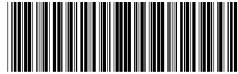


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102731342 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201110095903. 9

(22) 申请日 2011. 04. 15

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 余正坤 吴凯凯 赫巍

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

C07C 251/24 (2006. 01)

C07C 249/02 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种制备亚胺的方法

(57) 摘要

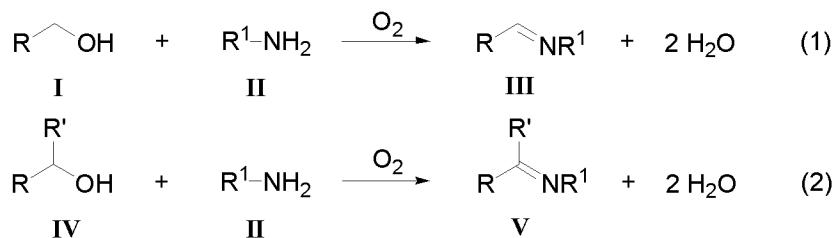
本发明提供了一种亚胺的制备方法。即以伯醇或仲醇和伯胺为原料，在溶液中、多相双金属铂-锡催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃或 Pt-Sn/TiO₂存在条件下，在密闭反应器中于 80-200℃反应 1-48 小时来制备亚胺的方法。所述催化剂为固载在无机材料 γ -Al₂O₃或 TiO₂上的多相双金属铂-锡 (Pt-Sn) 催化剂，金属铂的质量百分含量为 0.1-10%，铂与锡摩尔比为 1 : 1-1 : 11，催化剂可以循环使用。本发明具有原料易得、工艺简单、产物收率高、无三废、生产成本低等特点，是一种具有高原子经济性、环境友好的亚胺制备方法。

1. 一种制备亚胺的方法,其特征在于:以伯醇或仲醇与伯胺为原料,在密闭反应器中、氧气气氛下、由多相双金属铂-锡催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 或 Pt-Sn/TiO₂ 于 80-200℃ 催化氧化、脱水制备亚胺。

2. 一种制备亚胺的方法,其特征在于:以伯胺为原料,在密闭反应器中、氧气气氛下、由多相双金属铂-锡催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 或 Pt-Sn/TiO₂ 于 80-200℃ 催化脱氨气和氧化脱水制备亚胺。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:催化剂中金属铂的质量百分含量为 0.1-10%,铂与锡摩尔比为 1 : 1-1 : 11。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:以伯醇或仲醇与伯胺为原料,催化氧化脱二分子水制备亚胺的反应式如下,



1) 所述亚胺的制备,是以式 I 所述的伯醇与式 II 所述的伯胺为原料,按 1 : 1-1.1 : 1 摩尔比在密闭反应器中,在溶液中、氧气气氛与催化剂存在条件下,搅拌加热至 80-200℃ 反应 1-24 小时,得到亚胺产物 III,反应式 1;

在伯醇 I 中,R 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 C₆H_{5-a}X_a、苄基 C₆H_{5-a}X_a-CH₂-、稠环、或六元、五元杂环 C₅H_{4-b}YX_b 和 C₄H_{3-c}YX_c 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团;其中:a 为 0-5 的整数,b 为 0-4 的整数,c 为 0-3 的整数;Y 为 N 或 O 或 S 原子;X 为氢原子,或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基;

在伯胺 II 中,R¹ 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 C₆H_{5-a}X_a、稠环、苄基 C₆H_{5-a}X_a-CH₂- 和 C₆H_{5-a}X_a-CHR²-(R² 为碳原子数 1-10 的烷基、芳基、杂环芳基)之一,六元、五元杂环 C₅H_{4-b}YX_b 和 C₄H_{3-c}YX_c 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团,或带有六元、五元杂环官能团的甲基 C₅H_{4-b}YX_b-CH₂- 和 C₄H_{3-c}YX_c-CH₂- 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团;其中:a 为 0-5 的整数,b 为 0-4 的整数,c 为 0-3 的整数;Y 为 N 或 O 或 S 原子;X 为氢原子,或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基;

或,2) 所述亚胺的制备,是以式 IV 所述的仲醇与式 II 所述的伯胺为原料,按 1 : 1-1.1 : 1 摩尔比在密闭反应器中,在溶液中、氧气气氛与催化剂存在条件下,搅拌加热至 80-200℃ 反应 1-24 小时,得到亚胺产物 V,反应式 2;

在仲醇 IV 中,R 和 R' 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 C₆H_{5-a}X_a、苄基 C₆H_{5-a}X_a-CH₂-、稠环、或六元、五元杂环 C₅H_{4-b}YX_b 和 C₄H_{3-c}YX_c 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团;其中:a 为 0-5 的整数,b 为 0-4 的整数,c 为 0-3 的整数;Y 为 N 或 O 或 S 原子;X 为氢原子,或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基;

