



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106966923 B

(45)授权公告日 2019.07.26

(21)申请号 201710160457.2
 (22)申请日 2017.03.17
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 106966923 A
 (43)申请公布日 2017.07.21
 (73)专利权人 浙江联盛化学股份有限公司
 地址 317016 浙江省台州市临海市临海头
 门港新区东海第三大道9号
 (72)发明人 黄卫国 强永康 姚素
 (74)专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事
 务所(特殊普通合伙) 33243
 代理人 洪珊珊
 (51)Int.Cl.
 C07C 253/30(2006.01)
 C07C 255/16(2006.01)
 C07C 51/08(2006.01)
 C07C 59/125(2006.01)
 C07C 231/02(2006.01)
 C07C 235/06(2006.01)
 (56)对比文件
 JP 2015101554 A,2015.06.04,说明书第56

段,第19页实施例3-4.
 GB 1415723 A,1975.11.26,实施例3.
 CN 104628589 A,2015.05.20,权利要求1.
 US 2015225332 A1,2015.08.13,全文.
 CN 1760175 A,2006.04.19,全文.
 CN 104987297 A,2015.10.21,全文.
 CN 102245561 A,2011.11.16,全文.
 CN 203048832 U,2013.07.10,全文.
 US US6794530 B1,2004.09.21,全文.
 WO 2010067589 A1,2010.06.17,全文.
 王红卫等.1-氯-3-甲氧基丙烷的合成.《精
 细与专用化学品》.2005,第13卷(第15期),第21
 页.
 徐显庭.3_甲氧基丙胺的制备.《上海化工》
 .2001,(第13期),第17-19页.
 L. M. Jackman等.Degenerate
 Transesterification of 3,5-Dimet
 hylphenolate/ 3,5-Dimethylphenyl Esters
 in Weakly Polar, Aprotic Solvents.
 Reactions of Aggregates and Complex-
 Induced Proximity Effects.《J. Am. Chem.
 SOC.》.1991,第113卷第3453页左栏第5段.

审查员 吴俊威

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称
 一种3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方
 法

(57)摘要

本发明涉及一种3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰
 胺的合成方法,属于化工合成技术领域,包括如
 下步骤:将丙烯腈、无水甲醇以及金属烷氧化物
 加入到反应器中反应,再回收未反应的无水甲
 醇,得3-甲氧基丙腈;向3-甲氧基丙腈中加入酸
 性催化剂和水,加热水解反应,经过滤得3-甲氧
 基丙酸;将3-甲氧基丙酸和二甲胺加入到密闭反
 应器中,升温反应得3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰
 胺。本发明以价廉的丙烯腈为起始原料,丙烯腈
 烷氧化得甲氧基丙腈,再水解得到甲氧基丙酸,

然后酸碱反应成盐脱水得到目标产物不需要多
 元醇、碱性催化剂,在密闭反应器中高温脱水即
 可,反应简单易行,且产物收率高、纯度高。

CN 106966923 B

1. 一种3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,所述的合成方法包括如下步骤:

S1、3-甲氧基丙腈的合成:将丙烯腈、无水甲醇以及金属烷氧化物加入到反应器中反应,再回收未反应的无水甲醇,得3-甲氧基丙腈;

S2、3-甲氧基丙酸的合成:向步骤S1中的3-甲氧基丙腈加入酸性催化剂和水,加热进行水解反应,经过滤得3-甲氧基丙酸;

S3、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成:将3-甲氧基丙酸和二甲胺加入到密闭反应器中,升温反应得3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺;其中3-甲氧基丙酸和二甲胺的物质质量比为1:1-2;反应器的压力为0.5-2MPa;反应温度为90-110℃。

2. 根据权利要求1所述的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,步骤S1中所述的金属烷氧化物为甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾、甲醇镁、乙醇镁、叔丁醇钠、叔丁醇钾中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,步骤S1中丙烯腈、无水甲醇、金属烷氧化物的物质质量比为1:(1-50):(0.001-0.05)。

