

公告本

申請日期	84.2.28
案 號	84101850
類 別	C07C 209/60, 209/50

Int. Cl⁶

A4
C4

419449

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	過烷化胺之製備
	英 文	"PREPARATION OF PERALKYLATED AMINES"
二、發明 人	姓 名	1. 湯姆·威查爾 2. 艾伯哈德·霍克斯 3. 赫斯特·齊莫蒙
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國萊恩河勞域沙芬市克利希德街34號 2. 德國法蘭肯索市班雪莫園環5C號 3. 德國曼罕市曼斯特辛格街9-11號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國萊恩河勞域沙芬市卡爾-波斯街38號
	代 表 人 姓 名	1. 卡爾-菲得里契·班格 2. 克勞斯·狄特·藍芬

裝

訂

線

419449

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
德 1994.3.7 P4407466.2

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於由腓及二級胺在高溫及高壓下經鈀催化劑反應製備過烷化胺之方法。

Stud. Surf. Sci. Catal, 27 (1986) 105-144, 在第123頁中描述由二級胺與脂肪族腓在Pd/C催化劑催化下形成三級胺。然而該方法因有爭議當增加二級胺起始濃度後反應速率降低且產率不佳而被摒棄。

此外, Ind. Tech. Bull. 11 (1970) 19-24指出由二級胺及腓類合成具有商業價值產率之三級胺近乎無望。僅管由戊腓經Pd/C形成三戊基胺之三級胺具有84%的選擇性, 但是其轉換率則只有28%。另一方面由戊腓及丁基胺經過相同的催化反應可以54%的轉換率而得93%產率之二級丁基戊基胺。僅管當時有二級胺存在, 仍是無法形成三級胺。

有機反應之催化(Catalysis of Organic Reactions), 馬歇迪克, 紐約, 巴塞爾, 1992, p 103頁建議製備一級胺時使用氧化鋁此類之催化劑, 因為載體的酸中心可吸附由活化中心已形成的胺而避免連接。

GB-A第1,157,637號, GB-A第1,157,638號及GB-A第1,157,639號揭示二甲基戊二腓與二乙基胺在氫氣與鈀硫酸鉍或較佳之鈀碳存在下反應形成5-二乙基胺基-2-甲基戊腓。雖然二乙基胺基不僅只與第5位置之腓基反應同時亦與第1位置之腓基反應(比例4:1), 然而在如此長反應時間及過量之200 mol %二乙基胺情況下仍不會形成四乙基之衍生物。

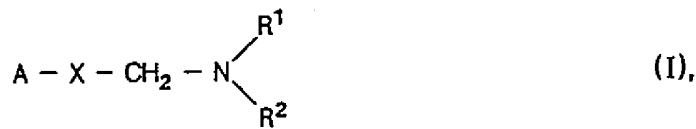
五、發明說明(2)

DE-A第3,935,641號敘述鈀催化劑下之二級胺合成。在此案例中二甲基胺基丙腈在氫化條件下與自身反應而形成雙(3-二甲基胺基丙基)胺。只有使用尖晶石作為載體時才可形成三級胺，而尖晶石之產生非常昂貴且該三級胺之產率也不高於58%。

US-A第2,166,183號警告在將具有4, 5或6個碳原子之二腈氫化時無法形成環狀二級胺：即將己二腈氫化時無法形成六伸甲基亞胺。

本發明之目的即在於克服前述之障礙。

據此，吾人發現一種新穎且改良之式I過烷化胺之製法



於其中

R^1, R^2 代表 C_1-C_{200} 烷基， C_3-C_8 環烷基， C_4-C_{20} 烷基環烷基， C_4-C_{20} 環烷基烷基， C_2-C_{20} 烷氧基烷基，芳基， C_7-C_{20} 烷基芳基， C_7-C_{20} 芳基烷基， C_2-C_8 羥基烷基， C_2-C_8 硫醇基烷基， C_8-C_{20} 苯氧基烷基， C_2-C_8 胺基烷基， $C_2-C_8(NHR^4)$ 烷基， $C_2-C_8(NR^4R^5)$ 烷基或一起形成一個經或未經 C_1-C_4 烷基單取代至三取代之飽和或不飽和 C_2-C_8 伸烷基鏈，而該伸烷基鏈上可插或不插入氧或氮原子，

X 代表一個經或未經 R^3 ， C_1-C_8 烷基， C_1-C_8 烷氧

五、發明說明(3)