在伯胺 II 中,R¹ 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 C₆H_{5-a}X_a、稠环、苄基 C₆H_{5-a}X_a-CH₂- 和 C₆H_{5-a}X_a-CHR²-(R² 为碳原子数 1-10 的烷基、芳基、杂环芳基)之一,六元、五元杂环 C₅H_{4-b}YX_b 和 C₄H_{3-c}YX_c 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团,或带有六元、五元杂环官能团的甲基 C₅H_{4-b}YX_b-CH₂- 和 C₄H_{3-c}YX_c-CH₂- 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基

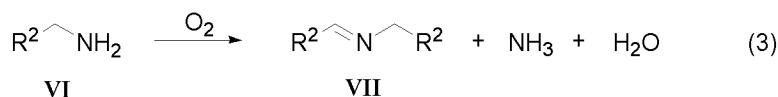
团;其中:a 为 0-5 的整数,b 为 0-4 的整数,c 为 0-3 的整数;Y 为 N 或 O 或 S 原子;X 为氢原子,或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于:

在醇 I 和 IV 中 R 与 R' 之一优选苯基、苄基、取代苯基、取代苄基或碳原子数为 1-30 的烷基,取代苯基中芳基被单或多取代的基团优选为甲基、乙基、异丙基、(叔)丁基、甲氧基、乙氧基、氟、氯、溴、碘原子,三氟甲基、二烷基氨基;取代苄基中芳基被单或多取代的基团优选为甲基、乙基、异丙基、(叔)丁基、甲氧基、乙氧基、氟、氯、溴、碘原子,三氟甲基、二烷基氨基;

在伯胺 II 中 R¹ 优选苄基、苯基、取代苄基、取代苯基或碳原子数为 1-30 的烷基,取代苄基中芳基被单或多取代的基团优选为甲基、乙基、异丙基、(叔)丁基、甲氧基、乙氧基、氟、氯、溴、碘原子,三氟甲基、二烷基氨基,取代苯基中芳基被单或多取代的基团优选为甲基、乙基、异丙基、(叔)丁基、甲氧基、乙氧基、氟、氯、溴、碘原子,三氟甲基、二烷基氨基。

6. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于:以伯胺为原料,通过催化脱氨气和氧化脱水制备亚胺的反应式如下,



所述亚胺的制备,是以式 VI 所述的伯胺为原料,密闭反应器中,在溶液中、氧气气氛与催化剂存在条件下,搅拌加热至 80-200°C 反应 1-24 小时,得到亚胺产物 VII,反应式 3;

在伯胺 VI 中,R² 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 C₆H_{5-a}X_a、稠环、苄基 C₆H_{5-a}X_a-CH₂- 和 C₆H_{5-a}X_a-CHR"-(R" 为碳原子数 1-10 的烷基、芳基、杂环芳基)之一,六元、五元杂环 C₅H_{4-b}YX_b 和 C₄H_{3-c}YX_c 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团,或带有六元、五元杂环官能团的甲基 C₅H_{4-b}YX_b-CH₂- 和 C₄H_{3-c}YX_c-CH₂- 之一,Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团;其中:a 为 0-5 的整数,b 为 0-4 的整数,c 为 0-3 的整数;Y 为 N 或 O 或 S 原子;X 为氢原子,或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于:

在伯胺 VI 中 R² 优选苄基、苯基、取代苄基、取代苯基或碳原子数为 1-30 的烷基,取代苄基中芳基被单或多取代的基团优选为甲基、乙基、异丙基、(叔)丁基、甲氧基、乙氧基、氟、氯、溴、碘原子、三氟甲基、二烷基氨基,取代苯基中芳基被单或多取代的基团优选为甲基、乙基、异丙基、(叔)丁基、甲氧基、乙氧基、氟、氯、溴、碘原子、三氟甲基、二烷基氨基。

8. 如权利要求 4 或 6 所述的方法,其特征在于:所述溶液中是指于液相反应原料中、或于反应器中加入有机溶剂作为反应介质所形成的液相体系中;所述反应介质为惰性有机溶剂甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯中一种或多种,优选有机溶剂为乙苯。

9. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法,其特征在于:所述催化剂用量按铂用量计,溶液中反应时,铂与胺类反应物摩尔比为 0.01 : 100-5 : 100,铂与胺类反应物摩尔比优选为 0.3 : 100,优选反应温度为 110-200°C。

10. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法,其特征在于:溶液中反应时,所述反应气氛为氧气,其起始压力为 1 大气压。

一种制备亚胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过多相双金属铂-锡催化剂 ($\text{Pt-Sn}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$) 催化伯醇或仲醇与伯胺分子间的脱水和氧化, 以及伯胺分子间的脱氨基和氧化反应分别高选择性制备亚胺的方法。该方法具有原料易得、工艺简单、原子经济性好、效率高、无三废的特点。

