含有芳香環之縮醛化合物係縮醛基直接鍵結於芳香環較為理想。所謂縮醛基直接鍵結於前述芳香環，係指縮醛基鍵結於構成芳香

環之環的原子(例如碳原子)上。在本實施形態使用之縮醛化合物，藉由含有芳香環，會成為與習知之反應之過渡狀態之穩定性相異者。

含有芳香環之縮醛化合物之一分子中之縮醛基數之一例，為1。

含有芳香環之縮醛化合物之一分子中之縮醛基數之其他一例，為2。

#### 【0011】

前述含有芳香環之縮醛化合物中含有之芳香環為碳數3~14的芳香環較為理想。芳香環為芳香烴環及芳香族雜環中之任一者皆可，為芳香族雜環較為理想。芳香環為5員環或6員環較為理想，為5員環更為理想。又，芳香環可為單環，亦可為縮合環，但為單環較為理想。縮合環時，為2~4個環縮合較為理想，為2或3個環縮合更為理想，為2個環縮合更甚理想。具體而言，就芳香烴環而言，為苯環、萘環、蒽環較為理想，就芳香族雜環而言，係例示如呋喃環、噻吩環、吡咯環、吡唑環、咪唑環、嘔唑環、噻唑環、吡啶環、嘍啶環、吡喃環等，為呋喃環較為理想。

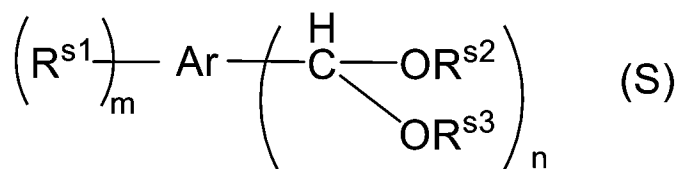
#### 【0012】

前述含有芳香環之縮醛化合物的分子量為140以上較為理想，為180以上更為理想，又，為1000以下較為理想，為800以下更為理想。

#### 【0013】

前述含有芳香環之縮醛化合物以下式(S)表示較為理想。

[化4]



式(S)中，Ar為含有碳數4~10之芳香環之基，R<sup>s1</sup>為-COOH或碳數1~10之烴基，R<sup>s2</sup>及R<sup>s3</sup>各自獨立地為碳數1~10之烴基，R<sup>s2</sup>及R<sup>s3</sup>亦可互相鍵結而形成環。m

為0~9之整數， $n$ 為1~3之整數。 $m$ 為2以上時，各個 $R^{s1}$ 可相同亦可相異。 $n$ 為2以上時，各個縮醛基可相同，亦可相異。

**【0014】**

$Ar$ 為含有碳數4~10之芳香環之基，為5員環之雜環基、6員環之雜環基、苯環基及聯苯基及萘基較為理想。

$R^{s1}$ 為 $-COOH$ 或碳數1~10之烴基，為 $-COOH$ 或碳數1~8之烴基較為理想，為 $-COOH$ 或碳數1~5之烷基更為理想，為 $-COOH$ 更甚理想。

$R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基，為碳數1~5之烴基更為理想，為碳數1~3之烴基更甚理想。又， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 為烷基較為理想，為甲基、乙基或丙基更為理想，為甲基更甚理想。

又， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環。形成環時， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 之合計碳數為2~8較為理想。本實施形態中， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 不形成環較為理想。

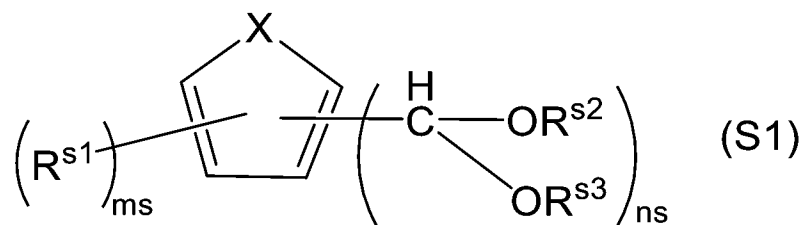
$m$ 為0~9之整數，為0~3較為理想，為0或1特別理想。

$n$ 為1、或2較為理想，為1更為理想。

**【0015】**

前述含有芳香環之縮醛化合物以下式(S1)表示更為理想。

[化5]



式(S1)中， $X$ 為雜原子， $R^{s1}$ 為 $-COOH$ 或碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環。 $ms$ 為0~2之整數， $ns$ 為1或2。 $ms$ 為2時，各個 $R^{s1}$ 可相同亦可相異。 $ns$ 為2時，各個縮醛基可相同亦可相異。

**【0016】**

式(S1)中，X為氮原子、氧原子或硫原子較為理想，為氧原子更為理想。

式(S1)中， $R^{s1}$ 、 $R^{s2}$ 、 $R^{s3}$ 與式(S)中之 $R^{s1}$ 、 $R^{s2}$ 、 $R^{s3}$ 同義，較佳範圍亦相同。

本實施形態之一例係ms為0且ns為2。

本實施形態之其他一例係ms為1且ns為1。

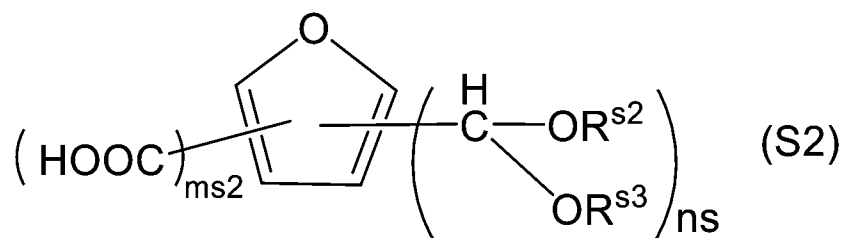
本實施形態之一例，又，在式(S1)之雜環中， $R^{s1}$ 係位於2號位、3號位、4號位及5號位中之至少1者，且縮醛基係鍵結於2號位及/或3號位， $R^{s1}$ 位於5號位，且縮醛基鍵結於2號位較為理想。

本實施形態之其他一例，係在式(S1)之雜環中不存在 $R^{s1}$ ，而有2個縮醛基鍵結於2號位及5號位。

#### 【0017】

式(S1)以式(S2)表示較為理想。

[化6]



式(S2)中， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環。 $ms2$ 為0或1， $ns$ 為1或2。 $ns$ 為2時，各個縮醛基可相同亦可相異。

式(S2)中， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 與式(S1)中之 $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 同義，且較佳範圍亦相同。

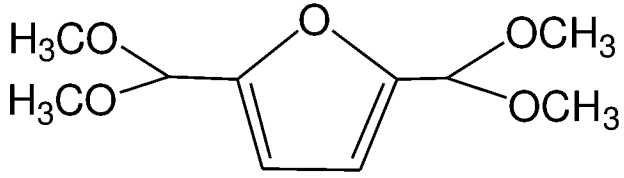
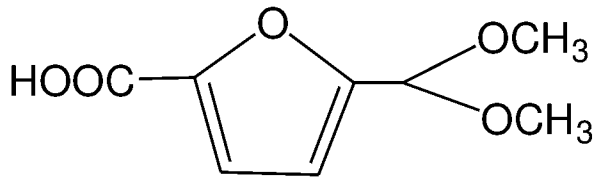
本實施形態之一例係 $ms2$ 為0且 $ns$ 為2。