基， C_1-C_8 二烷基胺基，苯氧基，二苯基胺基及
 / 或 C_2-C_8 烷氧基胺基單取代至五取代之

C_2-C_{20} 烯鍵， C_2-C_{20} 炔鍵或 C_4-C_8 環烯鍵，

A 代表氫， C_1-C_{20} 烷基， C_3-C_8 環烷基， C_4-C_{20} 烷基環烷基， C_4-C_{20} 環烷基烷基， C_2-C_{20} 烷氧基烷基，芳基， C_7-C_{20} 烷基芳基， C_7-C_{20} 芳基烷基， C_1-C_{20} 烷氧基，羥基， C_1-C_{20} 羥基烷基，胺基， C_1-C_{20} 烷基胺基， C_2-C_{20} 二烷基胺基， C_3-C_{12} 炔基胺基， C_3-C_8 環烷基胺基，芳基胺基，芳基- C_1-C_8 烷基胺基，鹵素，硫醇基， C_2-C_{20} 炔基氧基， C_3-C_8 環烷氧基及芳基氧基，

R^3 代表 $CH_2-NR^1R^2$ ，

R^4 ， R^5 代表 C_1-C_{20} 烷基，

該製法係將式 II 之腈



與式 III 之二級胺



及氫氣在催化劑存在下，於溫度範圍 50° 至 $250^\circ C$ 及壓力範圍 5 至 350 巴下反應，於其中 R^1 ， R^2 ， R^4 ， R^5 ，X 及 A 定義均如上述而所用之催化劑係在一種氧化載體上之鈀。

本發明可依下述進行：

五、發明說明(4)

腓 II 與二級胺 III 在氫氣下之反應可在特定之氫化催化劑存在下，溫度範圍自 50° 至 250°C ，較佳者自 90° 至 200°C 而更佳者自 120°C 至 160°C ，壓力自 5 至 350 巴，較佳者自 50 至 200 巴而更佳者自 70 至 150 巴，於壓力容器諸如高壓釜或管狀反應器或其組合或較佳者在管狀反應器內以分批方式或較佳之連續式進行。

適當之氫化催化劑為氧化載體上之鈀催化劑。適當氧化載體例如有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， SiO_2 ， TiO_2 ， ZrO_2 ，摻有鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物之 $\alpha\text{-}$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ， SiO_2 ， TiO_2 或 ZrO_2 。

以催化劑之總重為基，該等鈀催化劑通常含有自 1 至 10 wt%，較佳者自 3 至 5 wt% 而更佳者自 5 至 1 wt% 之鈀。

該等鈀催化劑係已知或可以一般習知之方法製得，舉例言之，例如將鈀化合物如 PdCl_2 或 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 浸漬於載體內。

二級胺 III 對腓 II 之莫耳比例一般係自 1:1 至 30:1，較佳者係自 1:1 至 15:1 而更佳者係自 11:1 至 5:1。然而使用較大量之胺或者是更大量之腓亦有可能。

本發明方法可在無溶劑下進行亦可在諸如水，甲醇，乙醇，四氫呋喃，及甲基第三級丁基醚之溶劑中進行。溶劑中亦可含有溶解之氨或是二級胺 II。

本發明方法所獲得之過烷化胺可以習用之方法純化，例如以蒸餾方式純化。

五、發明說明(5)

在化合物 I, II 及 III 中之連接基 X 及取代基係分別具有下列定義：

R^1, R^2

- C_1-C_{200} 烷基，較佳者 C_1-C_8 烷基，諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基，三級丁基，正戊基，異戊基，二級戊基，新戊基，1,2-二甲基丙基，正己基，異己基，二級己基，正庚基，異庚基，正辛基，異辛基，2-乙基己基，正癸基，2-正丙基 - 正庚基，正十三烷基，2-正丁基 - 正壬基及 3-正丁基 - 正壬基，且更佳者係異丙基，2-乙基己基，正癸基，2-正丙基 - 正庚基，正十三烷基，2-正丁基 - 正壬基及 3-正丁基 - 正壬基，較佳者有 $C_{40}-C_{200}$ 烷基，諸如聚丁基，聚異丁基，聚丙基，聚異丙基及聚乙基而更佳者係聚丁基及聚異丁基，

A, R^4, R^5

- C_1-C_{20} 烷基，較佳者 C_1-C_{12} 烷基諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基，三級丁基，正戊基，異戊基，二級戊基，新戊基，1,2-二甲基丙基，正己基，異己基，二級己基，正庚基，異庚基，正辛基，異辛基，正壬基，異壬基，正癸基，異癸基，正十一烷基，異十一烷基，正十二烷基及異十二烷基且更佳者係 C_1-C_4 烷基諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，二級丁基及三級丁基。