技术背景

[0002] 亚胺是重要的有机合成原料和中间体, 由于其具抗菌、抗肿瘤等生物活性, 广泛应用于医药、农药等领域。制备亚胺的方法很多, 如较传统的方法用醛与伯胺缩合生成相应的亚胺。此种方法工艺比较简单, 但原料的限制比较大, 大部份的醛化合物没有工业产品来源, 而需要从相应的醇氧化而来, 这就增加了生产成本。近来还有相关专利报道, 酰酐与伯胺在离子液体中缩合生成相应的亚胺化合物 (中国专利 CN100503557C), 此类方法虽然有较高的收率, 但也存在一些不足。首先酰酐作为一种相对复杂的化合物, 其本身需要从其它工业原料合成, 相应地增加了工艺路线与成本, 并且以酰酐作为起始反应原料原子经济性也较低。另外这类反应必须在离子液体发生, 而现阶段由于技术、设备、成本等因素, 想要大规模的使用离子液体作为工业生产中的溶剂还有很多限制。由于以上这些不足, 严重制约了这类方法在规模化生产中的应用。

[0003] 最近有相关文献报道, 以醇与伯胺为原料, 钯、铱等过渡金属配合物作为催化剂, 均相催化脱水生成相应的亚胺 (Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1468 ;2009, 48, 4390)。此类方法反应过程简单, 利于操作。但贵金属配合物本身价格昂贵, 催化剂在反应后无法回收, 成本较高。同时贵金属配合物与产品无法用简单方法有效分离, 导致亚胺产品质量下降。这些不足严重影响了此类方法的工业化前景。通过铜催化仲胺氧化也可以制备相应的亚胺 (ChemCatChem 2010, 2, 666 ;1438), 但仲胺一般由伯胺为原料与卤代烷烃反应来制备, 工艺复杂、效率不高、三废多。

发明内容

[0004] 为了解决现有技术中存在的上述不足, 本发明以伯醇或仲醇与伯胺为原料反应, 通过催化脱水 / 氧化制备亚胺, 或以伯胺为原料其自身反应脱氨基 / 氧化脱水制备亚胺。

[0005] 许多醇类化合物是可以方便得到的基本化工原料, 这就解决了现有方法中在原料上的限制问题。如果以伯胺自身反应, 只涉及到一种反应原料更简化了生产工艺、降低了生产成本, 同时氨气作为副产, 已有成熟技术对其进行处理和利用。本发明使用廉价、易得的甲苯、乙苯等作为反应溶剂。生产过程中虽然使用到氧气, 但氧气压力仅维持在一个大气压, 所以只需要一些常规的化工设备就可满足生产工艺的要求。本发明最突出的特点是使用一种多相双金属催化剂, 反应结束后经过滤、离心等简单处理就可与产物分离, 催化剂回收后还可以循环使用多次, 与现有的均相催化方法比较具有成本低、产品质量高等优势。本发明原料易得、工艺简单、产物收率高、无三废、生产成本低, 是一种具有极高原子经济性、环境友好的制备亚胺的方法。同时本发明所使用的多相催化剂已经商业化生产, 经简单处

理可以循环使用多次,这也十分有利于工业化。

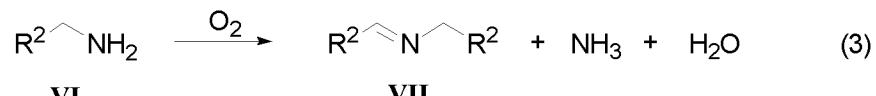
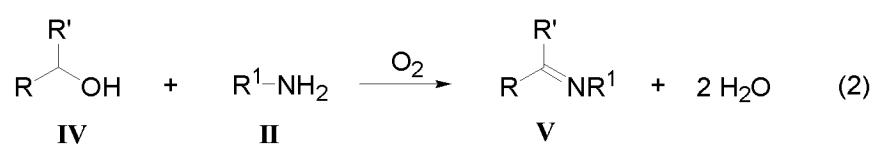
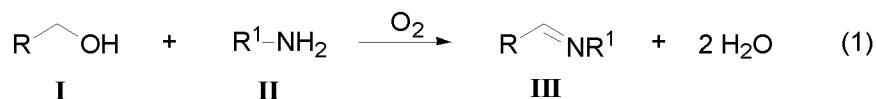
[0006] 本发明提供的制备亚胺的方法,通过一步反应实现,即:将反应原料伯醇或仲醇与伯胺(或只用伯胺作为反应原料)、有机溶剂(或不需要有机溶剂)和催化剂加入反应器中,用氧气置换反应体系并维持在一个大气压,密闭反应器,在80~200℃下搅拌反应1~48小时,高转化率与高选择性地生成相应的亚胺产物,粗产物经减压蒸馏或重结晶等方法处理,即得到高纯度的亚胺产品。

[0007] 催化剂为固载在无机材料 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 TiO_2 上的多相双金属铂-锡(Pt-Sn)催化剂,即多相双金属铂-锡催化剂Pt-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或Pt-Sn/ TiO_2 ,催化剂中金属铂的质量百分含量为0.1~10%,铂与锡摩尔比为1:1~1:11。其中所述的多相双金属铂-锡催化剂,为首次被应用到由伯醇或仲醇与伯胺反应(或伯胺自身反应)制备亚胺的反应中。