本實施形態之其他一例係 $ms2$ 為1且 $ns$ 為1。

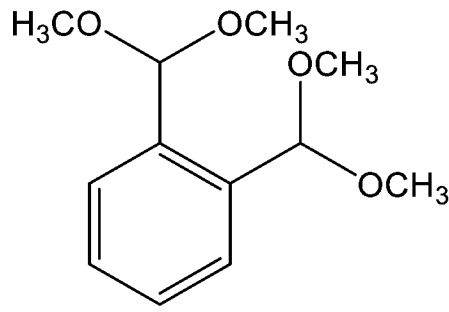
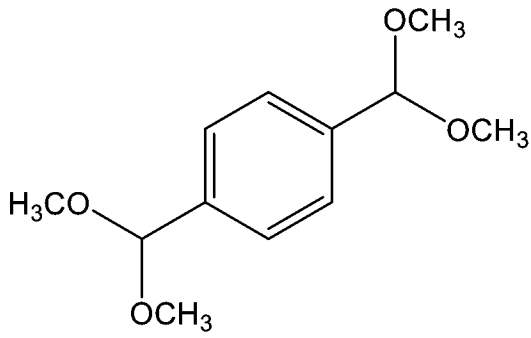
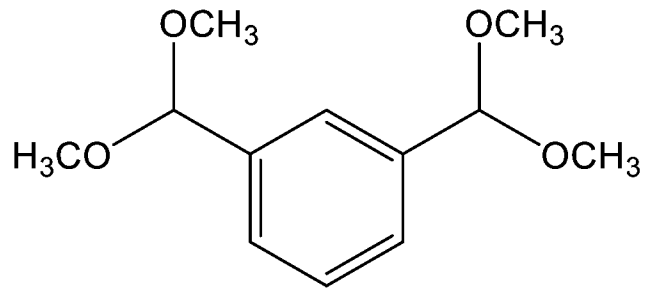
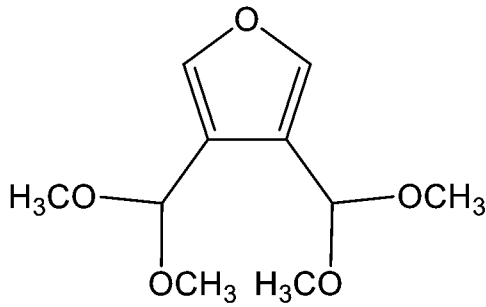
#### 【0018】

以下雖顯示在本實施形態使用之含有芳香環之縮醛化合物之例，但本發明並不限定於這些。

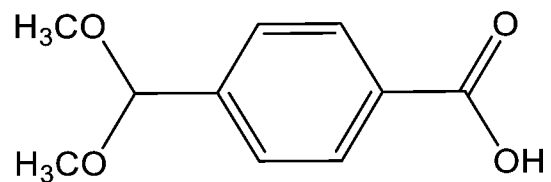
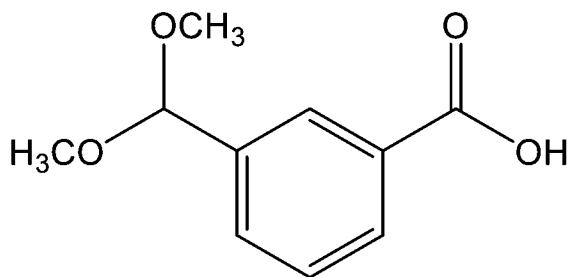
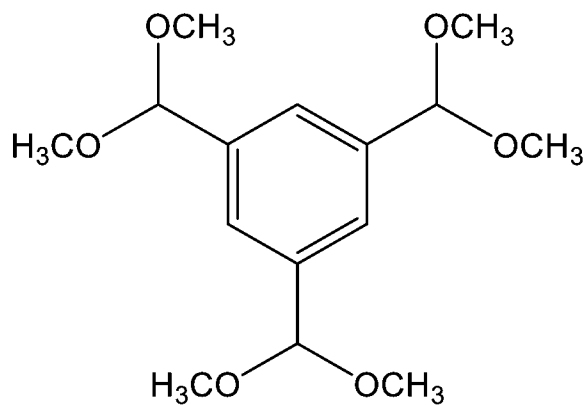
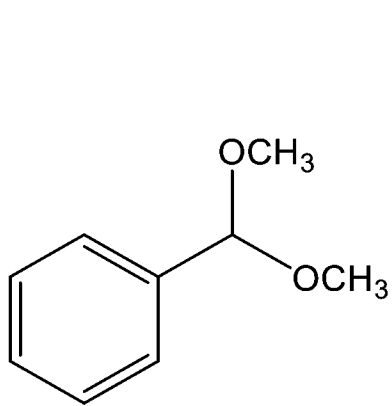
[化7]



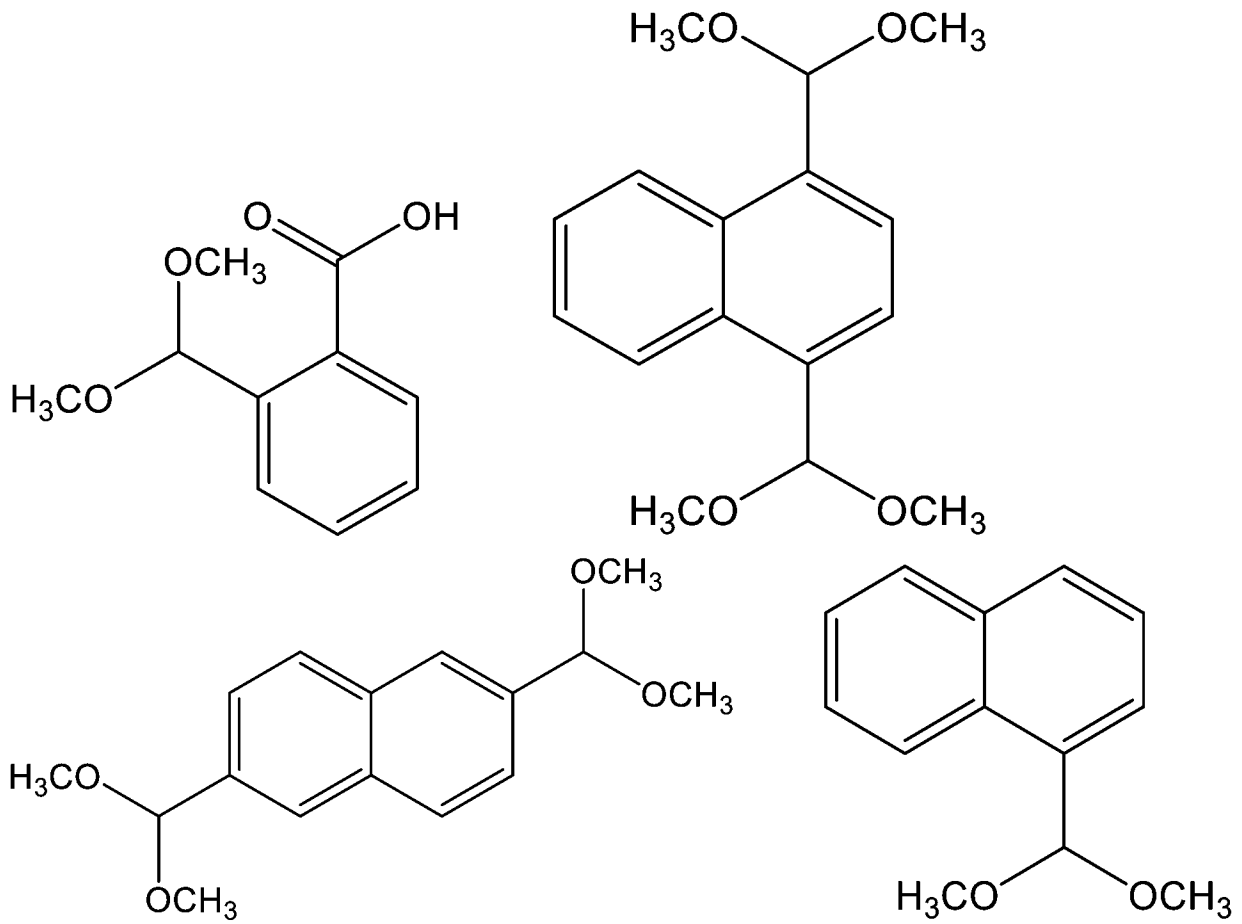
[化8]



