



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102796005 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201210309264. 6

(22) 申请日 2012. 08. 28

(71) 申请人 杭州新德环保科技有限公司

地址 311604 浙江省杭州市建德市梅城镇南
峰路 588 号

(72) 发明人 叶浩 骆晨希 曹孟云 朱大明
钱国富

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公
司 33212

代理人 金祺

(51) Int. Cl.

C07C 211/10(2006. 01)

C07C 209/08(2006. 01)

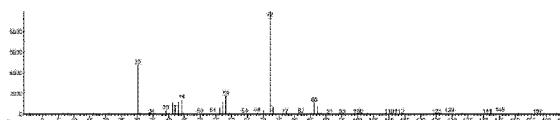
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法, 采用 MI_x 作为催化剂, 以异丙胺和二氯乙烷为原料在高压釜中进行反应, 反应温度为 60~120℃, 反应压力为 0.4~1.3MPa, 反应时间为 2~6 小时, 二氯乙烷和异丙胺的摩尔比为 1:8~12, 所述催化剂占原料总重的 0.05%~0.15%; 所得的反应液调节 pH=12.5~13.5, 然后于 35~45℃ 下蒸馏 20~40 分钟, 再经过分液和精馏后, 得到 N, N' - 二异丙基乙二胺。



1. N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,其特征是:采用 MI_x 作为催化剂,以异丙胺和二氯乙烷为原料在高压釜中进行反应,反应温度为 60~120℃,反应压力为 0.4~1.3MPa,反应时间为 2~6 小时,二氯乙烷和异丙胺的摩尔比为 1:8~12,所述催化剂占原料总重的 0.05%~0.15%;

所得的反应液调节 pH=12.5~13.5,然后于 35~45℃下蒸馏 20~40 分钟,再经过分液和精馏后,得到 N, N' - 二异丙基乙二胺。

2. 根据权利要求 1 所述的 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,其特征是:所述 MI_x 为 NaI、KI、CaI₂、MgI₂、CuI、ZnI₂、LiI、AlI₃、AgI、CdI₂、TiI₄ 或 FeI₃。

3. 根据权利要求 2 所述的 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,其特征是:以强碱饱和溶液的形式调节所得的反应液 pH=12.5~13.5,所述强碱为 NaOH 或 KOH。

N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法

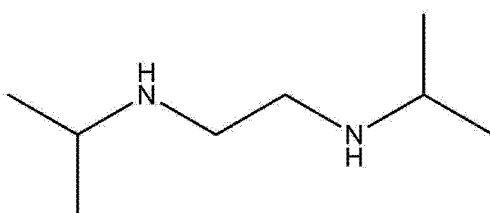
技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化合物的合成方法,特别是一种化工中间体—N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法。

背景技术

[0002] N, N' - 二异丙基乙二胺,其分子式为 $C_8H_{20}N_2$, 分子量为 144.26, 其结构式如 S-1 所示, 沸点为 $169.5 \sim 170.3^\circ\text{C}$, 有着广泛的工业用途, 常用作缚酸剂, 也是一种重要的有机化工中间体, 用于合成双阳离子中心离子液体, 以及合成咪唑类离子液体等。

[0003]

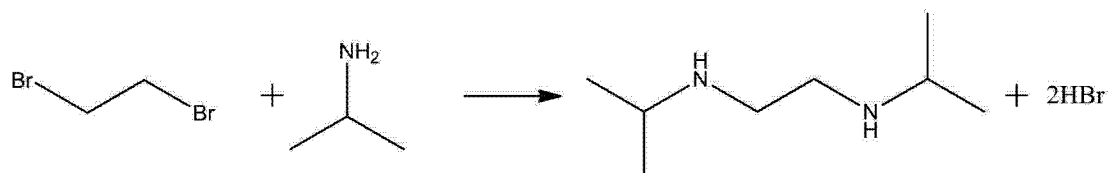


[0004] S-1

[0005] 综合文献报道, 根据原料的不同, 目前 N, N' - 二异丙基乙二胺的制备主要采用以下方法:

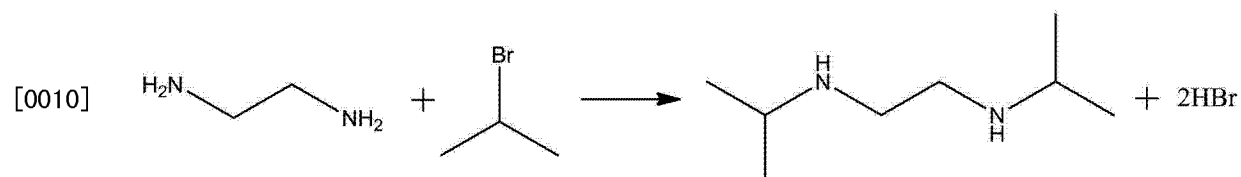
[0006] 1、Yoo, Bok Ryul 等在美国专利 US20110160454 中报道, 以异丙胺和二溴乙烷为原料, 常温常压回流反应 12h, 得到产品 N, N' - 二异丙基乙二胺, 收率为 68%, 反应式如 S-2 所示。该方法原料价格相对较高, 收率偏低, 经济效益差, 且反应时间很久, 生产效率低。

[0007]



[0008] S-2

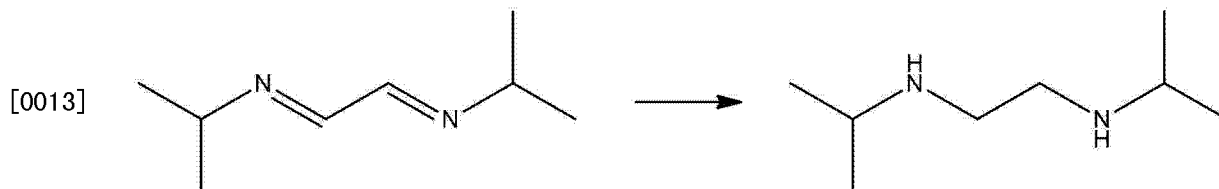
[0009] 2、Klemn, Dieter 等在 Direct alkylation of diamines with isopropyl bromide, Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig), 321(4), 680-2; 1979 中报道以乙二胺和 2-溴丙烷为原料生产 N, N' - 二异丙基乙二胺, 收率为 63%, 反应式如 S-3 所示。与美国专利 US20110160454 中报道的二溴乙烷法相比, 该方法原料成本依然较高, 而且转化率更低, 经济效益差, 同样不适合大规模工业化生产。



[0011] S-3

[0012] 3、Tom Dieck 等在 Glyoxal as synthone. III. A simple synthesis

ofaminopyrroles and of dihydropyrrolo [3,2-b] pyrroles, *Chemische Berichte*, 122(1), 129-31; 1989 中报道在乙醇溶剂中, 以钯为催化剂用氢气对 N,N'-二异丙基乙二亚胺还原生成 N,N'-二异丙基乙二胺, 收率为 73%, 反应式如 S-4 所示。该方法虽然收率较上述方法较高, 但是原料来源困难, 且所用催化剂为贵金属, 价格昂贵且, 回收困难, 成本投入高; 此外还原过程需要在氢气环境下, 反应过程易燃易爆, 危险系数高, 实现工业化生产难度较大。



[0014] S-4

发明内容

[0015] 本发明所要解决的技术问题是提供一种成本低、收率高、安全性好、环境友好、三废排放少的 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法。

[0016] 为了解决上述技术问题, 本发明提供一种 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法, 采用 MI_x 作为催化剂, 以异丙胺和二氯乙烷为原料在高压釜中进行反应, 反应温度为 60~120℃, 反应压力为 0.4~1.3MPa, 反应时间为 2~6 小时, 二氯乙烷和异丙胺的摩尔比为 1:8~12, 催化剂占原料总重的 0.05%~0.15%;

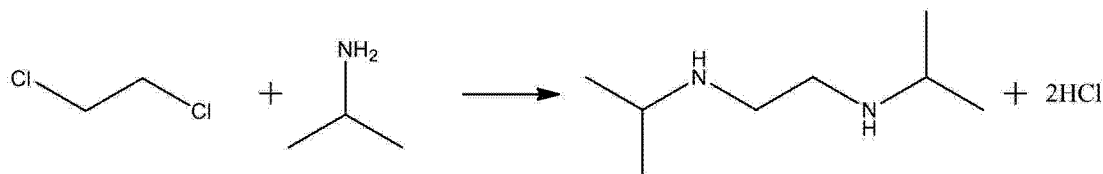
[0017] 所得的反应液调节(利用强碱进行调节) pH=12.5~13.5, 然后于 35~45℃ 下蒸馏 20~40 分钟(从而蒸去大部分的异丙胺, 较佳为 40℃ 下蒸馏 30 分钟), 再经过分液和精馏后, 得到 N,N'-二异丙基乙二胺。

[0018] 作为本发明的 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法的改进: MI_x 为 NaI、KI、CaI₂、MgI₂、CuI、ZnI₂、LiI、AlI₃、AgI、CdI₂、TiI₄ 或 FeI₃。