4. 根据权利要求1所述的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,步骤S1中所述反应的温度为20-100℃。

5. 根据权利要求1所述的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,步骤S2中水解反应的温度为80-120℃。

6. 根据权利要求1所述的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,步骤S2中3-甲氧基丙腈与酸性催化剂的物质质量比为1:1-15。

7. 根据权利要求1或6所述的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,其特征在于,步骤S2中所述的酸性催化剂为浓硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种或多种。

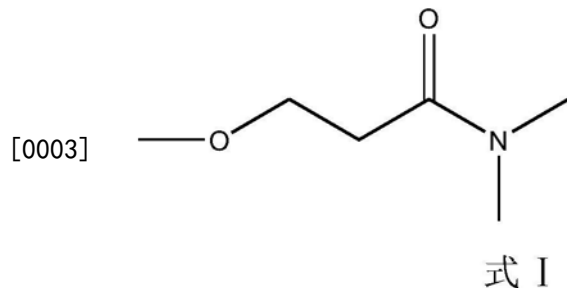
一种3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化工材料中间体的合成方法,尤其涉及一种3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,属于化工合成技术领域。

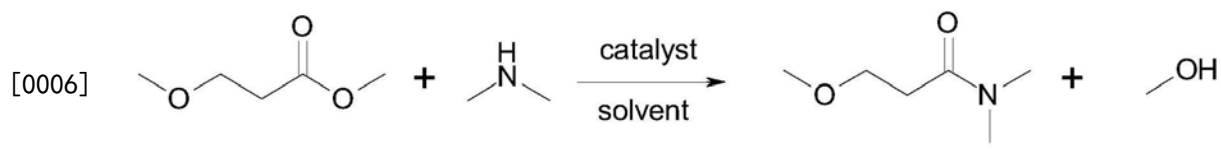
背景技术

[0002] 3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺(结构式如式I所示),是一种无色透明溶剂,有酰胺基团和烷基基团,能够和多种溶剂混合,能够高程度溶解聚合物聚酰胺;具有高溶解性、高渗透性、高流动性、低粘性、低表面张力等特点,并且对皮肤没有刺激性,安全环保,可以很好地替代传统溶剂N-甲基吡咯烷酮,被广泛应用于电子、医药、农药、颜料、清洗剂、绝缘材料等行业中。如今在竞争不断细化的安全性溶剂市场,除溶解性外,高挥发性及低毒也成为溶剂竞争的重要筹码,因此,产品的市场前景广阔。



[0004] 对于3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成,现有的方法主要是以3-甲氧基丙酸甲酯和二甲胺为原料,二甘醇为溶剂在醇钠的催化下合成。然而这种方法中溶剂二甘醇因为沸点245℃太高,回收费用较大,无法重复使用。且催化剂醇钠用量较大,需要用硫酸中和,再过滤处理,工艺操作较麻烦,产生大量固体废渣,不符合绿色环保的要求。再者,反应收率和选择性不高,而且二甲胺原料需要大大过量,生产工艺过程产生大量二甲胺的废气,对二甲胺废气回收系统设备要求很高,投资很大。

[0005] 反应方程式如下:



[0007] 如中国专利(申请号:201380019269.8)公开了一种β-烷氧基丙酰胺类的制造方法,该专利中采用β-烷氧基丙烯酸酯类与胺类反应制造β-烷氧基丙酰胺类,但是该方法以β-烷氧基丙烯酸酯类为原料,与胺反应,反应后需要对副产物进行回收,且回收的副产物中含有大量的胺,处理较为困难,且原料本身是经丙烯酸酯化、甲氧化所得,过程较为繁琐。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于针对现有技术中存在的不足,提供一种低成本、高收率的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法。

[0009] 本发明的上述目的通过如下技术方案实现：一种3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法,所述的合成方法包括如下步骤：

