

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015541.6

[51] Int. Cl.

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374409C

[22] 申请日 2004.3.12

[21] 申请号 200480015541.6

[30] 优先权

[32] 2003.6.5 [33] US [31] 10/455,706

[86] 国际申请 PCT/US2004/007761 2004.3.12

[87] 国际公布 WO2004/108655 英 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.5

[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 R·L·阿米 R·H·小马特森

[56] 参考文献

US2292949A 1942.8.11

审查员 马良晓

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 王旭

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

制造 2-(氨基)-1-环戊基胺的低压方法

[57] 摘要

公开了使用镍与碳负载钨的混合催化剂体系或者单一钨掺杂阮内型催化剂,通过 1-氨基-2-氰基-1-环戊烯的低压氢化制造 2-(氨基)-1-环戊基胺的方法。

1. 制备2-(氨甲基)-1-环戊基胺的方法，所述方法包括：

(i) 通过在使用惰性气体吹扫的容器中混合适合的溶剂和催化剂体系，在25℃到50℃的温度下用氢气加压到50-500 psi，来制备活化的催化剂，其中所述催化剂体系包括镍和钨，其中所述钨被负载在碳上，或者包括钨掺杂的阮内型镍；

(ii) 将所述活化的催化剂与1-氨基-2-氰基-1-环戊烯、至少等摩尔量的无水氨和无机碱的水溶液接触，所述无机碱选自氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾；

(iii) 通过将容器的温度提高到50℃到150℃的温度，并将氢气压力提高到500 psi到1500 psi，而将容器加压，并且将所述温度和压力保持长达12小时，以制备粗2-(氨甲基)-1-环戊基胺；

(iv) 分离粗2-(氨甲基)-1-环戊基胺产品；和

(v) 任选地，将粗2-(氨甲基)-1-环戊基胺纯化，以制备较纯的2-(氨甲基)-1-环戊基胺。

2. 权利要求1的方法，其中步骤(ii)的所述1-氨基-2-氰基-1-环戊烯通过将己二腈与摩尔当量量的空间位阻碱在非极性的芳香族溶剂中接触以产生1-氨基-2-氰基-1-环戊烯，并且分离该步骤的1-氨基-2-氰基-1-环戊烯产物来制备。

3. 权利要求2的方法，其中将步骤(ii)的1-氨基-2-氰基-1-环戊烯溶解在二氧六环/水溶液中。

4. 权利要求1的方法，其中所述方法以间歇方式进行，并且其中所述方法还包括，在步骤(i)之后和在步骤(ii)之前，将温度和压力降低到环境条件。

5. 权利要求1或者3的方法，其中将2-(氨甲基)-1-环戊基胺通过真空蒸馏纯化。

6. 权利要求1或3的方法，其中所述适当的溶剂是水、质子惰性的极性有机溶剂、质子惰性的极性有机溶剂的混合物或者质子惰性的极性有机溶剂和水的混合物。

7. 权利要求6的方法，其中所述适当的溶剂是二氧六环/水溶液。

制造2-(氨甲基)-1-环戊基胺的低压方法

技术领域

在此描述的是借助于混合的催化剂体系或者单一的钯掺杂阮内型催化剂,由1-氨基-2-氰基-1-环戊烯(CPI)生产2-(氨甲基)-1-环戊基胺(AMC)的低压氢化方法,所述混合的催化剂体系包括与碳负载钯结合的镍。

背景技术

Lazier和Howk首先在US2292949中报导了2-(氨甲基)-1-环戊基胺(AMC),他们通过使用氧化铝负载镍或者细分散的、未负载的钴催化剂,在2000-3000psi H₂、120℃下将CPI氢化来制备该二胺。使用镍时的产率为36%,而使用钴时为59%。对于在族VIII金属催化剂存在下的反应,使用了至少1500psi的氢气压力。

在GB1397576中,Chabert描述了在粉末阮内型催化剂存在下CPI的催化氢化方法,所述催化剂包含22-43%镍、0.2-1.8%铬、1.5-5%铁,其余为铝和次要的杂质。该方法在含水氢氧化钠和乙醇中,在93℃和1160-1305psi的氢压下进行。AMC产率为54%。

Klenke和Gilbert在Journal of Organic Chemistry, (2001), 66, 2480-2483中公开了在Boc-保护的胺存在下还原腈的方法,其中使用了镍与碳负载钯的混合物。该参考文献没有公开这些催化剂混合物用于将2-亚氨基腈还原为相应二胺的用途,也没有公开钯掺杂阮内型镍用于这类转化的用途。

AMC是一种有价值的分子,可用于配制环氧基-固化剂,用于聚氨酯交联剂、聚酰胺改性剂、金属螯合剂和许多其他应用。AMC通过各种催化氢化方法由CPI生产。大多数这些现有技术方法要求高压、高水平的腐蚀性氢氧化钠,或者导致低的AMC纯度和/或产率。

本发明的目的是提供高产率的AMC的制造方法,这种方法是经济的,并且使用相对低的氢压,消除了高水平含水氢氧化钠的使用。对AMC制造方法的这些综合改进使操作更容易,并且具有较低的总生产成本。