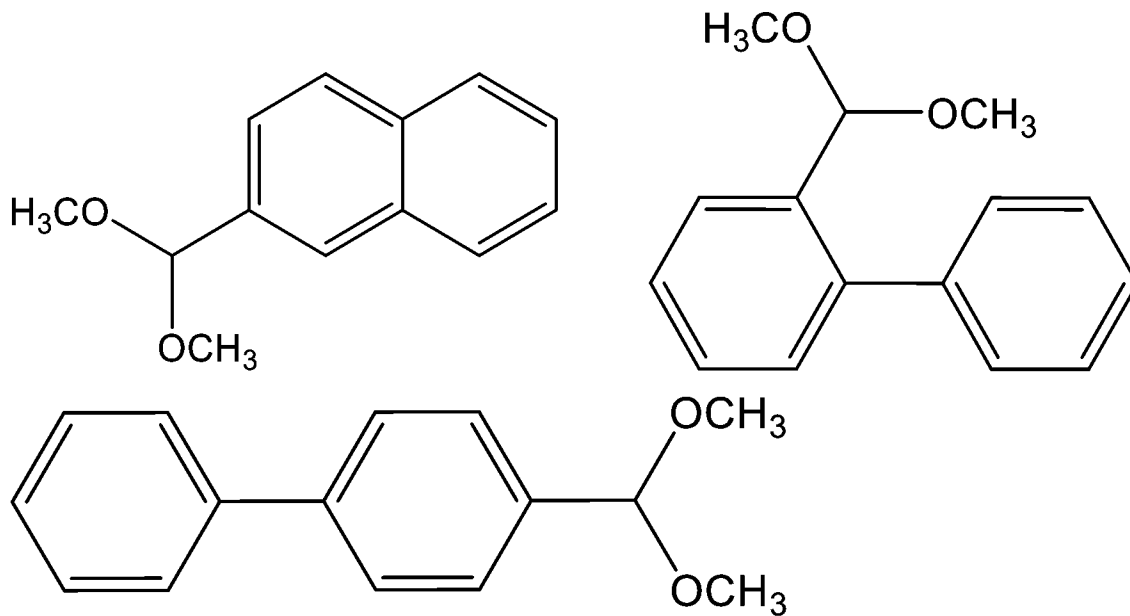
[化9]



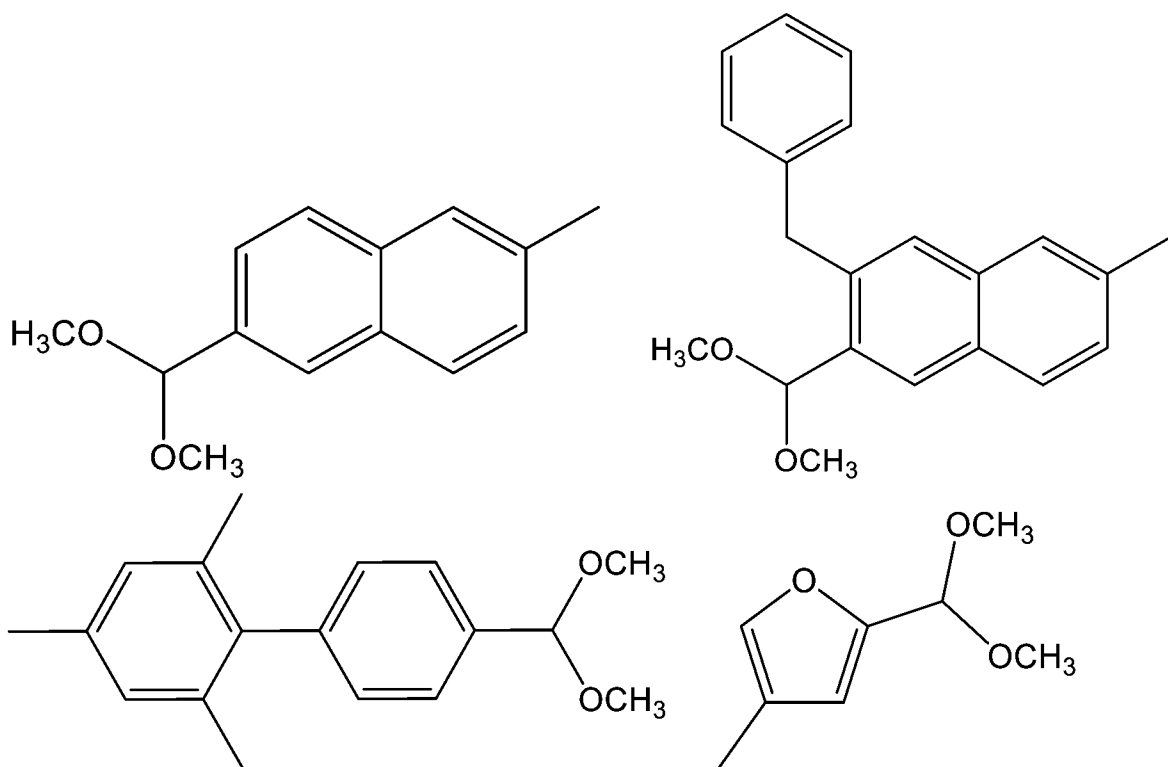
[化10]



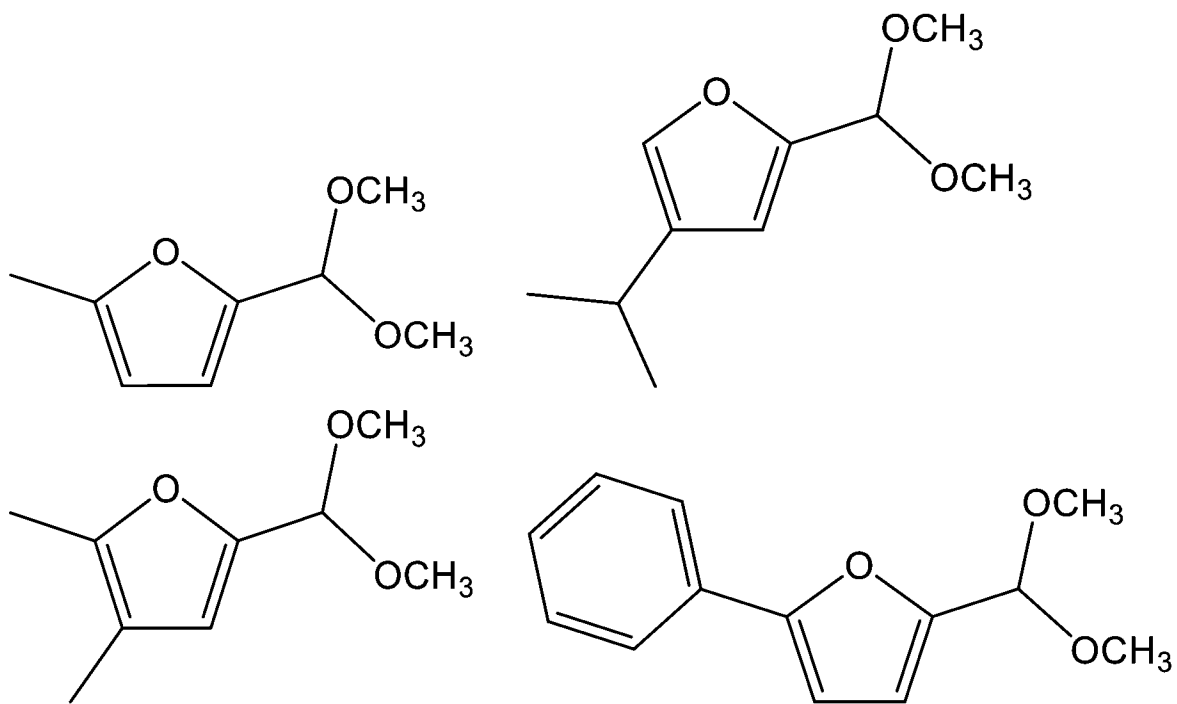
[化11]