[0008] 所述的催化剂可以通过将一种具有催化活性的金属和一种附加金属施加到无机材料载体上来制备;具有催化活性的金属是铂,附加金属是锡,所述无机材料载体是三氧化二铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)或二氧化钛(TiO_2)。

[0009] 具体描述本发明制备亚胺的方法为:

[0010]



[0011] 1) 所述亚胺的制备,是以式I所述的伯醇与式II所述的伯胺为原料,按1:1~1.1:1摩尔比在密闭反应器中,在溶液中、氧气气氛与催化剂存在条件下,搅拌加热至80~200℃反应1~24小时,得到亚胺产物III(反应式1);

[0012] 在伯醇I中,R为碳原子数1~30的烷基、芳基 $\text{C}_6\text{H}_{5-a}\text{X}_a$ 、苄基 $\text{C}_6\text{H}_{5-a}\text{X}_a-\text{CH}_2-$ 、稠环、或六元、五元杂环 $\text{C}_5\text{H}_{4-b}\text{YX}_b$ 和 $\text{C}_4\text{H}_{3-c}\text{YX}_c$ (Y为杂环内杂原子,X为杂环上取代基团)之一;其中:a为0~5的整数,b为0~4的整数,c为0~3的整数;Y为N或O或S原子;X为氢原子,或碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基;

[0013] 在伯胺II中, R' 为碳原子数1~30的烷基、芳基 $\text{C}_6\text{H}_{5-a}\text{X}_a$ 、稠环、苄基 $\text{C}_6\text{H}_{5-a}\text{X}_a-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{5-a}\text{X}_a-\text{CHR}''$ -(R'' 为碳原子数1~10的烷基、芳基、杂环芳基)之一,六元、五元杂环 $\text{C}_5\text{H}_{4-b}\text{YX}_b$ 和 $\text{C}_4\text{H}_{3-c}\text{YX}_c$ (Y为杂环内杂原子,X为杂环上取代基团)之一,或带有六元、五元杂环官能团的甲基 $\text{C}_5\text{H}_{4-b}\text{YX}_b-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}_4\text{H}_{3-c}\text{YX}_c-\text{CH}_2-$ (Y为杂环内杂原子,X为杂环上取代基团)之一;其中:a为0~5的整数,b为0~4的整数,c为0~3的整数;Y为N或O或S原子;X为氢原子,或碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基;

[0014] 或,2) 所述亚胺的制备,是以式IV所述的仲醇与式II所述的伯胺为原料,按1:1~1.1:1摩尔比在密闭反应器中,在溶液中、氧气气氛与催化剂存在条件下,搅拌加热至80~200℃反应1~24小时,得到亚胺产物V(反应式2);

[0015] 在仲醇 IV 中, R 和 R' 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 $C_6H_{5-a}X_a$ 、苄基 $C_6H_{5-a}X_a-CH_2-$ 、稠环、或六元、五元杂环 $C_5H_{4-b}YX_b$ 和 $C_4H_{3-c}YX_c$ (Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团) 之一。其中 :a 为 0-5 的整数, b 为 0-4 的整数, c 为 0-3 的整数; Y 为 N 或 O 或 S 原子; X 为氢原子, 或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基;

[0016] 在伯胺 II 中, R^1 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 $C_6H_{5-a}X_a$ 、稠环、苄基 $C_6H_{5-a}X_a-CH_2-$ 和 $C_6H_{5-a}X_a-CHR''$ -(R'' 为碳原子数 1-10 的烷基、芳基、杂环芳基) 之一, 六元、五元杂环 $C_5H_{4-b}YX_b$ 和 $C_4H_{3-c}YX_c$ (Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团) 之一, 或带有六元、五元杂环官能团的甲基 $C_5H_{4-b}YX_b-CH_2-$ 和 $C_4H_{3-c}YX_c-CH_2-$ (Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团) 之一; 其中 :a 为 0-5 的整数, b 为 0-4 的整数, c 为 0-3 的整数; Y 为 N 或 O 或 S; X 为氢, 或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基。

[0017] 或, 3) 所述亚胺的制备, 是以式 VI 所述的伯胺为原料, 密闭反应器中, 在溶液中、氧气气氛与催化剂存在条件下, 搅拌加热至 80-200℃ 反应 1-24 小时, 得到亚胺产物 VII (反应式 3) ;

[0018] 在伯胺 VI 中, R^2 为碳原子数 1-30 的烷基、芳基 $C_6H_{5-a}X_a$ 、稠环、苄基 $C_6H_{5-a}X_a-CH_2-$ 和 $C_6H_{5-a}X_a-CHR''$ -(R'' 为碳原子数 1-10 的烷基、芳基、杂环芳基) 之一, 六元、五元杂环 $C_5H_{4-b}YX_b$ 和 $C_4H_{3-c}YX_c$ (Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团) 之一, 或带有六元、五元杂环官能团的甲基 $C_5H_{4-b}YX_b-CH_2-$ 和 $C_4H_{3-c}YX_c-CH_2-$ (Y 为杂环内杂原子、X 为杂环上取代基团) 之一; 其中 :a 为 0-5 的整数, b 为 0-4 的整数, c 为 0-3 的整数; Y 为 N 或 O 或 S 原子; X 为氢原子, 或碳原子数为 1-4 的烷基、碳原子数为 1-4 的烷氧基、芳基、卤素原子或三氟甲基。