五、發明說明(6)

 R^1, R^2, A

- C_3-C_8 環烷基諸如環丙基，環丁基，環戊基，環己基，環庚基及環辛基，較佳者係環戊基，環己基及環辛基而更佳者係環戊基及環己基。
- C_4-C_{20} 烷基環烷基，較佳者係 C_4-C_{12} 烷基環烷基，
- C_4-C_{20} 環烷基烷基，較佳者係 C_4-C_{12} 環烷基烷基，
- C_2-C_{20} 烷氧基，較佳者係 C_2-C_8 烷氧基烷基諸如甲氧基甲基，2-甲氧基乙基，2-乙氧基乙基，3-甲氧基丙基及3-乙氧基丙基，
- 芳基諸如苯基，1-萘基及2-萘基，較佳者係苯基，
- C_7-C_{20} 烷基芳基諸如 C_7-C_{20} 苯基烷基，較佳者係 C_7-C_{12} 苯基烷基諸如苄基，1-苯乙基，2-苯乙基，1-苯基丙基，2-苯基丙基，3-苯基丙基，1-苯基丁基，2-苯基丁基，3-苯基丁基及4-苯基丁基且更佳者係苄基，1-苯乙基及2-苯乙基，
- C_7-C_{20} 芳烷基，較佳者係 C_7-C_{12} 苯基烷基諸如苄基，1-苯乙基，2-苯乙基，1-苯基丙基，2-苯基丙基，1-苯基丙基，2-苯基丙基，3-苯基丙基，1-苯基丁基，2-苯基丁基，3-苯基丁基及4-苯基丁基且更佳者係苄基，1-苯乙基及2-苯乙基，

 R^1, R^2

- C_2-C_8 羥基烷基，較佳者係 C_2-C_4 羥基烷基諸如1-羥基乙基，2-羥基乙基，2-羥基正丙基及3-羥基正丙基

五、發明說明(7)

- C_2-C_8 硫醇基烷基，較佳者係 C_2-C_4 硫醇基烷基諸如 1-硫醇基乙基，2-硫醇基乙基，2-硫醇基正丙基及 3-硫醇基正丙基，
- C_8-C_{20} 苯氧基烷基，較佳者係 C_8-C_{12} 苯氧基烷基諸如 2-苯氧基乙基，2-苯氧基丙基，3-苯氧基丙基，2-苯氧基丁基，3-苯氧基丁基及 4-苯氧基丁基，而更佳者係 2-苯氧基乙基，
- C_2-C_8 胺基烷基，較佳者係 C_2-C_4 胺基烷基諸如 1-胺基乙基，2-胺基乙基，2-胺基正丙基及 3-胺基正丙基，
- $C_2-C_8(NHR^4)$ 烷基，較佳者係 $C_2-C_4(NHR^4)$ 烷基諸如 (NHR^4) 甲基， (NHR^4) -1-乙基及 (NHR^4) -2-乙基，
- $C_2-C_8(NR^4R^5)$ 烷基，較佳者係 $C_2-C_4(NR^4R^5)$ 烷基諸如 (NR^4R^5) 烷基， (NR^4R^5) -1-乙基及 (NR^4R^5) -2-乙基，
或
- 一起形成一個經或未經 C_1-C_4 烷基單取代至三取代之飽和或不飽和伸烷基鏈，而該伸烷基鏈上可插入或不插入氧或氮原子，諸如
 - $CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ，
 - $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ，
 - $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ ，
 - $CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ ，
 - $CH_2-N-CH_2-CH_2-$ ，
 - $CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2-$ ，

五、發明說明(8)

-CH₂-CH₂-N-CH₂-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-CH₂-N-CH₂-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-N(CH₃)-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-N(CH₂CH₂)-CH₂-CH₂-及
 -CH₂-CH(CH₃)-O-CH(CH₃)-CH₂-,

X

- 一個 C₂-C₂₀ 伸烷基或 C₂-C₂₀ 伸烯基或 C₄-C₈ 環伸烷基鏈，其中該伸烴基係經或未經 R³，C₁-C₈ 烷基，C₁-C₈ 烷氧基，C₁-C₈ 二烷基鏈胺基，苯氧基，二苯基胺基及 / 或 C₂-C₈ 烷氧羰基單取代至五取代，較佳者係經或未經 C₁-C₈ 烷基單取代至三取代之一條

C₂-C₈ 伸烷基鏈，諸如

(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-,
 -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-,
 -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-,
 -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, 較佳者係 -(CH₂)₂-,
 -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₆-,
 -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-, -CH₂-C(CH₃)-CH₂-CH₂-,
 -CH₂-CH₂-CH(CN)-CH₂-CH₂-CH₂-, 且更佳者係
 -(CH₂)₄-,