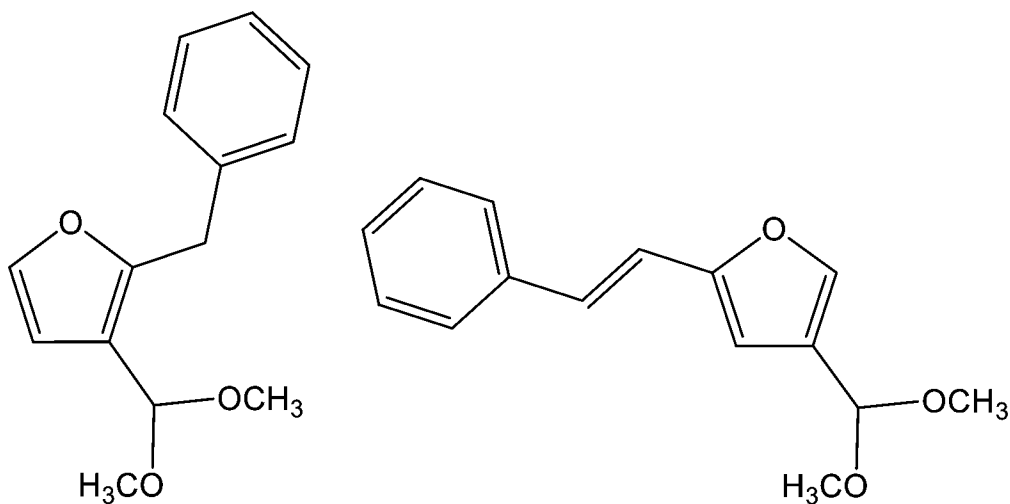
[化12]



[化13]



[化14]



## 【0019】

上述化合物係由複數之製造商作為市售品販售，例如可從東京化成工業(股)公司取得。

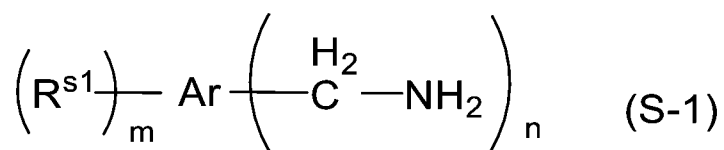
## 【0020】

在本實施形態獲得之含有芳香環之胺，為係原料之含有芳香環之縮醛化合物中的縮醛基經胺基化所得的化合物。

本實施形態之製造方法所得之含有芳香環之胺以下式(S-1)表示較為理想。

## 【0021】

[化15]



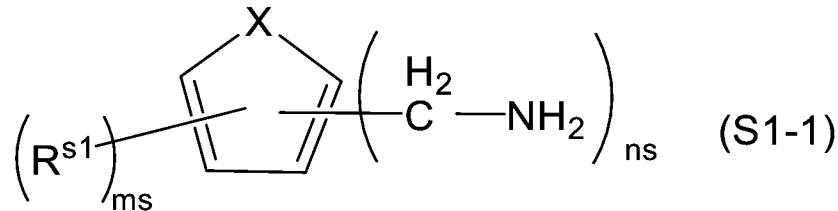
式(S-1)中，Ar為含有碳數4~10之芳香環之基， $R^{s1}$ 為-COOH或碳數1~10之烴基，m為0~9之整數，n為1~3之整數。m為2以上時，各個 $R^{s1}$ 可相同亦可相異。n為2以上時，各個縮醛基可相同亦可相異。

式(S-1)中之 $R^{s1}$ 、Ar、m及n係各自與式(S)中之 $R^{s1}$ 、Ar、m及n同義，較佳範圍亦相同。

## 【0022】

以本實施形態之製造方法獲得之含有芳香環之胺以下式(S1-1)表示更為理想。

[化16]



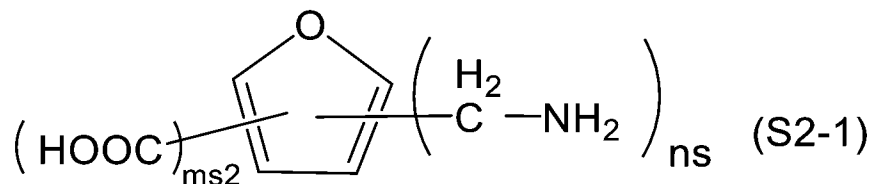
式(S1-1)中，X為雜原子，R<sup>s1</sup>為-COOH或碳數1~10之烴基。ms為0~2之整數，ns為1或2。ms為2時，各個R<sup>s1</sup>可為相同或相異。

式(S1-1)中之X、R<sup>s1</sup>、ms及ns係各自與式(S1)中之X、R<sup>s1</sup>、ms及ns同義，較佳範圍亦相同。

**【0023】**

式(S1-1)以式(S2-1)表示較為理想。

[化17]



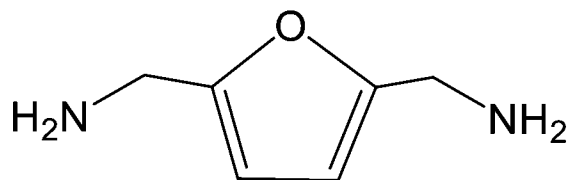
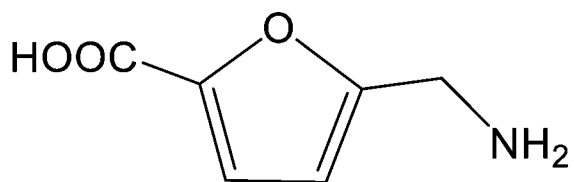
式(S2-1)中，ms2為0或1，ns為1或2。