[0010] S1、3-甲氧基丙腈的合成：将丙烯腈、无水甲醇以及金属烷氧化物加入到反应器中反应,再回收未反应的无水甲醇,得3-甲氧基丙腈；

[0011] S2、3-甲氧基丙酸的合成：向步骤S1中的3-甲氧基丙腈加入酸性催化剂和水,加热进行水解反应,经过滤得3-甲氧基丙酸；

[0012] S3、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成：将3-甲氧基丙酸和二甲基胺加入到密闭反应器中,升温反应得3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺。

[0013] 现有技术中的反应基本为酯与胺反应,而酯的来源是由丙烯酸酯化得到丙烯酸酯,再烷氧基化得到 β -烷氧基丙烯酸酯,再胺化。本发明采用价格较低廉的丙烯腈为起始原料,丙烯腈烷氧化得甲氧基丙腈,再水解得到甲氧基丙酸,然后酸碱反应成盐脱水得到目标产物。本发明中不需要多元醇是因为没有副反应的发生,产物本身可以作为溶剂,不需要再稀释,不用碱性催化剂是因为反应属于酸碱中和反应,然后再高温脱水,很容易进行,如果引入碱性催化剂,不但不会起作用,反而会消耗甲氧基丙酸,同时引入杂质。再者,本发明为了避免高温条件下原料胺的挥发而发生可逆反应,需在密闭的空间中反应。本发明在实现高收率的同时减少污染,符合现代化工绿色合成的要求。

[0014] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S1中所述的金属烷氧化物为甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾、甲醇镁、乙醇镁、叔丁醇钠、叔丁醇钾中的一种或多种。本发明采用催化能力强的金属烷氧化物作催化剂,且金属烷氧化物的来源方便、易得、成本较低。

[0015] 作为优选,步骤S1中所述的金属烷氧化物为甲醇钠、乙醇钠中的一种或两种。与其他金属烷氧化物相比,甲醇钠与乙醇钠的活性较强,成本较低,具有更好的竞争力。

[0016] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S1中丙烯腈、无水甲醇、金属烷氧化物的物质质量比为1:(1-50):(0.001-0.05)。物质的量过大,会导致后处理时甲醇的回收量较大,进而造成损耗较大,过小会导致反应体系中底物的浓度较大,从而造成副反应增多,进而导致收率降低。

[0017] 作为优选,丙烯腈、无水甲醇、金属烷氧化物的物质质量比为1:(5-10):(0.005-0.02)。

[0018] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S1中所述反应的温度为20-100℃。

[0019] 作为优选,步骤S1中所述反应的温度为50-60℃。

[0020] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S2中水解反应的温度为80-120℃。

[0021] 作为优选,步骤S2中水解反应的温度为90-100℃。

[0022] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S2中3-甲氧基丙腈与酸性催化剂的物质质量比为1:1-15。

[0023] 作为优选,3-甲氧基丙腈与酸性催化剂的物质质量比为1:1-3。

[0024] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S2中所述的酸性催化剂为浓硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种或多种。