A

- 氫，
 - C₁-C₂₀ 烷氧基，較佳者係 C₁-C₈ 烷氧基諸如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明(9)

，二級丁氧基，三級丁氧基，正戊氧基，異戊氧基，二級戊氧基，新戊氧基，1,2-二甲基丙氧基，正己氧基，異己氧基，二級己氧基，正庚氧基，異庚氧基，正辛氧基，異辛氧基，且更佳者係C₁-C₄烷氧基諸如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，二級丁氧基及三級丁氧基，

- 羟基，

- C₁-C₂₀羟基烷基，較佳者係C₁-C₈羟基烷基而更佳者係C₁-C₄羟基烷基諸如羟基甲基，1-羟基乙基，2-羟基乙基，2-羟基正丙基及3-羟基正丙基，

- 胺基，

- C₁-C₂₀烷基胺基，較佳者係C₁-C₈胺基烷基，且更佳者係C₁-C₄胺基烷基諸如甲基胺基，1-胺基乙基，2-胺基乙基，2-胺基正丙基及3-胺基正丙基，

- C₂-C₂₀二烷基胺基，較佳之C₂-C₁₂烷基胺基，特別佳之C₂-C₈二烷基胺基，諸如

N,N-二甲基胺基，

N,N-二乙基胺基，

N,N-二丙基胺基，

N,N-二(1-甲基乙基)胺基，

N,N-二丁基胺基，

N,N-二(1-甲基丙基)胺基，

N,N-二(2-甲基丙基)胺基，

N,N-二(1,1-二甲基乙基)胺基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

N-乙基-N-甲基胺基，
N-甲基-N-丙基胺基，
N-甲基-N-(1-甲基乙基)胺基，
N-丁基-N-甲基胺基，
N-甲基-N-(1-甲基丙基)胺基，
N-甲基-N-(2-甲基丙基)胺基，
N-(1,1-二甲基乙基)-N-甲基胺基，
N-乙基-N-丙基胺基，
N-乙基-N-(1-甲基乙基)胺基，
N-丁基-N-乙基胺基，
N-乙基-N-(1-甲基丙基)胺基，
N-乙基-N-(2-甲基丙基)胺基，
N-乙基-N-(1,1-二甲基乙基)胺基，
N-(1-甲基乙基)-N-丙基胺基，
N-丁基-N-丙基胺基，
N-(1-甲基丙基)-N-丙基胺基，
N-(2-甲基丙基)-N-丙基胺基，
N-(1,1-二甲基乙基)-N-丙基胺基，
N-丁基-N-(1-甲基乙基)胺基，
N-(1-甲基乙基)-N-(1-甲基丙基)胺基，
N-(1-甲基乙基)-N-(2-甲基丙基)胺基，
N-(1,1-二甲基乙基)-N-(1-甲基乙基)胺基，
N-丁基-N-(1-甲基丙基)胺基，
N-丁基-N-(2-甲基丙基)胺基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

- N-丁基-N-(1,1-二甲基乙基)胺基，
N-(1-甲基丙基)-N-(2-甲基丙基)胺基，
N-(1,1-二甲基乙基)-N-(1-甲基丙基)胺基及
N-(1,1-二甲基乙基)-N-(2-甲基丙基)胺基，
- C₃-C₁₂雜氮環烷基，較佳者係C₃-C₈雜氮環烷基而更佳者係C₅-C₈之雜氮環烷基諸如吡咯啉，六氫吡啶，六氫吡啶，N-烷基六氫吡啶，azepane，及嗎福啉，
 - C₃-C₈環烷基胺基，諸如環丙基胺基，環丁基胺基，環戊基胺基，環己基胺基，環庚基胺基及環辛基胺基，較佳者係環戊基胺基，環己基胺基及環辛基胺基，而更佳者係環戊基胺基及環己基胺基，
 - C₃-C₈二環烷基胺基，
 - 芳基胺基，諸如苯基胺基，1-萘基胺基及2-萘基胺基，較佳者係苯基胺基，
 - 芳基-C₁-C₈烷基胺基，較佳者係苯基-C₁-C₈烷基胺基，而更佳者係苯基-C₁-C₄烷基胺基諸如苯基／甲基胺基，及苯基／乙基胺基，
 - 鹵素，較佳者係氟，氯及溴而更佳者係氟及氯，
 - 硫醇基，-SH，
 - C₂-C₂₀雜氧環烷基，較佳者係C₂-C₈雜氧環烷基而更佳者係C₂-C₈雜氧環烷基諸如2-四氫呋喃基，3-四氫呋喃基，2-呋喃基及3-呋喃基，
 - C₃-C₈環烷氧基諸如環丙氧基，環丁氧基，環戊氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(12)