式(S2-1)中之ms2及ns係各自與式(S2)中之ms2及ns同義，較佳範圍亦相同。

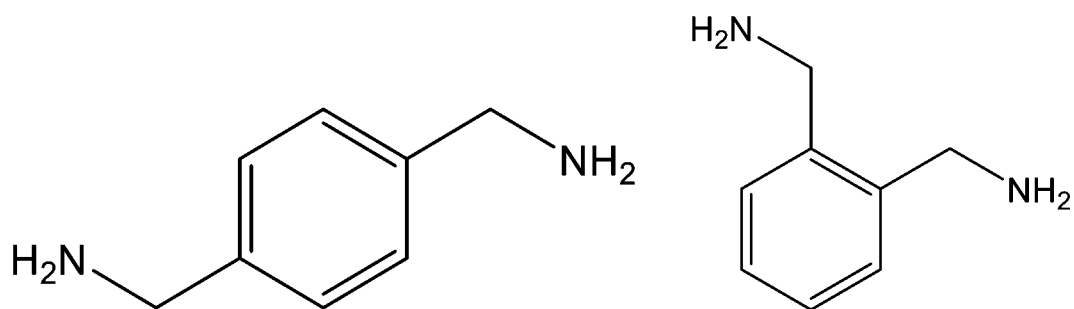
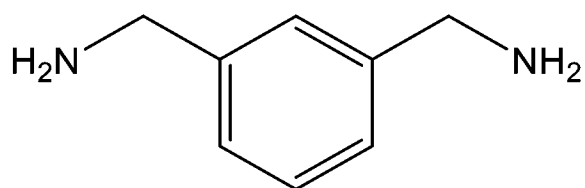
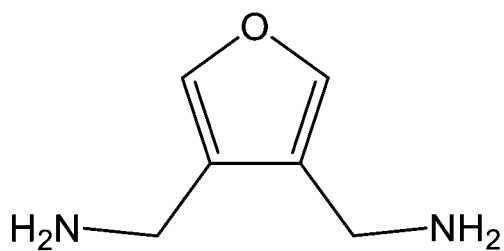
**【0024】**

以本實施形態之製造方法製造之胺的較佳例如下所示。本發明製造之胺並不限定於這些，自不必言。

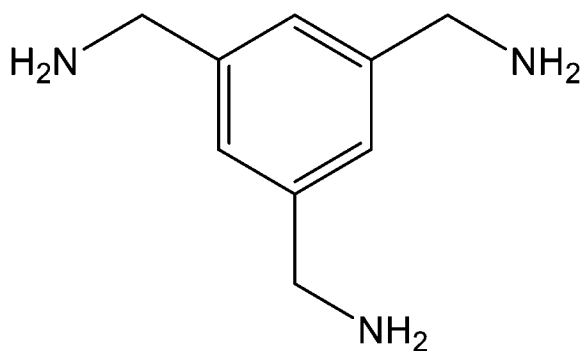
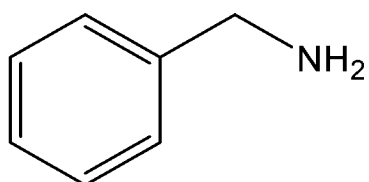
[化18]

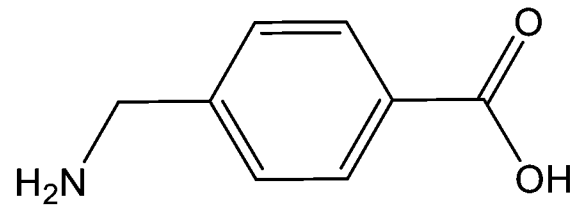
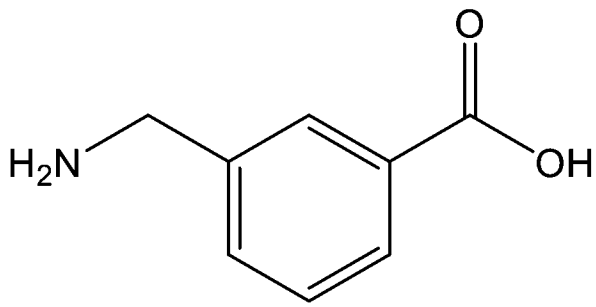


[化19]

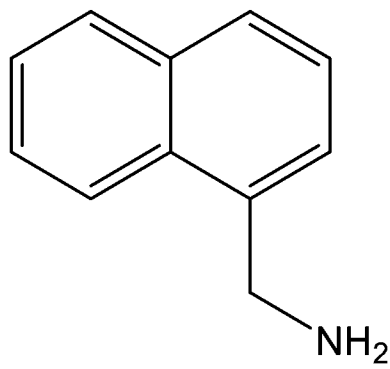
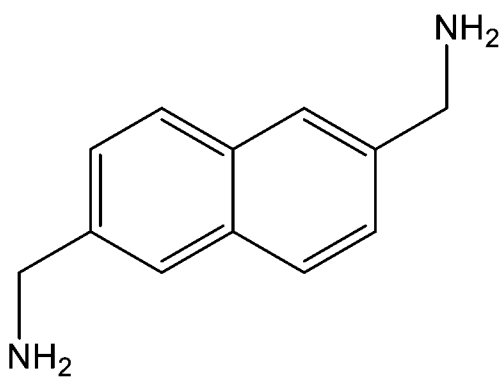
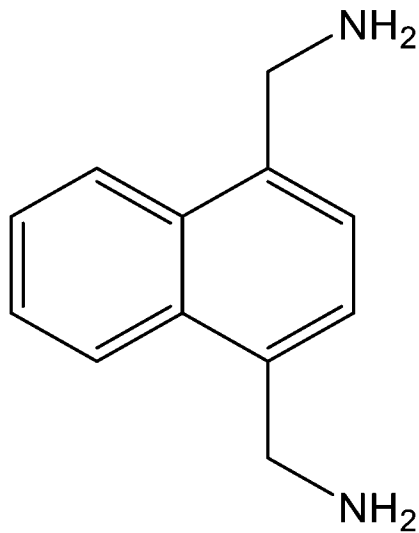
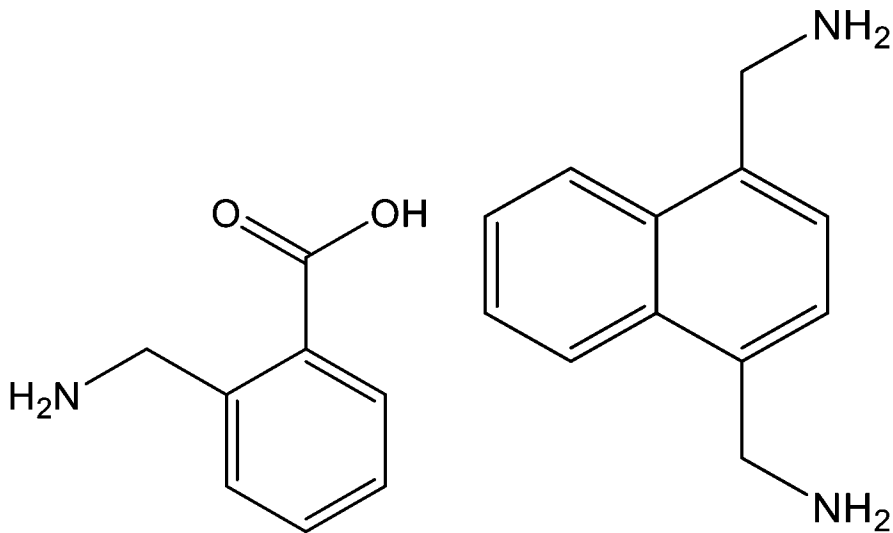


[化20]