[0019] 作为本发明的 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法的进一步改进: 以强碱饱和溶液的形式调节所得的反应液 pH=12.5~13.5 (较佳为 13), 强碱为 NaOH 或 KOH。

[0020] 本发明的合成 N,N'-二异丙基乙二胺的反应方程式如下式 S-5:

[0021]



[0022] S-5

[0023] 本发明的 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法, 具有如下优点:

[0024] (1) 与二溴乙烷工艺相比, 采用碘化物为催化剂, 产品收率高(最高可以达到 91.3%), 大大提高了原料利用率, 缩短了反应流程, 降低了成本。

[0025] (2) 与催化还原工艺相比, 以碘化物为催化剂, 相对于 Pt、Pd、Ru 等贵金属可显著降低成本、且不需要催化剂制备等预处理过程, 在降低了成本的基础上简化了操作过程, 增强了反应可操作性。

[0026] (3) 该反应原料来源广,反应条件要求不高,设备操作要求低且后处理简单,适合于工业化生产,大大降低了三废处理负担,减少对环境和人类危害。

附图说明

[0027] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细说明。

[0028] 图 1 是本发明所得的 N, N' - 二异丙基乙二胺的质谱图。

具体实施方式

[0029] 实施例 1、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0030] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),154g 异丙胺(2.6mol),KI 0.18g (即占原料总重的 0.1%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 100℃,压力为 0.7MPa,保持上述温度反应 6h 后,结束反应。

[0031] 向所得的反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,从而蒸去大部分异丙胺,分出有机相(位于上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 34.2g,产品纯度 98.7%,收率 91.3%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0032] 实施例 2、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0033] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),123g 异丙胺(2.1mol),NaI 0.18g (即占原料总重的 0.12%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 100℃,压力为 0.65MPa,保持上述温度反应 6h 后结束反应。

[0034] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,从而蒸去大部分异丙胺,分出有机相(上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 32.3g,产品纯度 98.3%,收率 86.1%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0035] 实施例 3、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0036] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),154g 异丙胺(2.6mol),CaI₂ 0.09g (即占原料总重的 0.05%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 120℃,压力为 1.25MPa,保持上述温度反应 4h 后结束反应。

[0037] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,从而蒸去大部分异丙胺,分出有机相(上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 32.0g,产品纯度 97.9%,收率 85.4%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0038] 实施例 4、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0039] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),184g 异丙胺(3.1mol),MgI₂ 0.21g (即占原料总重的 0.1%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后

升温至 60℃, 压力为 0.45MPa, 保持上述温度反应 4h 后结束反应。

[0040] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 29.2g, 产品纯度 98.0%, 收率 78.0%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0041] 实施例 5、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0042] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 154g 异丙胺(2.6mol), CuI 0.18g(即占原料总重的 0.1%), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 80℃, 压力为 0.55MPa, 保持上述温度反应 2h 后结束反应。

[0043] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 29.9g, 产品纯度 98.2%, 收率 79.9%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0044] 实施例 6、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0045] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 184g 异丙胺(3.1mol), ZnI₂ 0.31g(即占原料总重的 0.15%), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 80℃, 压力为 0.58MPa, 保持上述温度反应 4h 后结束反应。

[0046] 向反应液中加入饱和 KOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 31.3g, 产品纯度 98.5%, 收率 83.6%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0047] 实施例 7、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0048] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 184g 异丙胺(3.1mol), FeI₃ 0.11g(即占原料总重的 0.05%), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 120℃, 压力为 1.3MPa, 保持上述温度反应 2h 后结束反应。

[0049] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 30.9g, 产品纯度 98.3%, 收率 82.4%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0050] 实施例 8、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的合成方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0051] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 123g 异丙胺(2.1mol), AlI₃ 0.22g(即占原料总重的 0.15%), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 60℃, 压力为 0.4MPa, 保持上述温度反应 2h 后结束反应。

[0052] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 27.0g, 产品纯度 97.7%, 收率 72.1%。所得产品经质谱表征结构正

确。

[0053] 实施例 9、一种 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0054] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),123g 异丙胺(2.1mol),LiI 0.22g(即占原料总重的 0.15%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 100℃,压力为 0.67MPa,保持上述温度反应 6h 后结束反应。

[0055] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,蒸去大部分异丙胺,分出有机相(上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N,N'-二异丙基乙二胺 32.3g,产品纯度 98.7%,收率 86.3%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0056] 实施例 10、一种 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0057] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),184g 异丙胺(3.1mol),CdI₂ 0.11g(即占原料总重的 0.05%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 120℃,压力为 1.3MPa,保持上述温度反应 2h 后结束反应。