，環己氧基，環庚氧基及環辛氧基，較佳者係環戊氧基，環己氧基及環辛氧基，而更佳者係環戊氧基及環己氧基，

- 芳基氧基，諸如苯基氧基，1-萘基氧基及2-萘基氧基，較佳者係苯基氧基。

化合物 I 之取代基 R^3 表示為 $-CH_2-NR^1R^2$ ，且於化合物 II 中取代基 R^3 代表 $-CH_2-NR^1R^2$ 或氟基，而較佳者為氟基。

當 X 在取代基 A 之 α -位置上攜有 $-C(CN)-$ 基時，則 A 不為氫時該種化合物 I 及 II 為較佳。

較佳之腈化合物 II 有：

乙腈，丙腈，異丙腈，戊腈，戊烯腈，7-異丙基-1-甲基腈，3-羥基丙腈，3-甲氧基丙腈，3-乙氧基丙腈，3-丙氧基丙腈，3-異丙氧基丙腈，3-環己氧基丙腈，2-甲基-3-羥基丙腈，3-甲氧基-2-甲基丙腈，3-乙氧基-2-甲基丙腈，2-甲基-3-丙氧基丙腈，3-異丙氧基-2-甲基丙腈，3-環己氧基-2-甲基丙腈，3-甲基-3-羥基丙腈，3-甲氧基-3-甲基丙腈，3-乙氧基-3-甲基丙腈，3-甲基-3-丙氧基丙腈，3-異丙氧基-3-甲基丙腈，3-環己氧基-3-甲基丙腈，3-胺基丙腈，3-甲基胺基丙腈，3-二甲基胺基丙腈，3-乙基胺基丙腈，3-二乙基胺基丙腈，3-丙基胺基丙腈，3-二丙基胺基丙腈，3-異丙基胺基丙腈，3-二異丙基胺基丙腈，3-環己基胺基丙腈，3-二環己基胺基丙腈，N-(氟乙基)-N-甲基苯胺。特別佳的化合物有 3-羥基丙腈，3-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(13)

氧基丙腈，3-二甲基胺基丙腈，3-二乙基胺基丙腈，3-環己基胺基丙腈及3-甲基胺基丙腈，較佳者有雙氰乙基醚，雙氰乙基胺，N-甲基-雙-氰乙基胺，正乙基雙氰乙基胺，正-N-丙基-雙氰乙基胺，正-N-丙基-雙氰乙基胺，聚異丁烯腈，N-聚異丁烯胺基丙腈，三氰乙基胺，5-胺基戊腈，5-胺基戊腈，5-甲基胺基戊腈，5-二甲基胺基戊腈，6-胺基己腈，6-甲基胺基己腈，6-二甲基胺基腈，5-胺基-4-甲基戊腈，5-甲基胺基-4-甲基戊腈，5-二甲基胺基-4-甲基戊腈，5-乙基胺基-4-甲基戊腈，5-二乙基胺基-4-甲基戊腈，5-胺基-2-甲基戊腈，5-甲基胺基-2-甲基戊腈，5-二甲基胺基-2-戊腈，5-乙基胺基-2-甲基戊腈，5-乙基胺基-2-甲基戊腈，5-二乙基胺基-2-甲基戊腈，4-腈基癸二腈。

較佳之二級胺有：

二甲基胺，二乙基胺，二丙基胺，二異丙基胺，二正丁基胺，二異丁基胺，二第二級丁基胺，二-2-乙基己基胺，二-十三烷基胺，二環己基胺，乙基甲基胺，甲基環己基胺，乙基環己基胺，六氫吡啶，N-甲基六氫吡啶，N-乙基六氫吡啶，二苯基胺，N-甲基苯胺，N-乙基苯胺，二乙氧基胺，二-2-甲氧基乙基胺，二-2-乙氧基乙基胺，甲基乙氧基胺，乙基乙氧基胺，異丙基乙氧基胺，經乙基苯胺。特別佳的化合物有二甲基胺，二乙基胺及六氫吡啶。

三級胺I係環氧樹脂之熟化劑，聚脲烷之催化劑，製備四級銨化合物之中間物，塑化劑，腐蝕抑制劑，材質強化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