[0019] 本发明中所述催化剂为多相双金属铂 - 锡催化剂, 两种金属固载在无机材料载体 $\gamma-Al_2O_3$ 或 TiO_2 上, 其中金属铂质量百分含量为 0.1-10%, 铂与锡的摩尔比 Pt : Sn 为 1 : 1-1 : 11。

[0020] 所述催化剂用量按铂用量计, 铂与胺类反应物摩尔比为 0.01 : 100-5 : 100, 优选摩尔比为 0.3 : 100。

[0021] 所述溶剂为甲苯、乙苯、二甲苯和三甲苯等惰性溶剂, 优选的有机溶剂为乙苯。

[0022] 所述亚胺制备方法, 反应在密闭反应器氧气气氛下进行; 在密闭反应器中, 氧气的初始压力为 1 大气压;

[0023] 所述的亚胺制备方法, 反应在 80-300℃ 下进行, 110-200℃ 效果最佳。

[0024] 本发明与现有制备亚胺的方法相比较, 具有以下优点: 原料易得、工艺简单、产物收率高、无三废、生产成本低等特点, 是一种具有极高原子经济性、环境友好的制备亚胺的方法。所用多相催化剂已经商业化, 经简单处理后可以循环使用多次, 这十分有利于工业化生产, 因此此发明具有潜在的工业应用前景。

附图说明

[0025] 图 1 为 N- 苯烯基苯胺核磁共振氢谱 1H NMR ($CDCl_3$) ;

[0026] 图 2 为 N- 苯烯基苯胺核磁共振碳谱 $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) ;

[0027] 图 3 为 N-(4- 硝基苯烯基) 苯胺核磁共振氢谱 1H NMR ($CDCl_3$) ;

[0028] 图 4 为 N-(4- 硝基苯烯基) 苯胺核磁共振碳谱 $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$) 。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0030] 实施例 1 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0031] 在 25mL 可密封反应管中,加入苯甲醇 (108mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol)、催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ (120mg) (其中 Pt 质量百分含量为 0.5%, 金属 Pt 与 Sn 的摩尔比为 1 : 3)、乙苯 (5mL) 和用于搅拌的磁子,氧气置换反应体系后,封闭反应管置于油浴中。油浴加热至 150℃,搅拌反应 24 小时。气相色谱分析苯胺转化率 > 99%, 反应混合物离心除去催化剂,回收的催化剂循环使用。产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认,得到 N- 苯烯基苯胺,收率 99%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0032] 实施例 2 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0033] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,反应时间为 5 小时。气相色谱分析苯胺转化率 52%,产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺,收率 45%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0034] 实施例 3 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0035] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为苯甲醇 (119mg, 1.1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺,收率 98%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0036] 实施例 4 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0037] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用催化剂为 Pt-Sn/TiO₂ (120mg) (其中 Pt 质量百分含量为 0.5%, 金属 Pt 与 Sn 的摩尔比为 1 : 3)。气相色谱分析苯胺转化率 94%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺,收率 93%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0038] 实施例 5 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0039] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 中金属 Pt 与 Sn 的摩尔比为 1 : 1。气相色谱分析苯胺转化率 80%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺,收率 75%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0040] 实施例 6 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0041] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ 中金属 Pt 与 Sn 的摩尔比为 1 : 11。气相色谱分析苯胺转化率 97%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺,收率 96%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0042] 实施例 7 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0043] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ (120mg) (其中 Pt 质量百分含量为 0.1%, 金属 Pt 与 Sn 的摩尔比为 1 : 3)。气相色谱分析苯胺转化率 81%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺,收率 79%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N :分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0044] 实施例 8 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0045] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 所用催化剂 Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ (120mg) (其中 Pt 质量百分含量为 10%, 金属 Pt 与 Sn 的摩尔比为 1 : 3)。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 99%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0046] 实施例 9 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0047] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 反应温度为 80℃。气相色谱分析苯胺转化率 62%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 55%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0048] 实施例 10 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0049] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 反应温度为 200℃。气相色谱分析苯胺转化率 98%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 97%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0050] 实施例 11 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0051] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 所用催化剂为回收后第 2 次使用。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 97%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0052] 实施例 12 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0053] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 所用催化剂为回收后第 3 次使用。气相色谱分析苯胺转化率 98%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 96%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0054] 实施例 13 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0055] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 所用催化剂为回收后第 4 次使用。气相色谱分析苯胺转化率 95%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 93%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0056] 实施例 14 :N- 苯烯基苯胺的制备

