

211558

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
~~新~~專利說明書

一、發明 名稱	中 文	8 - N,N - 二烷基氨基三環 [5.2.1.0 ^{2,6}] 癸烷之製法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING 8-N,N-DIALKYLAMINOTRICYCLO-[5.2.1.0 ^{2,6}]DECANE
二、發明 人	姓 名	(1)康奈普 (2)康帕曼 (3)喬堅韋伯 Kniep, Claus Kampmann, Detlef Weber, Jürgen
	籍 貫 (國籍)	德國
	住、居所	(1)德國奧柏豪森市羅森街 93 號 (2)德國波康市弗烈德霍夫街 100 號 (3)德國奧柏豪森市邦森街 17 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商・霍奇史特公司 Hoechst Aktiengesellschaft
	籍 貫 (國籍)	德國
	住、居所 (事務所)	德國奧柏豪森市郵政 13 01 60 號
	代表人 姓 名	喬琴艾克爾 卡爾海因茲瑞夏爾特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

४

線

五、發明說明(1)

本發明係關於 8 - N,N - 二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷之製法。三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷的相對應季銨塩，係由 8 - N,N - 二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷與烷基鹵反應製成。此等三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷季銨塩，爲例如製造沸石所需。

9 - 二甲基氨基四氫二環戊二烯(8 - N,N - 二甲基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷)之多段合成，載於 P. Wilder, Jr., Ch. F. Culberson 和 G.T. Younghlood: J. Am. Chem. Soc. 81, 655-658 (1959)。從酮(三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸 - 8(9)酮)出發，與羥胺反應，可製成相對應肱。肱可分兩階段還原(先利用 PtO₂ 和 H₂，再利用鈉)成相對應胺(8(9) - 氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷)。利用甲醛水溶液和甲酸，可將胺轉化成相對應的(9) - 二甲基氨基四氫二環戊二烯(8 - N,N - 二甲基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷)。甲基化階段的產率只有基於所用伯胺的 48%，而基於整體製法的產率則相對應地更低。

世界專利 90/04567 號記載自 8 - 酮三環〔5,2,1,0〕癸烷(三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸 - 8(9)酮)出發，製造 N,N - 二烷基 - 8 - 氨基三環〔5,2,1,0〕癸烷(8 - N,N - 二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷)之方法。在此法中，酮與二烷基甲醯胺在 160 - 195 °C 溫度甲酸存在下反應。反應時間 10 - 50 小時。反應中形成 CO₂，必須自反應連續除去，以免壓力不當上升。

上述製法不但技術上極爲複雜，而且非常費時。

~ 1 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

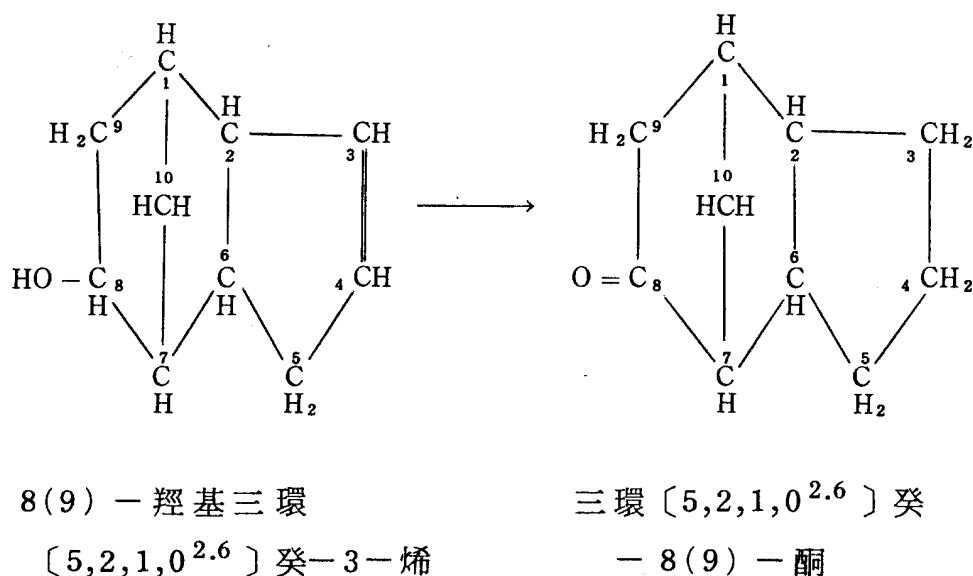
訂

五、發明說明(2)