劑，染劑及乳化劑。多官能基化之三級胺還可用於製備合成樹脂，離子交換樹脂，醫藥品，植物保護劑及殺蟲劑。

實例

催化劑 1 : 0.5 wt% Pd 吸附於含 20 wt% CaO 之 Al_2O_3 上

催化劑 2 : 0.5 wt% Pd : 5 wt% Pr 吸附於 Al_2O_3 上

催化劑 3 : 0.5 wt% Pd 吸附於 Al_2O_3 上

實例 1

將 3-二甲基胺基丙醇及液態二乙基胺於 150 °C 及 80 巴之壓力下，分別以 101 mL/h 及 10 mL/h (莫耳比例 1:25) 之速率由下往上打入充填有 39 kg 催化劑 2 之垂直氫化反應器 (直徑: 16 mm; 充填高度 600 mm; 油式加熱於雙層壁夾層內)。在同時亦向上通入 10 L/h (STP) 之氫氣至反應器內。當減壓至標準壓力並除去過量之二甲基胺後，經過蒸餾可得 102 g/h (88%) 之四甲基伸丙基二胺，bp: 144° to 148 °C。

實例 2

於實例 1 所述之反應器中充填 47 g 催化劑 2，以壓力 80 巴及 150 °C 之反應溫度，由 184 mL/h 之 3-羥基丙醇及 23 mL/h 之二甲基胺 (莫耳比例 1:25) 可得 22 g/h (83%) 之 3-二甲基胺基丙醇，bp: 82° 至 84 °C / 5 毫巴。

實例 3

於實例 1 所述之反應器中充填 39 g 催化劑 1，以壓力 80 巴及 155 °C 之反應溫度，由 76 mL/h 之 3-羥基丙醇及 20 mL/h 之二甲基胺 (莫耳比例 1:25) 可得 97 g/h (89%) 之 3-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

二甲基胺基丙醇，bp: 82° 至 84℃ / 5 毫巴。

實例 4

於實例 1 所述之反應器小規模的放大（其中催化劑體積 800 mL），充填 650 g 之催化劑 3，以壓力 200 巴及 140℃ 之反應溫度，由 160 mL/h 之 3-羥基丙腈及 193 mL/h 之二甲基胺（莫耳比例 1:12），可得 245 g/h（93%）之 3-二甲基胺基丙醇，bp: 82° 至 84℃ / 5 毫巴。

實例 5

在一個容積 300 mL 之高壓釜中，以 10 g 之催化劑 2 在 100℃ 及 80 巴之氫氣下將 43 g（0.5 mol）之六氫吡啶及 14 g 之 25% 強度之氨水與 31 g（0.75 mol）之乙腈氫化。當六氫吡啶之消耗率為 53% 時，單一選擇可達 96%。若消耗率為 100% 時則單一選擇性只達 65%。該催化劑可用無數次對產率均無影響。

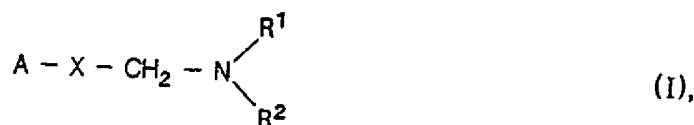
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：過烷化胺之製備)

式 I 過烷化胺之製法，



其中

R^1, R^2 代表 C_1-C_{200} 烷基， C_3-C_8 環烷基， C_4-C_{20} 烷基環烷基， C_4-C_{20} 環烷基烷基， C_2-C_{20} 烷氧基烷基，芳基， C_7-C_{20} 烷基芳基， C_7-C_{20} 芳基烷基， C_2-C_8 羥基烷基， C_2-C_8 硫醇基烷基， C_8-C_{20} 苯氧基烷基， C_2-C_8 胺基烷基， $C_2-C_8(NHR^4)$ 烷基， $C_2-C_8(NR^4R^5)$ 烷基或一起形成一個視需要經 C_1-C_4 烷基單取代至三取代且視需要插入氧或氮

英文發明摘要 (發明之名稱： "PREPARATION OF PERALKYLATED AMINES")

A process for the preparation of peralkylated amines of the general formula I



in which

R^1, R^2 denote C_1-C_{200} alkyl, C_3-C_8 cycloalkyl, C_4-C_{20} alkylcycloalkyl, C_4-C_{20} cycloalkylalkyl, C_2-C_{20} alkoxyalkyl, aryl, C_7-C_{20} alkylaryl, C_7-C_{20} aralkyl, C_2-C_8 hydroxyalkyl, C_2-C_8 mercaptoalkyl, C_8-C_{20} phenoxyalkyl, C_2-C_8 aminoalkyl, $C_2-C_8(NHR^4)$ alkyl, $C_2-C_8(NR^4R^5)$ alkyl or together form a saturated or unsaturated C_2-C_6 alkylene chain optionally mono- to tri-substituted by C_1-C_4 alkyl and optionally interrupted by oxygen or nitrogen