发明内容

在此公开了制备2-(氨基)-1-环戊基胺的方法,所述方法包括:
(i)通过在使用惰性的气体吹扫的容器中混合适合的溶剂和催化剂体系,在25℃到50℃的温度下用氢气加压到50-500psi,来制备活化的催化剂,其中所述催化剂体系包括:镍和钌,其中所述钌被负载在碳上,或者钌掺杂的阮内型镍;(ii)将所述活化的催化剂与1-氨基-2-氰基-1-环戊烯、至少等摩尔量的无水氨和无机碱的水溶液接触,所述无机碱选自氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾;(iii)通过将容器的温度提高到50℃到150℃的温度,并将氢气压力提高到500psi到1500psi,而将容器加压,并且将所述温度和压力保持足够的时间,以制备粗2-(氨基)-1-环戊基胺;(iv)分离粗2-(氨基)-1-环戊基胺产品;和(v)任选地,将粗2-(氨基)-1-环戊基胺纯化,以制备较纯的2-(氨基)-1-环戊基胺。

具体实施方式

在此描述的是在(i)包含镍与钌的混合物的二元或者混合催化剂体系或者(ii)钌掺杂阮内型镍的存在下,CPI低压氢化生成AMC的方法。该方法在500到1500psi H₂的压力下,在50℃到150℃的温度下,在加入氨和含水无机碱下,进行1到12小时。

在此使用的催化剂是浆液型粒子,并且在将CPI加到工艺中之前,必须将所述催化剂在适合的溶剂体系中、在50到500psi H₂的压力下、在25到50℃的温度下预活化1到4小时。起始原料2-亚氨基脒,其为1-氨基-2-氰基-1-环戊烯(CPI),通过己二脒的碱催化环化生产。该方法由Thompson, Q. E.公开于J. Am. Chem. Soc., (1958), 80, 5483-5487。在非极性的芳香族溶剂例如甲苯中,用空间位阻碱例如叔丁醇钠(1:1摩尔)处理己二脒,以大约75%的产率和大于97%的纯度得到CPI。

用于CPI低压氢化的适合的催化剂包括含镍催化剂、优选未负载的金属镍或者骨架镍(例如Degussa Ni B113W,阮内Ni2800)与5到10重量%的碳负载钌(例如Heraeus K0236 10%碳负载钌)的混合物,或者钌掺杂阮内镍2000的单一催化剂体系。钌掺杂阮内镍催化剂是优选的。

当使用与碳负载钌结合的镍的催化剂体系时,相对于所述镍催化

剂，碳负载钨催化剂的量为5-20重量%，这相当于相对于镍，钨为0.25-2重量%。在单一的催化剂体系中，该催化剂体系是钨掺杂阮内镍，相对于镍含量，钨掺杂的水平为0.25-1.0重量%，优选的是0.5重量%。浆液催化剂可以是粉末、颗粒或者其他相对细的粒子的形式，而固定床催化剂可以较大的颗粒、挤出物、片剂、球体等等使用。相对于CPI，催化剂装载总量为1g催化剂/10gCPI，虽然为了提高转化率可能需要较高的装载量。对于两种催化剂体系，在使用之前均需要将催化剂活化，这通过在反应容器例如高压釜中将其与水、质子惰性的极性有机溶剂、质子惰性极性有机溶剂的混合物或者质子惰性的极性有机溶剂和水的混合物、优选二氧六环/去离子水的溶剂共混物(3:1v/v)混合，将温度提高到25℃到50℃，用2倍体积的N₂吹扫，然后加入氢气，达到50psi到500psi的压力来进行。这些条件被保持1-4小时，以将所述催化剂体系活化。

在催化剂体系活化之后，在反应容器中在氢气存在下进行低压氢化，氢气压力通常在500psi到1500psi之间。首先使用氮气或者氩气将空气从反应容器中除去，并且在反应期间可以加入氮气或者氩气，以使微量氧气对镍催化剂的影响最小化。使所述催化剂与CPI、至少等摩尔量的无水氨(NH₃/CPI摩尔比为5/1是优选的)和无机碱的水溶液接触。适合的碱包括钠、钾和锂的氢氧化物。

通过将进行氢化的反应容器的温度提高到50℃到150℃的温度，将氢压提高到500psi到1500psi而将反应容器加压。在反应期间保持所述温度和氢压，以保持催化剂寿命并且提高生成AMC的转化率和选择性。在氢化期间，对于CPI生成AMC的转化，50℃到150℃的温度是优选的。已经注意到，150℃到200℃的较高温度导致无法接受的较高浓度的仲和叔胺。

本发明方法在适当的溶剂中进行。适当的溶剂包括水、质子惰性的极性有机溶剂、质子惰性极性有机溶剂的混合物或者质子惰性的极性有机溶剂和水的混合物。这些的例子包括，但是不局限于，二氧六环、二乙基醚、四氢呋喃、水和其混合物。包含二氧六环/水体积比为1:1到5:1的二氧六环/水混合物的溶液是优选的，二氧六环/水体积比为3:1是最优选的。