所以，其目的在於開發一種製法，可以簡單進行，而且可以高產率獲得所需 8-N,N-二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷，此外還可減少進行轉化所需時間。

此目的是由 8-N,N-二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷製法達成。在此製法中，三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮，與式 HNR₁R₂ 所示胺（其中 R₁ 和 R₂ 為 C₁₋₆ 烷基），在含鉑的承載觸媒與氫存在下，於提高壓力和提高溫度反應。

轉化所需的三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮，可由二環戊二烯以工業規模製得。未飽和醇之 8(9)-羟基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-3-烯，是在酸觸媒（H₂SO₄ 或陽離子交換劑）存在下加水形成，可利用含鎳觸媒提高溫度轉化成三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮。在所有可能性中，此項轉化構成分子間的氫重新配置，相當於下列反應式，在 8 和 9 位的羟基即消去氫，轉化成酮基，而放出的氫則加在 3 位的碳間雙鍵。

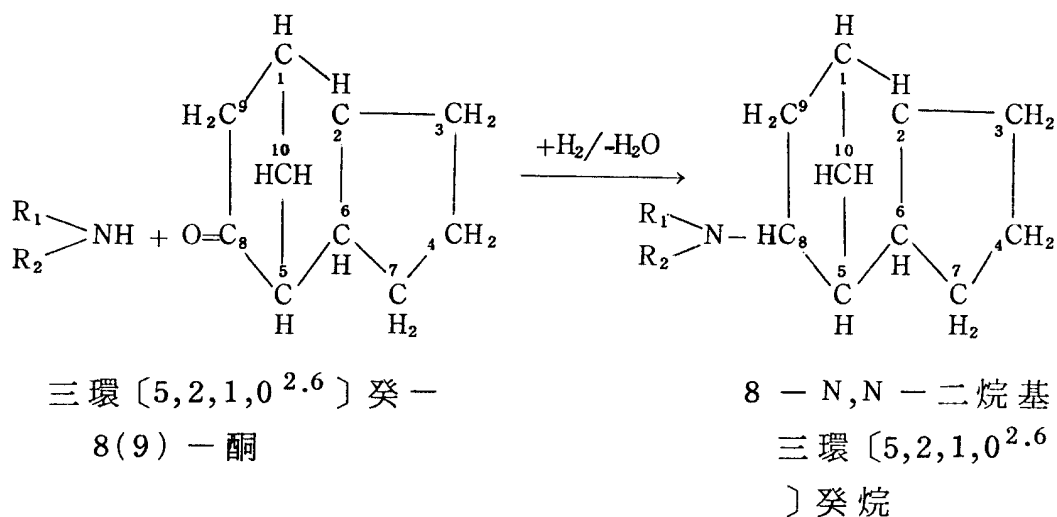


~ 2 ~

五、發明說明 (3)

未飽和醇即以此方式轉化成三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮。

按照下列方程式：



所需 8-N,N-二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷，即由三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮和式 R₁R₂NH 所示胺形成。

出發物質三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮和式 R₁R₂NH 所示胺，可以相等量使用。其變化方式，亦可使用過量的出發物質之一。

三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮和式 R₁R₂NH 所示胺，通常以莫耳比 0.2:1 至 1:1 反應，尤指 0.7:1 至 0.9:1。

式 R₁R₂NH 胺中的 R₁ 和 R₂ 基可相同或不同，為 C₁₋₆ 烷基，尤指 C₁₋₄，而以 C₁₋₃ 為佳。

適當胺有二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二正丁胺、二異丁胺、二正戊胺、二-3-甲基丁胺、二正己胺、二異己胺、N-甲基乙胺、N-甲基丙胺、N-甲基丁胺、N-甲基戊胺、N-甲基己胺、N-乙基丙胺、N-乙基丁