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

原子之飽和或不飽和 C_2-C_8 伸烷基鏈，

X 代表視需要經 R^3 ， C_1-C_8 烷基， C_1-C_8 烷氧基， C_1-C_8 二烷基胺基，苯氧基，二苯基胺基及／或 C_2-C_8 烷氧基羰基單取代至五取代之 C_2-C_{20} 伸烷基， C_2-C_{20} 伸烯基或 C_4-C_8 環伸烷基鏈，

A 代表氫， C_1-C_{20} 烷基， C_3-C_8 環烷基， C_4-C_{20} 烷基環烷基， C_4-C_{20} 環烷基烷基， C_2-C_{20} 烷氧基烷基，芳基， C_7-C_{20} 烷基芳基， C_7-C_{20} 芳基烷基， C_1-C_{20} 烷氧基，羥基， C_1-C_{20} 羥基烷基，胺基， C_1-C_{20} 烷基胺基， C_2-C_{20} 二烷基胺基， C_3-C_{12} 伸烷基胺基， C_3-C_8 環烷基胺基，芳基胺基，芳基- C_1-C_8 烷基胺基，鹵素，硫醇基， C_2-C_{20} 伸烯基

英文發明摘要(發明之名稱:)

X denotes a C_2-C_{20} alkylene or C_2-C_{20} alkenylene or C_4-C_8 cycloalkylene chain optionally mono- to penta-substituted by R^3 , C_1-C_8 alkyl, C_1-C_8 alkoxy, C_1-C_8 dialkylamino, phenoxy, diphenylamino and/or C_2-C_8 alkoxycarbonyl,

A denotes hydrogen, C_1-C_{20} alkyl, C_3-C_8 cycloalkyl, C_4-C_{20} alkylcycloalkyl, C_4-C_{20} cycloalkylalkyl, C_2-C_{20} alkoxyalkyl, aryl, C_7-C_{20} alkylaryl, C_7-C_{20} aralkyl, C_1-C_{20} alkoxy, hydroxy, C_1-C_{20} hydroxyalkyl, amino, C_1-C_{20} alkyl-amino, C_2-C_{20} dialkylamino, C_3-C_{12} alkenyleneamino, C_3-C_8 cycloalkyl-amino, arylamino, aryl- C_1-C_8 alkylamino, halogen, mercapto, C_2-C_{20} alkenylenoxy, C_3-C_8 cycloalkoxy and aryloxy

R^3 denotes $CH_2-NR^1R^2$,

R^4, R^5 denote C_1-C_{20} alkyl

by the reaction of a nitrile of the general formula II

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

氧基, C_3-C_8 環烷氧基及芳基氧基,

R^3 代表 $CH_2-NR^1R^2$,

R^4, R^5 代表 C_1-C_{20} 烷基,

該製法係將式 II 之腈



與式 III 之二級胺



及氫氣在催化劑存在下, 於溫度範圍 50° 至 $250^\circ C$ 及壓力範圍 5 至 350 巴下反應, 於其中 R^1, R^2, R^4, R^5, X 及 A 定義均如上述而所用之催化劑係在一種氧化載體上之鈀。

英文發明摘要 (發明之名稱:)



in which R^1, R^2, R^4, R^5, X and A have the aforementioned meanings and R^3 stands for $-CH_2-NR^1R^2$ or cyano, with a secondary amine of the general formula III



and hydrogen at temperatures ranging from 50° to $250^\circ C$ and pressures ranging from 5 to 350 bar in the presence of a catalyst, wherein the catalyst used is palladium on an oxidic support.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

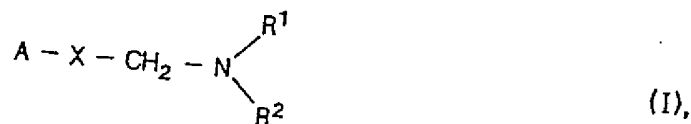
裝

訂

線

六、申請專利範圍
公 告 本

1. 一種製備式 I 之過烷化胺之方法，



於其中

 R^1, R^2 代表 C_1-C_8 烷基， X 代表 C_2-C_8 伸烯基鏈，

且

 A 代表羥基或 C_2-C_8 二烷基胺基，

該製法係將式 II 之腈



與式 III 之第二胺

(其中 R^1, R^2, X 及 A 如前述定義)