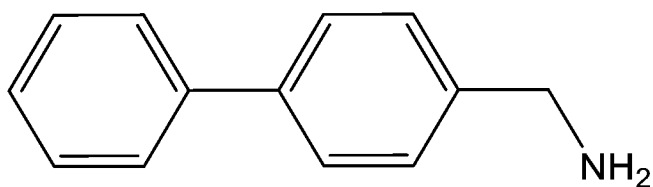
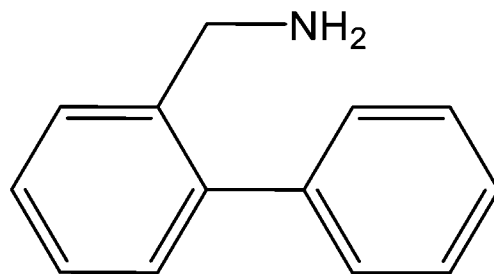
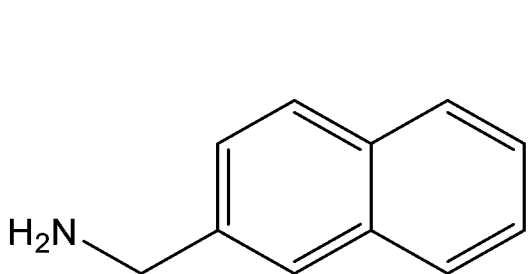




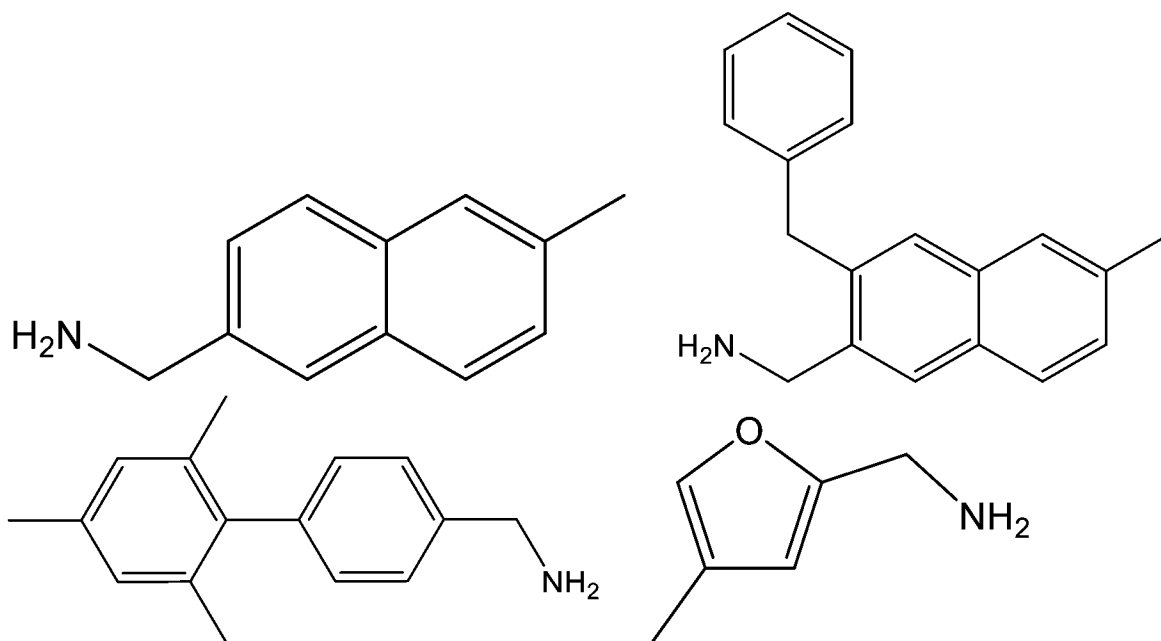
[化21]



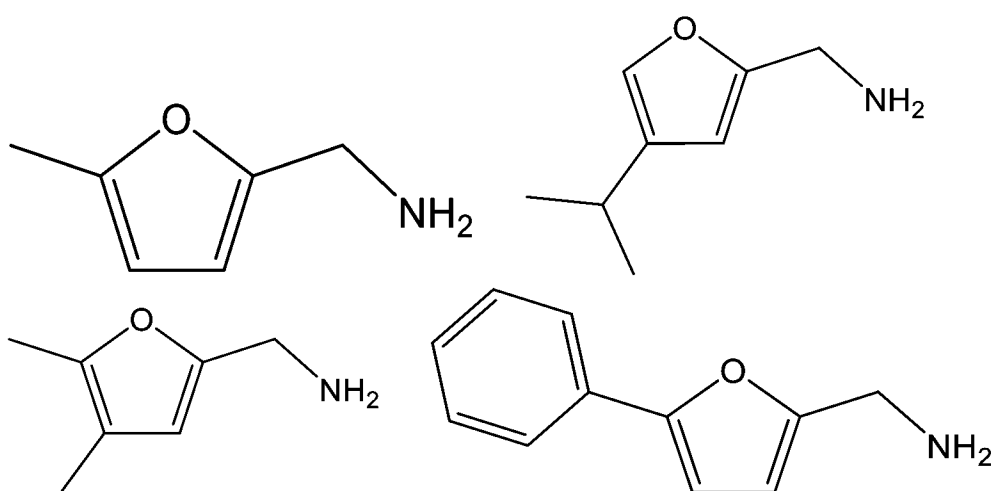
[化22]



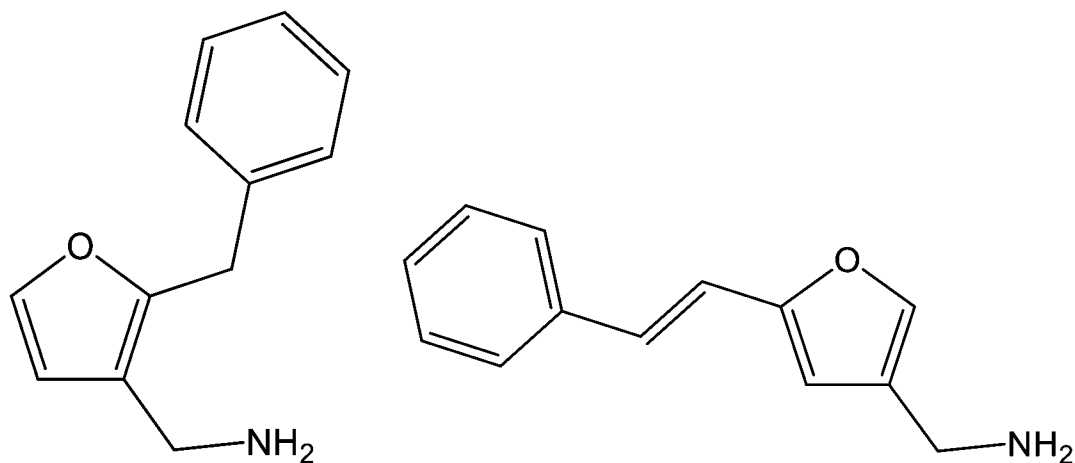
[化23]



[化24]



[化25]



**【0025】**

本實施形態中，係對含有芳香環之縮醛化合物供給氫源及氮源以進行縮醛基的胺基化反應。

氫源及氮源亦可同時供給，亦可先供給氫源，亦可先供給氮源。

**【0026】**

就氫源而言，只要能供給可還原含有芳香環之縮醛化合物的氫源的話並無特別限定，但為氫較為理想。本實施形態之製造方法在利用氫所為之加壓下進行較為理想。氫所為之壓力為1bar以上較為理想，又，為10bar以下較為理想。

**【0027】**

又，就氮源而言，並無特別限定，包含氮及/或銨鹽較為理想，包含銨鹽更為理想。

前述銨鹽可使用將有機酸及無機酸以氮予以中和所得之鹽。就有機酸之銨鹽而言，可列舉如碳酸銨、甲酸銨、乙酸銨、丙酸銨、丁酸銨、異丁酸銨、草酸銨、琥珀酸銨、己二酸銨、苯甲酸銨、鄰苯二甲酸二銨等，就無機酸之銨鹽而言，可列舉如磷酸銨、磷酸一銨、磷酸二銨、硼酸銨、五硼酸銨、四硼酸銨等。這些當中以有機酸的銨鹽較為理想，含有選自由碳酸銨、甲酸銨、乙酸銨、丙酸銨、及丁酸銨構成之群組中之至少1種更為理想，含有乙酸銨更甚理想。