五、發明說明(4)

胺、N-乙基戊胺、N-乙基己胺、N-丙基丁胺、N-丙基戊胺、N-丙基己胺、N-丁基戊胺、N-丁基己胺，尤指二甲胺、二乙胺、二正丙胺，而以二甲胺為佳。

含鉑的承載觸媒不符合關於鉑含量的任何特殊規定。適用的觸媒含 0.1 - 10 % 重量鉑，尤指 0.2 - 7 % 重量，而以 0.5 - 5 % 重量為佳。高鉑含量的觸媒亦可用。

適當載體有矽藻土、矽凝膠、 SiO_2 、 Al_2O_3 ，或活性炭，尤指 Al_2O_3 或活性炭，以活性炭為佳。上述物質的混合物亦可用做載劑。

本發明製法需加氫。宜用氫超過所需的化學計量。利用氫特別容易建立預定壓力，進一步以轉化所消化的流量加氫。雖然低壓時已發生反應，宜在 0.5 - 15 MPa 壓力操作，尤指 1.0 - 10 MPa，而以 1.5 - 8 MPa 為佳。

轉化可在室溫進行，但提高溫度時更快。適當溫度範圍為 30 - 150 °C，尤指 40 - 130 °C，以 50 - 120 °C 為佳。

本發明製法可以連續方式或分批方式進行。製法特別適於分批操作。

以下實施例用以說明本發明，但不表示任何限制。

實驗部份

實施例 1

製造 8 - N,N-二甲基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷
取 2250 克 (15 莫耳) 三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8-酮，
和 11.25 克在活性炭上含 5 % 重量鉑，在排除氧的情況下，
引進設有旋轉式攪拌機的壓熱器 (5 公升容量) 內。在

五、發明說明(5)

另一容器內引進 877 克 (19.5 莫耳) 二甲胺。經連接充填二甲胺的另一容器至壓熱器之毛細管，利用氫將二甲胺噴入壓熱器內。氫再加至壓力為 1.0 MPa。反應混合物在攪拌中，於 40 分鐘內加熱至 100 °C。發生反應的結果，壓力降至 0.8 MPa。反應壓力加氫調至 2.0 MPa，並一再加氫以維持於此水準。

1 小時後，氫吸水完成。反應混合物保持再反應 1 小時，即將反應生成物冷卻，在加壓下過濾除去觸媒。

反應得如下結果 (均對所用酮而言)：

轉化率 96.2 %，選擇率 98.5 %，產率 94.8 %。

實施例 2

取 300 克 (2 莫耳) 三環 [5,2,1,0^{2.6}] 癸 - 8 - 酮，和實施例 1 所述觸媒 1.5 克，含有在活性炭載體上 5 % 重量鉑，在排除氧氣情況下，引入裝設旋轉式攪拌機的壓熱器 (1 公升容量) 內。再將 117 克 (2.6 莫耳) 二甲胺引進另一容器。經連接充填二甲胺的另一容器至壓熱器的毛細管，將二甲胺利用氫噴入壓熱器內。反應生成物即按實施例 1 所述加工。

55 分鐘後，氫的吸取完成，反應混合物再反應 1 小時。將反應生成物冷卻，加壓過濾除去觸媒。

反應得如下結果 (均對所用酮而言)：

轉化率 96.5 %，選擇率 98.1 %，產率 94.7 %。

實施例 3

採用實施例 2 所述程序，惟使用實施例 2 所用觸媒，

五、發明說明(6)