[0057] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 所用催化剂为回收后第 5 次使用, 反应时间为 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 98%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 96%。N- 苯烯基苯胺 C₁₃H₁₁N : 分子量理论值 181.0891, 高分辨质谱测量值 181.0889。

[0058] 实施例 15 :N-(4- 甲基苯基) 苯胺的制备

[0059] 反应步骤同实施例 1, 与实施例 1 不同之处在于, 所用反应原料为 4- 甲基苯甲醇 (122mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 95%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯烯基苯胺, 收率 91%。N-(4- 甲基苯基) 苯胺 C₁₄H₁₃N : 分子量理论值 195.1048, 高分辨质谱测量值 195.1047。

[0060] 实施例 16 :N-(4- 氯苯基) 苯胺的制备

[0061] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 4- 氯苯甲醇 (142mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苄烯基苯胺, 收率 95%。N-(4- 氯苄烯基) 苯胺 C₁₃H₁₀ClN : 分子量理论值 215. 0502, 高分辨质谱测量值 215. 0505。

[0062] 实施例 17 :N-(4- 甲氧基苄烯基) 苯胺的制备

[0063] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 4- 甲氧基苯甲醇 (138mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苄烯基苯胺, 收率 95%。N-(4- 甲氧基苄烯基) 苯胺 C₁₄H₁₃NO : 分子量理论值 211. 0997, 高分辨质谱测量值 211. 0995。

[0064] 实施例 18 :N-(4- 硝基苄烯基) 苯胺的制备

[0065] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 4- 硝基苯甲醇 (153mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苄烯基苯胺, 收率 94%。N-(4- 硝基苄烯基) 苯胺 C₁₃H₁₀N₂O₂ : 分子量理论值 226. 0742, 高分辨质谱测量值 226. 0740。

[0066] 实施例 19 :N- 苯基 -N-(1- 苯基乙烯基) 胺的制备

[0067] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 1- 苯基乙醇 (122mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 62%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苄烯基苯胺, 收率 40%。N- 苯基 -N-(1- 苯基乙烯基) 胺 C₁₄H₁₃N : 分子量理论值 195. 1048, 高分辨质谱测量值 195. 1050。

[0068] 实施例 20 :N- 苯基 -N-(1- 萘基甲烯基) 胺的制备

[0069] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 1- 萘基甲醇 (158mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol)。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苄烯基苯胺, 收率 85%。N- 苯基 -N-(1- 萘基甲烯基) 胺 C₁₇H₁₃N : 分子量理论值 231. 1048, 高分辨质谱测量值 231. 1045。

[0070] 实施例 21 :N- 苯基 -N-[1-(2- 吡啶基) 甲烯基] 胺的制备

[0071] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 1-(2- 吡啶基) 甲醇 (109mg, 1mmol)、苯胺 (93mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苄烯基苯胺, 收率 88%。N- 苯基 -N-[1-(2- 吡啶基) 甲烯基] 胺 C₁₂H₁₀N₂ : 分子量理论值 182. 0844, 高分辨质谱测量值 182. 0845。

[0072] 实施例 22 :N-(4- 甲基苯基) -N- 苄烯基胺的制备

[0073] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 苯甲醇 (108mg, 1mmol)、4- 甲基苯胺 (107mg, 1mmol), 反应时间 26 小时。气相色谱分析 4- 甲基苯胺转化率 99%, 产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(4- 甲基苯基) -N- 苄烯基胺, 收率 94%。N-(4- 甲基苯基) -N- 苄烯基胺 C₁₄H₁₃N : 分子量理论值 195. 1048, 高分辨质谱测量值 195. 1047。

[0074] 实施例 23 :N-(4- 氯苯基) -N- 苄烯基胺的制备

[0075] 反应步骤同实施例 1,与实施例 1 不同之处在于,所用反应原料为 苯甲醇 (108mg, 1mmol)、4- 氯苯胺 (127mg, 1mmol), 反应时间 30 小时。气相色谱分析 4- 氯苯胺转化率

99%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(4-氯苯基)-N- 苯烯基胺，收率 95%。N-(4-氯苯基)-N- 苯烯基胺 C₁₃H₁₀ClN：分子量理论值 215.0502，高分辨质谱测量值 215.0505。

[0076] 实施例 24 :N-(4-乙氧基苯基)-N- 苯烯基胺的制备

[0077] 反应步骤同实施例 1，与实施例 1 不同之处在于，所用反应原料为苯甲醇 (108mg, 1mmol)、4-乙氧基苯胺 (137mg, 1mmol)，反应时间 30 小时。气相色谱分析 4-乙氧基苯胺转化率 99%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(4-乙氧基苯基)-N- 苯烯基胺，收率 95%。N-(4-乙氧基苯基)-N- 苯烯基胺 C₁₅H₁₅NO：分子量理论值 225.1154，高分辨质谱测量值 225.1156。