**【0028】**

本實施形態之製造方法中，氮源之量相對於原料(含有芳香環之縮醛化合物中所含之縮醛基)1莫耳為1莫耳以上較為理想，為4莫耳以上亦可。又，前述氮源量相對於原料(含有芳香環之縮醛化合物中所含之縮醛基)1莫耳為50莫耳以下較為理想，亦可為40莫耳以下，亦可為30莫耳以下，亦可為20莫耳以下，亦可為15莫耳以下。

本實施形態之製造方法中，亦可僅使用1種氮源，亦可使用2種以上。使用2種以上時，合計量成為上述範圍較為理想。

### 【0029】

本實施形態中，在金屬觸媒之存在下進行胺基化反應較為理想。藉由使用金屬觸媒，可有效地進行利用氫所為之還原。就金屬觸媒而言，可廣泛地使用利用氫所為之還原中會使用的金屬觸媒，其種類等並無特別限定。

金屬觸媒為金屬鎳、金屬鈷、鎳化合物、鈷化合物較為理想，為金屬鎳、金屬鈷、磷化鎳、磷化鈷更為理想。這些當中，為磷化鈷較為理想，為磷化鈷的粒子更為理想。磷化鈷的詳細內容可參酌日本特開2021-013923號公報之記載，其內容係併入本說明書中。

本實施形態之製造方法中之金屬觸媒的量，在使用金屬觸媒時，相對於原料(含有芳香環之縮醛化合物中所含之縮醛基)1莫耳為0.01莫耳以上較為理想，為0.05莫耳以上亦可，為0.08莫耳以上亦可。又，前述觸媒相對於原料(含有芳香環之縮醛化合物中所含之縮醛基)1莫耳為10莫耳以下亦可，為5莫耳以下亦可，為3莫耳以下亦可，為0.4莫耳以下亦可，為0.2莫耳以下亦可。

本實施形態之製造方法中，亦可僅使用1種金屬觸媒，亦可使用2種以上。使用2種以上時，合計量成為上述範圍較為理想。

### 【0030】

本實施形態中，在溶劑的存在下進行前述胺基化反應較為理想。

在本實施形態使用之溶劑包含以A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物(惟A為碳數1~10之烴基，m為1或2)較為理想。藉由使用此種溶劑，可使胺基化反應較快速地進行。

又，本實施形態中使用之溶劑包含水較為理想。藉由溶劑包含水，可獲得反應速度改善的效果。

另一方面，本實施形態中，不供給水至胺基化反應之反應系統中亦較為理想。此時，亦可藉由空氣中等的水分使反應進行。

### 【0031】

以 $A-(OH)_m$ 表示之化合物中，A為碳數1~10之烴基較為理想，為碳數1~5之烴基更為理想，為碳數1~3之烴基更甚理想。又，烴基為烷基較為理想。

本實施形態中，m為1時，A為甲基、乙基較為理想，為甲基更甚理想。

本實施形態中，m為2時，A為伸乙基、伸丙基、伸丁基較為理想。

以 $A-(OH)_m$ 表示之化合物中，m為1較為理想。

### 【0032】

就以 $A-(OH)_m$ 表示之化合物而言，具體係例示如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、異丁醇、第三丁醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、新戊醇等烷基單醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等伸烷基二醇，為烷基單醇較為理想，為甲醇、乙醇更為理想，為甲醇更甚理想。

### 【0033】

本實施形態之製造方法中之溶劑之第一實施形態，係前述溶劑中之 $A-(OH)_m$ 表示之化合物與水的體積比例為相對於前述 $A-(OH)_m$ 表示之化合物為1時，水係0以上且未達1。藉由設定為此種構成，可更有效地抑制副產物之生成。溶劑之第一實施形態中，水與 $A-(OH)_m$ 表示之化合物的體積比例可為在相對於前述 $A-(OH)_m$ 表示之化合物為1時，水係0.1以上，亦可為0.3以上，又，為0.9以下較為理想，為0.7以下更為理想。

本實施形態之製造方法中之溶劑之第二實施形態，係前述 $A-(OH)_m$ 表示之化合物與水的體積比例為相對於前述 $A-(OH)_m$ 表示之化合物為1時，水係超過0且未達1。在溶劑之第二實施形態中，水與 $A-(OH)_m$ 表示之化合物的體積比例可為在

相對於前述A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物為1時，水係0.1以上，亦可為0.3以上，又，為0.9以下較為理想，為0.7以下更為理想。藉由採用溶劑之第二實施形態，可特別平衡良好地改善副產物之生成的抑制及快速的胺基化反應的進行。

本實施形態之製造方法中，可僅使用1種A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物，亦可使用2種以上。使用2種以上時，合計量成為上述範圍較為理想。

#### 【0034】

在本實施形態使用之溶劑係A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物及水的總量(惟並不一定包含A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物及水兩者)佔溶劑之90體積%以上較為理想，佔95體積%以上更為理想，佔99體積%以上更甚理想。

#### 【0035】

本實施形態之製造方法中之胺基化反應的反應溫度為50°C以上較為理想，為90°C以上更為理想，為95°C以上更甚理想，為100°C以上又更甚理想，為105°C以上再更甚理想。又，前述胺基化反應之反應溫度為200°C以下較為理想，為150°C以下更為理想，為140°C以下更甚理想，為130°C以下又更甚理想，為125°C以下再更甚理想。

本實施形態之製造方法中，反應溫度除了最初昇溫時及最後降溫時以外可為相同溫度(惟，±5°C之變動係視為誤差)，亦能以2階段以上之反應進行反應。本實施形態中，反應溫度除了最初昇溫時及最後降溫時以外為相同溫度(惟，±5°C之變動係視為誤差)較為理想。

#### 【0036】

本實施形態之製造方法中之胺基化反應的反應時間為1分鐘以上較為理想，為30分鐘以上亦可，為1小時以上亦可，為2小時以上亦可。又，前述胺基化反應之反應時間亦可為50小時以下，亦可為30小時以下，亦可為20小時以下，亦可為9小時以下。

**【0037】**

反應後之反應混合物與觸媒的分離，可藉由沉降、離心分離、過濾等一般方法來進行。觸媒之分離，根據使用之觸媒，為了防止起火，而適當地在氮、氫等鈍性氣體環境下進行較為理想。又，反應混合物，亦可在將獲得之反應溶液視需要而進行濃縮後，將殘渣直接作為原材料、中間體來使用，亦可將反應混合物適當地進行後處理並精製。就後處理之具體方法而言，可列舉如萃取、蒸餾、層析等公知的精製方法。這些精製方法可組合2種以上來進行。

**【0038】**

本實施形態之製造方法中，含有芳香環之縮醛化合物的原料轉化率越高越好，為35%以上較為理想，為50%以上更為理想，為80%以上更甚理想，為90%以上又更甚理想。上限為100莫耳%較為理想，但即便為99.99%以下亦為滿足要求性能者。

本實施形態之製造方法中，含有芳香環之胺化合物的選擇率越高越好，為30%以上較為理想，為50%以上更為理想，為70%以上更甚理想，為80%以上又更甚理想。上限為100莫耳%較為理想，但即便為99%以下亦為滿足要求性能者。