该方法通常在搅拌的间歇方式下(浆液催化剂)进行，其中催化剂

在上述过程中被活化，之后将CPI、50%无机碱水溶液（相对于CPI，大约2重量%的溶液）加入高压釜。还可以无机碱的形式加入所述无机碱水溶液，同时分开地加入水。当该方法以间歇方式进行时，在步骤(I)的催化剂活化之后，但是在活化催化剂与CPI、无水氨和无机碱水溶液接触之前，将温度和压力调整为环境条件。

用于本发明方法的CPI可以通过在非极性的芳香族溶剂中使己二腈与摩尔当量量的空间位阻碱接触来生产。可以将CPI分离和溶解在二氧六环/水溶液中。

AMC的纯化可以通过在惰性的气体例如N₂或者氩气下进行真空过滤将反应混合物与催化剂分离，然后进行真空蒸馏来进行和完成。AMC是一种有用的分子，例如，可用于配制环氧基-固化剂，用于聚氨酯交联剂、聚酰胺改性剂、金属螯合剂等等。

实施例

实施例1：使用镍和钨/碳的混合物将1-氨基-2-氰基-1-环戊烯（CPI）氢化为2-氨基-环戊基胺（AMC）

将30克湿的Degussa镍催化剂（B113W）、5克Heraeus K0236 10% Pd/C催化剂、480毫升1,4-二氧六环和160毫升去离子水加入1000cc高压釜。使用2倍体积的氮气在所述高压釜中将所述混合物吹扫。然后将所述混合物用氢气在300psi、35℃下活化3小时。将混合物冷却到室温，放空，用2倍体积的氮气吹扫。加入50克CPI、1克50%的NaOH水溶液和75克无水氨。在75℃和1500psi的氢气下将反应搅动12小时，在反应期间用氢气再增压，以将压力保持在1500psi +/-100psi。在12小时结束后，将反应冷却，放空，并且用去离子水冲洗。在氮气氛下，通过粗烧结玻璃过滤漏斗过滤反应混合物，并且在真空中浓缩，得到透明的、粘稠的黄色油。使用具有馏分切割器的维格勒柱将所述油蒸馏，在48℃和4毫米汞柱压力下收集产品。通过气相色谱法分析，产品纯度大于99%。产品产率为65%。

实施例2：使用钨促进的阮内2000镍将CPI氢化为AMC

与在实施例1中一样进行催化剂预处理，除了催化剂是0.5重量%的钨促进的阮内镍2000。在150℃、1500psi H₂（进行再增压）和过量NH₃下，将1克催化剂加10克起始CPI加热和搅拌6小时。气相色谱法显示，转化率为100%，生成AMC的选择性大于95%。

对比例1: 使用5% Pd/C将CPI氢化为AMC, 显示不加入镍的影响

将50毫升二氧六环、15毫升DI水和2克5%Heraeus K0203 Pd/C加入100cc高压釜。用H₂将混合物加压到300psi, 在35℃下持续3小时。将混合物冷却到室温, 放空, 然后加入5克CPI, 然后加入4克无水氨。在150℃下用H₂将容器加压到1500psi (根据需要再次增压), 并且加热6小时。然后将混合物冷却到室温, 放空, 用3体积的N₂吹扫, 通过气相色谱法分析。产物是92%未反应的CPI和0%AMC。

对比例2: 使用Ni将CPI氢化为AMC, 显示不加入Pd/C的影响

将50毫升二氧六环、15毫升DI水和2克Degussa-Huls B111W镍加入100cc高压釜。用H₂将混合物加压到300psi, 在35℃下持续3小时。将混合物冷却到室温, 放空, 然后加入5克CPI, 然后加入4克无水氨。在150℃下用H₂将容器加压到1500psi (根据需要再次增压), 并且加热6小时。然后将混合物冷却到室温, 放空, 用3体积的N₂吹扫, 通过气相色谱法分析。产物包含95%未反应的CPI和0%AMC。

对比例3: 使用5% Pd/C将CPI氢化为AMC, 显示不加入镍、将溶剂混合物变为甲醇、降低温度和压力的影响

将5克CPI加入100cc高压釜, 该高压釜中具有25毫升甲醇、1克NH₃和1克Heraeus K0227 5% Pd/C催化剂。将高压釜用N₂吹扫3次, 然后加热到60℃, 加到300psi H₂, 保持6小时。将反应混合物冷却到室温, 用N₂吹扫3次, 并且从高压釜中抽吸出来。用气相色谱法分析该产品, 显示具有99%未反应的CPI。

对比例4: 使用Ni将CPI氢化为AMC, 显示不加入Pd、将溶剂混合物改为甲醇、降低压力的影响

使用与对比例3中相同的过程和设备, 使用5克CPI、0.2克Degussa-Huls B111W镍浆液, 在150℃、1000psi H₂下, 以及1克NH₃, 在50毫升甲醇中进行1小时。气相色谱法显示主要是未反应的CPI, 没有AMC存在的证据。