[0058] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,从而蒸去大部分异丙胺,分出有机相(上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N,N'-二异丙基乙二胺 30.8g,产品纯度 98.2%,收率 82.4%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0059] 实施例 11、一种 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0060] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),154g 异丙胺(2.6mol),TiI₄ 0.18g(即占原料总重的 0.1%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 60℃,压力为 0.42MPa,保持上述温度反应 4h 后结束反应。

[0061] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,从而蒸去大部分异丙胺,分出有机相(上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N,N'-二异丙基乙二胺 29.6g,产品纯度 98.1%,收率 79.0%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0062] 实施例 12、一种 N,N'-二异丙基乙二胺的合成方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0063] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),123g 异丙胺(2.1mol),AgI 0.22g(即占原料总重的 0.15%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 80℃,压力为 0.54MPa,保持上述温度反应 6h 后结束反应。

[0064] 向反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13,然后 40℃下蒸馏半小时,蒸去大部分异丙胺,分出有机相(上层)进行常压间歇精馏,收集 169-171℃馏分,得产品为 N,N'-二异丙基乙二胺 30.9g,产品纯度 98.4%,收率 82.5%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0065] 对比例 1、一种 N,N'-二异丙基乙二胺的制备方法,以异丙胺和二氯乙烷为起始原料,依次进行以下步骤:

[0066] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol),154g 异丙胺(2.6mol),NH₄I 0.18g(即占原料总重的 0.1%),合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后

升温至 100℃, 压力为 0.7MPa, 保持上述温度反应 6h 后, 结束反应。

[0067] 向所得的反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 34.2g, 产品纯度 98.0%, 收率 51.7%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0068] 对比例 2、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的制备方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0069] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 154g 异丙胺(2.6mol), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 100℃, 压力为 0.7MPa, 保持上述温度反应 6h 后, 结束反应。

[0070] 向所得的反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 4.8g, 产品纯度 98.7%, 收率 12.7%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0071] 对比例 3、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的制备方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0072] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 154g 异丙胺(2.6mol), KI 0.05g (即占原料总重的 0.027%), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 100℃, 压力为 0.7MPa, 保持上述温度反应 6h 后, 结束反应。

[0073] 向所得的反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后 40℃ 下蒸馏半小时, 从而蒸去大部分异丙胺, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 16.6g, 产品纯度 98.7%, 收率 44.2%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0074] 对比例 4、一种 N, N' - 二异丙基乙二胺的制备方法, 以异丙胺和二氯乙烷为起始原料, 依次进行以下步骤:

[0075] 在带搅拌测温装置的高压反应釜中加入 26g 二氯乙烷(0.26mol), 154g 异丙胺(2.6mol), KI 0.18g (即占原料总重的 0.1%), 合上釜盖。用氮气检漏并置换数次空气后升温至 100℃, 压力为 0.7MPa, 保持上述温度反应 6h 后, 结束反应。

[0076] 向所得的反应液中加入饱和 NaOH 溶液直到 pH=13, 然后转移入分液漏斗, 分出有机相(上层) 进行常压间歇精馏, 由于水与异丙胺相互溶解度很好, 有机相中还有大量溶解有饱和氯化钠的水, 导致精馏时有大量固体氯化钠析出, 精馏收率低。收集 169-171℃ 馏分, 得产品为 N, N' - 二异丙基乙二胺 10.4g, 产品纯度 98.7%, 收率 27.8%。所得产品经质谱表征结构正确。

[0077] 最后, 还需要注意的是, 以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然, 本发明不限于以上实施例, 还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形, 均应认为是本发明的保护范围。

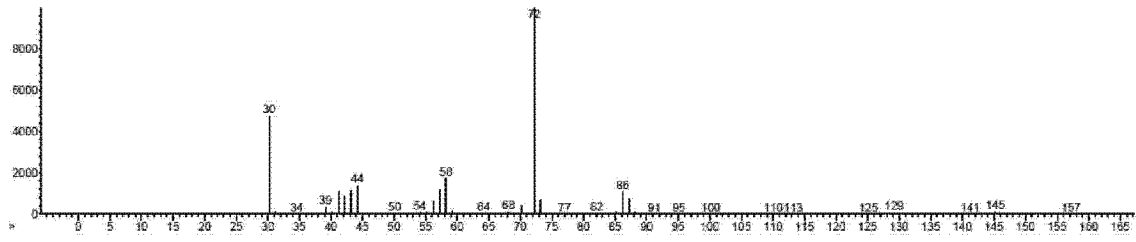


图 1