前述原料添加率及選擇率，係依循後述實施例之記載進行測定。

**[實施例]****【0039】**

於以下列舉實施例對本發明更具體地說明。以下的實施例中所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等，只要不背離本發明之旨趣，便可適當地進行變更。因此，本發明之範圍並不限定於以下所示之具體例中。

在實施例使用之測定設備等因為停止生產等而取得困難時，可使用其他具有同等性能的設備來進行測定。

**【0040】**

### 磷化鈷觸媒之合成例

將氯化鈷( $\text{CoCl}_2$ )(1.0mmol)、十六烷基胺(10mmol)、亞磷酸三苯酯(10mmol)、1-十八碳烯(10.0mL)加入舒倫克瓶中並進行攪拌。將混合液在氬氣流通下以 $150^\circ\text{C}$ 加熱1小時。然後，將溫度於20分鐘內上昇至溶劑沸點(約 $290^\circ\text{C}$ )，之後維持2小時後，再冷卻至 $200^\circ\text{C}$ ，以水浴急速冷卻至室溫而獲得黑色產物。將獲得之黑色產物以丙酮洗淨，使其沉澱並回收，再使用氯仿及丙酮進行洗淨，再於大氣中使其乾燥以獲得磷化鈷觸媒。

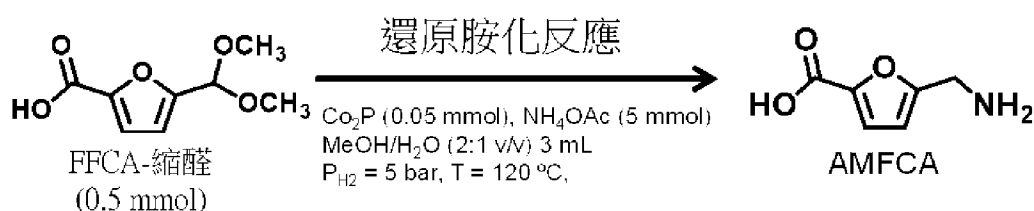
#### 【0041】

##### 實施例1

依循下列流程圖進行胺基化。具體而言，於高壓釜中進料下列原料(FFCA-縮醛)0.5mmol、溶劑3mL、在上述獲得之磷化鈷觸媒0.05mmol、氮源(乙酸銨鹽)5mmol，以氬氣氣壓5bar、反應溫度 $120^\circ\text{C}$ 反應1.5小時。

溶劑係以按體積比例計成為1：2的方式使用水及甲醇(MeOH)。

#### [化26]



#### 【0042】

上述流程圖中， $\text{NH}_4\text{OAc}$ 表示乙酸銨。

轉化率係藉由HPLC(High Performance Liquid Chromatography；高效液相層析法)測定將原料定量，並算出轉化率。

轉化率的單位係以%表示。將結果示於表1中。

#### 【0043】

產物，係進行反應液之HPLC測定，並進行原料、產物之鑑別以及定量。

計算以求得產物中之AMFCA的選擇率。所謂選擇率，係指AMFCA之莫耳數相對於產物之總莫耳數的比例(單位%)。將結果示於表1中。

**【0044】**

實施例2、3；參考例1、2

於實施例1中進行如表1所示之變更，其他則同樣地進行。表1中，FFCA表示5-甲醯基-2-呋喃甲酸。

**【0045】**

[表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	參考例 1	參考例 2
原料	FFCA-縮醛	FFCA-縮醛	FFCA-縮醛	FFCA	FFCA
原料(mmol)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
觸媒量(mmol)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
溶劑	H <sub>2</sub> O/MeOH	MeOH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/MeOH	MeOH
溶劑比(vol/vol)	1/2			1/2	
N 源	NH <sub>4</sub> OAc	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OAc	NH <sub>4</sub> OAc	NH <sub>3</sub>
N 源量(mmol)	5	5	5	5	5
H <sub>2</sub> 氣壓(bar)	5	5	5	5	5
反應溫度(°C)	120	120	120	120	120
反應時間(hr)	1	3	10	1	3
原料轉化率	94.7	44.8	>99.9	31.0	100
AMFCA 選擇率	88.1	100.0	73.4	81.7	20.0

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種含有芳香環之胺之製造方法，包括：對含有芳香環之縮醛化合物供給氫源及氮源以進行胺基化反應。

### 【請求項2】

如請求項1之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該氫源為氫。

### 【請求項3】

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，係在金屬觸媒的存在下進行該胺基化反應。

### 【請求項4】

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物含有芳香族雜環。

### 【請求項5】

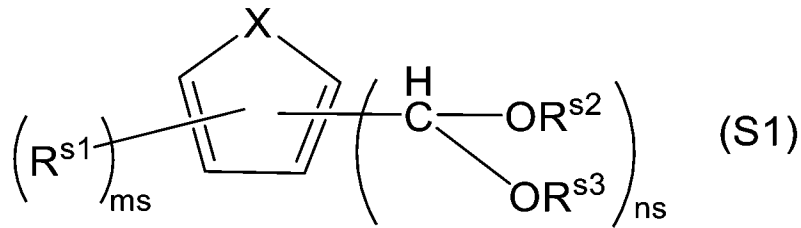
如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物含有吡喃環。

### 【請求項6】

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物於一分子中含有1~3個縮醛基。

### 【請求項7】

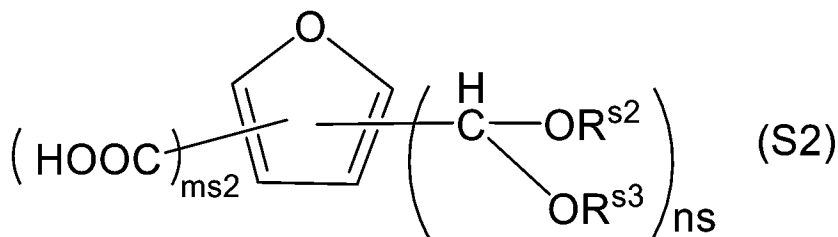
如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物係以下式(S1)表示；



式(S1)中，X為雜原子， $R^{s1}$ 為-COOH或碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環；ms為0~2之整數，ns為1或2；ms為2時，各個 $R^{s1}$ 可相同亦可相異；ns為2時，各個縮醛基可相同亦可相異。

**【請求項8】**

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該含有芳香環之縮醛化合物係以下式(S2)表示；



式(S2)中， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 各自獨立地為碳數1~10之烴基， $R^{s2}$ 及 $R^{s3}$ 亦可互相鍵結而形成環；ms2為0或1，ns為1或2；ns為2時，各個縮醛基可相同亦可相異。

**【請求項9】**

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該氮源包含氨及/或銨鹽。

**【請求項10】**

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該氮源包含有機酸之銨鹽。

**【請求項11】**

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，係在溶劑的存在下進行該胺基化反應。

**【請求項12】**

如請求項11之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該溶劑包含A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物，惟A為碳數1~10之烴基，且m為1或2。

**【請求項13】**

如請求項12之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該溶劑中之A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物與水的體積比例，在該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物為1時，水為0以上且未達1。

**【請求項14】**

如請求項12之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物與水的體積比例，在該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物為1時，水為超過0且未達1。

**【請求項15】**

如請求項12之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該A-(OH)<sub>m</sub>表示之化合物包含甲醇。

**【請求項16】**

如請求項11之含有芳香環之胺之製造方法，其中，該溶劑包含水。

**【請求項17】**

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，其中，不對該胺基化反應之反應系統供給水。

**【請求項18】**

如請求項1或2之含有芳香環之胺之製造方法，包括：將該含有芳香環之縮  
醛化合物投入反應系統中。