[0025] 作为优选,所述的酸性催化剂为浓硫酸、盐酸中的一种或两种。

[0026] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S3中的反应温度为80-

150℃。在本发明的步骤S3中若反应温度过低,酸碱反应后无法脱水;若反应温度过高,则会使逆反应增多,导致压力过高,进而影响收率和纯度。

[0027] 作为优选,步骤S3中的反应温度为90-110℃。

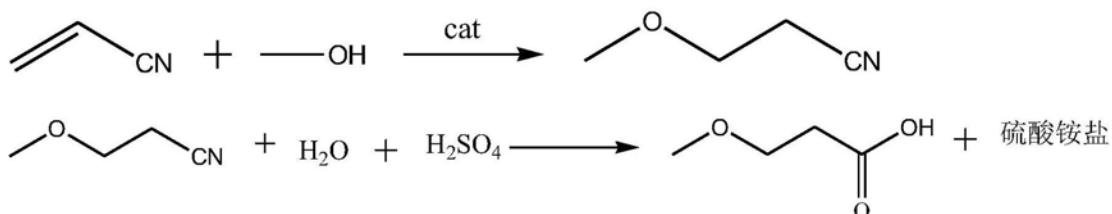
[0028] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S3中反应器的压力为0.1-10.0MPa。本发明是以高压密闭反应避免高温条件下原料胺的挥发而发生可逆反应,高压密闭反应下没有废气产生,需要控制反应器内的压力。本发明中所用的设备为高压密闭设备,如高压釜、加压塔式反应器、压力管道反应器中的一种或多种,优选高压釜。压力过大对设备要求更高,从而导致投资变大,压力过小,造成反应不完全,收率低。

[0029] 作为优选,步骤S3中反应器的压力为0.5-2Mpa。

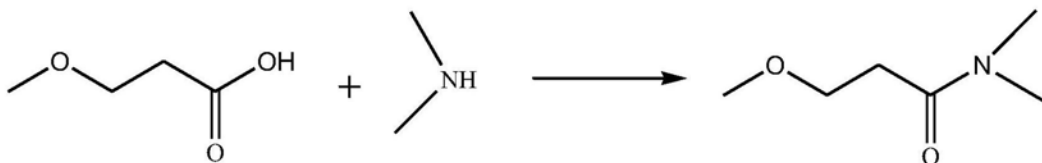
[0030] 在上述3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中,步骤S3中3-甲氧基丙酸和二甲胺的物质质量比为1:1-8。

[0031] 作为优选,步骤S3中3-甲氧基丙酸和二甲胺的物质质量比为1:1-2。

[0032] 本发明的反应式如下:



[0033]



[0034] 综上所述,本发明以价廉的丙烯腈为起始原料,丙烯腈烷氧化得甲氧基丙腈,再水解得到甲氧基丙酸,然后酸碱反应成盐脱水得到目标产物不需要多元醇、碱性催化剂,在密闭反应器中高温脱水即可,反应简单易行,且产物收率高、纯度高,在实现高收率的同时污染少、成本低,符合现代化工绿色合成的要求。

具体实施方式

[0035] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0036] 按表1实施例1-38以及对比例3-20中的参数并采用本发明如下方法合成3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺:

[0037] S1、3-甲氧基丙腈的合成:将丙烯腈、无水甲醇以及金属烷氧化物加入到反应器中先反应,再蒸馏回收未反应的无水甲醇,得3-甲氧基丙腈;

[0038] S2、3-甲氧基丙酸的合成:向步骤S1中的3-甲氧基丙腈加入酸性催化剂和水,进行水解反应,经过滤得3-甲氧基丙酸;

[0039] S3、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成:将3-甲氧基丙酸和二甲胺加入到密闭反应器中,升温反应得3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺。

[0040] 表1:

参数 实施例	步骤 S1		步骤 S2		步骤 S3			总转 化率 /%
	丙烯腈、无水 甲醇、金属烷 氧化物的物质 质量比	反应温 度/℃	反 应 温 度 /℃	3-甲氧基丙腈 与酸性催化 剂的质量比	反 应 温 度 /℃	压 力 /MPa	3-甲氧基丙 酸和二甲胺 的物质质量比	
实施例 1	1:8:0.01	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	95.3
实施例 2	1:8:0.01	55	95	1:2	95	1.5	1:1.5	93.7
实施例 3	1:8:0.01	55	95	1:2	105	1.5	1:1.5	93.5
实施例 4	1:8:0.01	55	95	1:2	90	1.5	1:1.5	93.1
实施例 5	1:8:0.01	55	95	1:2	110	1.5	1:1.5	93.2
实施例 6	1:8:0.01	55	95	1:2	80	1.5	1:1.5	92.2
实施例 7	1:8:0.01	55	95	1:2	130	1.5	1:1.5	92.7
实施例 8	1:8:0.01	55	95	1:2	150	1.5	1:1.5	92.6
实施例 9	1:8:0.01	55	95	1:2	100	0.5	1:1.5	93.2
实施例 10	1:8:0.01	55	95	1:2	100	2	1:1.5	92.9
实施例 11	1:8:0.01	55	95	1:2	100	5	1:1.5	92.3
实施例 12	1:8:0.01	55	95	1:2	100	8	1:1.5	92.1
实施例 13	1:8:0.01	55	95	1:2	100	10	1:1.5	92.0
实施例 14	1:8:0.01	55	95	1:2	100	0.1	1:1.5	92.2
实施例 15	1:8:0.01	55	90	1:2	100	1.5	1:1.5	94.1
实施例 16	1:8:0.01	55	100	1:2	100	1.5	1:1.5	93.7
实施例 17	1:8:0.01	55	80	1:2	100	1.5	1:1.5	93.2
实施例 18	1:8:0.01	55	110	1:2	100	1.5	1:1.5	93.0
实施例 19	1:8:0.01	50	95	1:2	100	1.5	1:1.5	93.9
实施例 20	1:8:0.01	60	95	1:2	100	1.5	1:1.5	94.2
实施例 21	1:8:0.01	40	95	1:2	100	1.5	1:1.5	93.3
实施例 22	1:8:0.01	20	95	1:2	100	1.5	1:1.5	92.7
实施例 23	1:8:0.01	80	95	1:2	100	1.5	1:1.5	93.4
实施例 24	1:8:0.01	100	95	1:2	100	1.5	1:1.5	92.5
实施例 25	1:5:0.05	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	93.6
实施例 26	1:10:0.02	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	93.7
实施例 27	1:2:0.05	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	93.6
实施例 28	1:20:0.04	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	92.8
实施例 29	1:30:0.005	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	92.9
实施例 30	1:8:0.01	55	95	1:3	100	1.5	1:1.5	93.8
实施例 31	1:8:0.01	55	95	1:1	100	1.5	1:1.5	93.6
实施例 32	1:8:0.01	55	95	1:5	100	1.5	1:1.5	93.4
实施例 33	1:8:0.01	55	95	1:10	100	1.5	1:1.5	92.9
实施例 34	1:8:0.01	55	95	1:15	100	1.5	1:1.5	92.7
实施例 35	1:8:0.01	55	95	1:2	100	1.5	1:2	93.9
实施例 36	1:8:0.01	55	95	1:2	100	1.5	1:1	93.8
实施例 37	1:8:0.01	55	95	1:2	100	1.5	1:5	93.3
实施例 38	1:8:0.01	55	95	1:2	100	1.5	1:8	92.7
对比例 1	对比例 1 为现有技术中酯与胺反应							55
对比例 2	中国专利(申请号: 201380019269.8)中合成得到的 3-甲氧基丙酸							55
对比例 3	1:8:0.01	55	95	1:2	100	0.4	1:1.5	89.2
对比例 4	1:8:0.01	55	95	1:2	100	0.3	1:1.5	88.8
对比例 5	1:8:0.01	55	95	1:2	100	10.2	1:1.5	89.6
对比例 6	1:8:0.01	55	95	1:2	100	10.5	1:1.5	88.3
对比例 7	1:8:0.01	55	95	1:2	100	11	1:1.5	86.0
对比例 8	1:8:0.01	55	95	1:2	75	1.5	1:1.5	89.8
对比例 9	1:8:0.01	55	95	1:2	78	1.5	1:1.5	88.2
对比例 10	1:8:0.01	55	95	1:2	152	1.5	1:1.5	89.5
对比例 11	1:8:0.01	55	95	1:2	155	1.5	1:1.5	87.6
对比例 12	1:8:0.01	55	75	1:2	100	1.5	1:1.5	90.2
对比例 13	1:8:0.01	55	78	1:2	100	1.5	1:1.5	88.5
对比例 14	1:8:0.01	55	102	1:2	100	1.5	1:1.5	89.7
对比例 15	1:8:0.01	18	95	1:2	100	1.5	1:1.5	88.8
对比例 16	1:8:0.01	102	95	1:2	100	1.5	1:1.5	89.2
对比例 17	1:8:0.01	105	95	1:2	100	1.5	1:1.5	87.5
对比例 18	1:1:0.06	55	95	1:2	100	1.5	1:1.5	90.2
对比例 19	1:8:0.01	55	95	1:20	100	1.5	1:1.5	89.8
对比例 20	1:8:0.01	55	95	1:2	100	1.5	1:10	90.3