及氯氣在催化劑存在下，於溫度範圍 50° 至 $250^\circ C$ 及壓力範圍 5 至 350 巴下反應，其中所用之催化劑係在一種氧化載體上之鉍。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之製備過烷化胺之方法，於其中該所用之氯化載體係 $\gamma-Al_2O_3$ ， $\alpha-Al_2O_3$ ， SiO_2 ， TiO_2 或 ZrO_2 ，或摻有鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物之 $\gamma-Al_2O_3$ ， $\alpha-Al_2O_3$ ， SiO_2 ， TiO_2 或 ZrO_2 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之製備過烷化胺之方法，其中

六、申請專利範圍

該催化劑含有1至10重量%鉀。

4. 根據申請專利範圍第1項之製備過烷化胺之方法，其中該催化劑含有3至5重量%鉀。
5. 根據申請專利範圍第1項之製備過烷化胺之方法，其中該二級胺III與腈II所用之莫耳比例係由1:1至30:1。
6. 根據申請專利範圍第1項之製備過烷化胺之方法，其中該二級胺III與腈II所用之莫耳比例係由1:1至15:1。
7. 根據申請專利範圍第1項之製備過烷化胺之方法，其中該二級胺III與腈II所用之莫耳比例係由11:1至5:1。
8. 根據申請專利範圍第1項之製備過烷化胺之方法，其中該反應係於溫度範圍自90°至200℃下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

承

五、發明說明 (14)

劑，染劑及乳化劑。多官能基化之三級胺還可用於製備合成樹脂，離子交換樹脂，醫藥品，植物保護劑及殺蟲劑。

實例

催化劑 1 : 0.5 wt% Pd 吸附於含 20 wt% CaO 之 Al_2O_3 上

催化劑 2 : 0.5 wt% Pd : 5 wt% Pr 吸附於 Al_2O_3 上

催化劑 3 : 0.5 wt% Pd 吸附於 Al_2O_3 上

實例 1

將 3-二甲基胺基丙醇及液態二乙基胺於 150 °C 及 80 巴之壓力下，分別以 101 mL/h 及 10 mL/h (莫耳比例 1:25) 之速率由下往上打入充填有 39 kg 催化劑 2 之垂直氫化反應器 (直徑: 16 mm; 充填高度 600 mm; 油式加熱於雙層壁夾層內)。在同時亦向上通入 10 L/h (STP) 之氫氣至反應器內。當減壓至標準壓力並除去過量之二甲基胺後，經過蒸餾可得 102 g/h (88%) 之四甲基伸丙基二胺，bp: 144° to 148 °C。

實例 2

於實例 1 所述之反應器中充填 47 g 催化劑 2，以壓力 80 巴及 150 °C 之反應溫度，由 184 mL/h 之 3-羥基丙醇及 23 mL/h 之二甲基胺 (莫耳比例 1:25) 可得 22 g/h (83%) 之 3-二甲基胺基丙醇，bp: 82° 至 84 °C / 5 毫巴。

實例 3

於實例 1 所述之反應器中充填 39 g 催化劑 1，以壓力 80 巴及 155 °C 之反應溫度，由 76 mL/h 之 3-羥基丙醇及 20 mL/h 之二甲基胺 (莫耳比例 1:25) 可得 97 g/h (89%) 之 3-

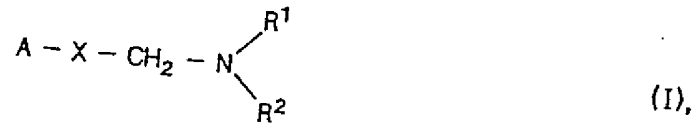
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍
公 告 本

1. 一種製備式 I 之過烷化胺之方法，



於其中

R^1, R^2 代表 C_1-C_8 烷基，

X 代表 C_2-C_8 伸烯基鏈，

且

A 代表羥基或 C_2-C_8 二烷基胺基，

該製法係將式 II 之腈



與式 III 之第二胺



(其中 R^1, R^2, X 及 A 如前述定義)

及氯氣在催化劑存在下，於溫度範圍 50° 至 $250^\circ C$ 及壓力範圍 5 至 350 巴下反應，其中所用之催化劑係在一種氧化載體上之鉍。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之製備過烷化胺之方法，於其中該所用之氯化載體係 $\gamma-Al_2O_3$ ， $\alpha-Al_2O_3$ ， SiO_2 ， TiO_2 或 ZrO_2 ，或摻有鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物之 $\gamma-Al_2O_3$ ， $\alpha-Al_2O_3$ ， SiO_2 ， TiO_2 或 ZrO_2 。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之製備過烷化胺之方法，其中