[0078] 实施例 25 :N-(1-萘基)-N- 苯烯基胺的制备

[0079] 反应步骤同实施例 1，与实施例 1 不同之处在于，所用反应原料为苯甲醇 (108mg, 1mmol)、1-萘胺 (143mg, 1mmol)，反应时间 26 小时。气相色谱分析 1-萘胺转化率 93%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(1-萘基)-N- 苯烯基胺，收率 91%。N-(1-萘基)-N- 苯烯基胺 C₁₇H₁₃N：分子量理论值 231.1048，高分辨质谱测量值 231.1045。

[0080] 实施例 26 :N- 苯基 -N- 苯烯基胺的制备

[0081] 反应步骤同实施例 1，与实施例 1 不同之处在于，所用反应原料为苯胺 (107mg, 1mmol)，催化剂 Pt-Sn/ γ-Al₂O₃ (60mg)，反应时间 30 小时。气相色谱分析 苯胺转化率 97%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N- 苯基 -N- 苯烯基胺，收率 94%。N- 苯基 -N- 苯烯基胺 C₁₄H₁₃N：分子量理论值 195.1048，高分辨质谱测量值 195.1045。

[0082] 实施例 27 :N-(4-甲基苄基)-N-(4-甲基苄烯基) 胺的制备

[0083] 反应步骤同实施例 1，与实施例 1 不同之处在于，所用反应原料为 4-甲基苄胺 (121mg, 1mmol)，催化剂 Pt-Sn/ γ-Al₂O₃ (120mg)，反应时间 30 小时。气相色谱分析 4-甲基苄胺转化率 99%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(4-甲基苄基)-N-(4-甲基苄烯基) 胺，收率 93%。N-(4-甲基苄基)-N-(4-甲基苄烯基) 胺 C₁₆H₁₇N：分子量理论值 223.1361，高分辨质谱测量值 223.1360。

[0084] 实施例 28 :N-(4-氯苄基)-N-(4-氯苄烯基) 胺的制备

[0085] 反应步骤同实施例 1，与实施例 1 不同之处在于，所用反应原料为 4-氯苄胺 (141mg, 1mmol)，催化剂 Pt-Sn/ γ-Al₂O₃ (120mg)，反应时间 30 小时。气相色谱分析 4-氯苄胺转化率 99%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(4-氯苄基)-N-(4-氯苄烯基) 胺，收率 93%。N-(4-氯苄基)-N-(4-氯苄烯基) 胺 C₁₄H₁₁Cl₂N：分子量理论值 263.0269，高分辨质谱测量值 263.0267。

[0086] 实施例 29 :N-(4-氟苄基)-N-(4-氟苄烯基) 胺的制备

[0087] 反应步骤同实施例 1，与实施例 1 不同之处在于，所用反应原料为 4-氟苄胺 (125mg, 1mmol)，催化剂 Pt-Sn/ γ-Al₂O₃ (200mg)，反应时间 30 小时。气相色谱分析 4-氟苄胺转化率 99%，产物经核磁共振谱和高分辨质谱测定确认。得到 N-(4-氟苄基)-N-(4-氟苄烯基) 胺，收率 93%。N-(4-氟苄基)-N-(4-氟苄烯基) 胺 C₁₄H₁₁F₂N：分子量理论值 231.0860，高分辨质谱测量值 231.0858。