[0041]

[0042]

[0043] 从表1实施例1-8及对比例8-11可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S3中的温度在80-150℃下收率较高,优选90-110℃,最佳优选100℃,若温度低于80℃或者高于150℃都会明显影响最终产品的收率。从表1实施例9-14及对比例3-7可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S3密闭反应器中的压力在0.1-10.0MPa范围内收率较高,优选0.5-2Mpa,最佳优选1.5MPa。从表1实施例15-18及对比例12-14可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S2中的反应温度在80-120℃下收率较高,优选90-100℃,最佳优选95℃。从表1实施例19-24及对比例15-17可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S1中的反应温度在20-100℃下收率较高,优选50-60℃,最佳优选55℃。从表1实施例25-29及对比例18可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S1中丙烯腈、无水甲醇、金属烷氧化物的物质量比在1:(1-50):(0.001-0.05)范围内产品收率较高。从表1实施例30-34及对比例19可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S2中3-甲氧基丙腈与酸性催化剂的物质量比在1:(1-15)范围内产品收率较高。从表1实施例35-38及对比例20可得,本发明3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺的合成方法中步骤S3中3-甲氧基丙酸和二甲胺的物质量比在1:(1-8)范围内产品收率较高。

[0044] 综上所述,本发明以价廉的丙烯腈为起始原料,丙烯腈烷氧化得甲氧基丙腈,再水解得到甲氧基丙酸,然后酸碱反应成盐脱水得到目标产物不需要多元醇、碱性催化剂,在密闭反应器中高温脱水即可,反应简单易行,且产物收率高,高达92%以上。

[0045] 随机抽取采用本发明方法合成得到的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺样品通过气相色谱进行检测。检测后样品的气相色谱分析结果如表2所示。

[0046] 表2:采用本发明方法合成得到的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺样品色谱分析结果
[0047]

峰号	保留时间	峰面积(uV*s)	峰高(uV)	纯度(%)
1	13.363	59.276	1390.806	0.0388
2	16.427	359842.781	3579131.250	99.9612
总计		359902.057	3580522.056	100.0000

[0048] 从表2可以看出:采用本发明方法合成得到的3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺纯度较高,达到99.9612%。

[0049] 在上述实施例中金属烷氧化物可为甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾、甲醇镁、乙醇镁、叔丁醇钠、叔丁醇钾中的一种或多种。酸性催化剂可为浓硫酸、盐酸、硝酸、磷酸中的一种或多种。其中,物质的量=质量/分子量,举例如果实施例中金属烷氧化物为甲醇钠,丙烯腈、无水甲醇、甲醇钠的物质量比为(m丙烯腈g/53g/mol):(m甲醇g/32g/mol):(m甲醇钠g/54g/mol),其他实施例中也用这种换算方式计算。

[0050] 本文中所述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

[0051] 尽管对本发明已作出了详细的说明并引证了一些具体实施例,但是对本领域熟练技术人员来说,只要不离开本发明的精神和范围可作各种变化或修正是显然的。