並利用加壓過濾加以分離(觸媒首度再用)。

55分鐘後，氫的吸取完成。反應混合物再反應1小時。
。將反應生成物冷卻，加壓過濾除去觸媒。

反應得如下結果(均對所用酮而言)：

轉化率96.5%，選擇率98.2%，產率94.8%。

實施例 4

採用實施例2所述程序，惟使用實施例3所用觸媒，
並利用加壓過濾加以分離(觸媒二度再用)。

70分鐘後，氫的吸取完成，反應混合物再反應1小時。
。將反應生成物冷卻，加壓過濾除去觸媒。

反應得如下結果(均對所用酮而言)：

轉化率96.4%，選擇率97.8%，產率94.3%。

反應條件以及由氣體層析法分析測定反應生成物的組
成份，列於下表。

五、發明說明(7)

表

實 施 例	1	2	3	4
溫度, °C	100	100	100	100
壓力, MPa	2.0	2.0	2.0	2.0
反應時間(包含後反應 在內), 分鐘	120	115	115	130
出發物料				
酮 ⁽¹⁾ , 克	2250	300	300	300
二甲胺, 克	877	117	117	117
酮 ⁽¹⁾ /二甲胺莫耳比	0.77:1	0.77:1	0.77:1	0.77:1
觸媒(%重量鉑, 對酮 而言)	0.025	0.025	0.025	0.025
反應生成物的組成份 (%重量)				
第一輪	0.43	0.62	1.64	1.26
異構物	0.45	0.54	0.27	0.55
二甲基氨基三環癸烷 ⁽²⁾	92.62	92.23	91.47	91.03
叔胺酮 ⁽¹⁾	0.35	0.32	0.45	0.45
不飽和酮 ⁽³⁾	3.61	3.38	3.34	3.39
醇 ⁽⁴⁾	2.46	2.86	2.75	3.24
較高沸點化合物	<0.08	<0.05	<0.08	<0.08

(1)三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8-酮(2)8-N,N-二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷(3)三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8-酮-3-烯(4)8-羥基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷+8-羥基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-3-烯

四、中文發明摘要(發明之名稱：8-N,N-二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷之製法

本發明係關於8-N,N-二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷之製法，係令三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸-8(9)-酮，與式HNR₁R₂之胺(式中R₁和R₂為C₁₋₆烷基)，在含鉑的承載觸媒與氫存在內，於提高壓力和提高溫度反應者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PREPARING
8-N,N-DIALKYLAMINOTRICYCLO-[5.2.1.0^{2.6}]
DECANE

The present invention relates to a process for preparing 8-N,N-dialkylaminotricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decane by reacting tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-8(9)-one with an amine of the formula HNR₁R₂, where R₁ and R₂ are an alkyl radical having 1 to 6 carbon atoms, in the presence of a platinum-containing supported catalyst with hydrogen at elevated pressure and elevated temperature.

訂

線

附註：本案已向 德 國(地區) 申請專利，申請日期：1991年12月19日

案號：P 41 41 962.6

2115682.6.25

公告本

A7
B7
C7
D7

82年6月25日修正

六、申請專利範圍

1. 一種 8 - N,N - 二烷基氨基三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸烷之製法；包括令三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸 - 8(9) - 酮與式 R₁R₂NH 所示胺（式中 R₁和 R₂為 C₁₋₆ 烷基），在含 0.1 至 10 % 重量鉑，尤指 0.2 至 7 % 重量，而以 0.5 至 5 % 重量為佳的承載觸媒和氫存在下，於壓力 0.5 至 15 MPa 和溫度 30 至 150 °C 反應者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中三環〔5,2,1,0^{2.6}〕癸 - 8(9) - 酮和式 R₁R₂NH 所示胺之使用比率為 0.2:1 至 1:1，尤指 0.7:1 至 0.9:1 者。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中式 R₁R₂NH 所示胺中之 R₁和 R₂為相同或不同者。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中 R₁和 R₂為 C₁₋₄ 烷基，尤指 C₁₋₃ 烷基者。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中所用胺為二甲胺者。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中含鉑的承載觸媒含有 Al₂O₃、矽藻土、矽凝膠、SiO₂、活性炭為載體，尤指 Al₂O₃ 或活性炭，而以活性炭為佳者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係在壓力 1.0 至 10 MPa 進行，而以 1.5 至 8 MPa 為佳者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應係在 40 至 130 °C 進行，而以 50 至 120 °C 為佳者。