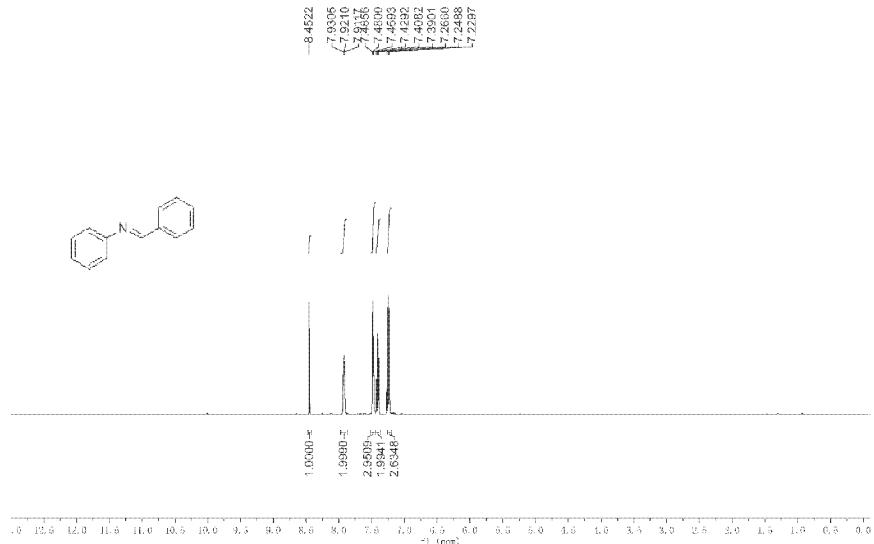


图 1

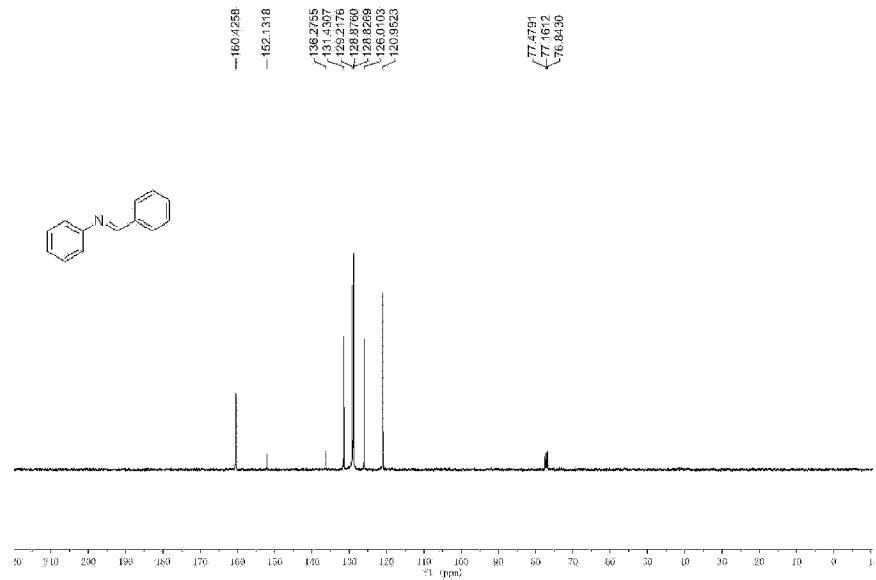


图 2

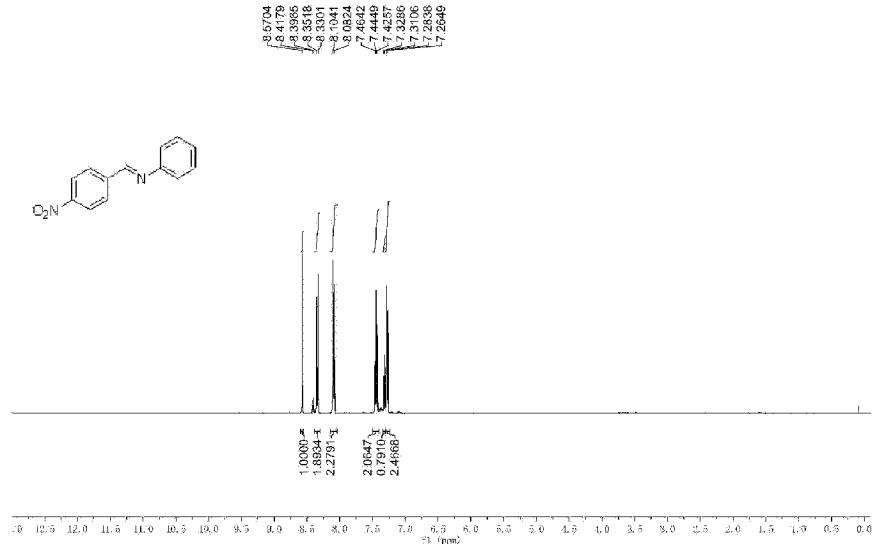


图 3

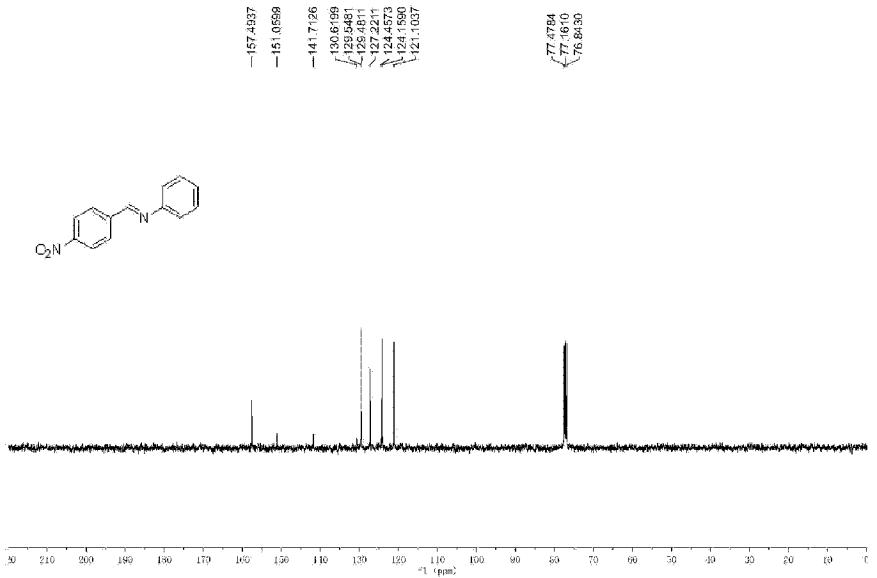


图 4