



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482206 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080030765. X

(22) 申请日 2010. 07. 01

(30) 优先权数据

12/500817 2009. 07. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/040728 2010. 07. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/005642 EN 2011. 01. 13

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 A·B·什塔罗夫 B·R·贡斯卡

S·J·麦克莱恩 P·M·墨菲

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 303/38 (2006. 01)

C07C 303/40 (2006. 01)

C07C 311/09 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

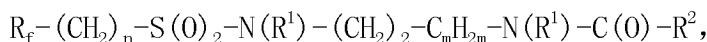
(54) 发明名称

在合成多氟代磺酰氨基胺中用作中间体的多
氟代磺酰氨基胺

(57) 摘要

目前涉及使用二胺反应物来制备多氟代磺酰氨基胺的方法提供低的收率并产生不可取的含氟双磺酰胺副产物,这意味着经济损失。所述双磺酰胺副产物是尤其不可取的,因为它与期望的单胺产品共享非常类似的物理特性,因此使得分离期望的多氟代磺酰氨基胺产品不仅困难而且昂贵。此外,除了有效的掺入氟以制备期望的多氟代磺酰氨基胺产品以外,所述双磺酰胺副产物构成了昂贵的氟化的原料的大量损失。所述双磺酰胺副产物还构成了不可取的杂质,其会恶化表面活性性能、驱虫活性或期望的多氟代磺酰氨基胺产品的其它性能特征。通过将多氟代烷基磺酸化合物与单氨基酰胺反应而不是与以前已知方法中所用的二胺反应物反应,本发明提供了制备多氟代磺酰氨基胺而不产生双磺酰胺副产物的方法。

1. 由下式表示的多氟代磺酰氨基酰胺中间体产物：



其中：

R_f 选自 C_2-C_{12} 多氟代烷基，任选地被一个至四个基团中断，所述基团选自： $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-S(O)_2-$ ；

n 选自 0-6 的整数；

每个 R^1 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基；

m 选自 0-10 的整数；并且

R^2 选自氢、 C_1-C_6 烷基、芳基、烷基芳基、或取代的芳基。

2. 权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体产物，其中 R_f 选自 $C_6F_{13}-(CH_2)_2$ 、或 $C_4F_9-(CH_2)_2$ 、或 C_4F_9 。

3. 权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体产物，其中 n 选自 0 或 2。

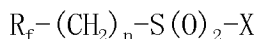
4. 权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体产物，其中每个 R^1 独立地选自氢或甲基或乙基。

5. 权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体产物，其中 m 为 1。

6. 权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体产物，其中 R_f 选自 $CF_3-(CH_2)_5-$ 、或 $CF_3-(CH_2)_3-$ ， n 为 0 或 2，每个 R^1 为氢， m 为 1，并且 R^2 为甲基或乙基。

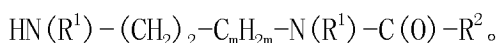
7. 用于制备权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体的方法，所述方法包括使多氟代烷基磺酸化合物与单氨基酰胺在适宜的条件下反应以制备所述多氟代磺酰氨基酰胺，其中：

i) 所述多氟代烷基磺酸化合物由下式表示：



其中 X 选自羟基、芳氧基、取代的芳氧基、或卤化物；并且

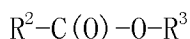
ii) 所述单氨基酰胺由下式表示：



8. 权利要求 7 的方法，其中 X 选自卤化物。

9. 权利要求 7 的方法，其中所述单氨基酰胺通过使如酯与二胺在适宜的条件下反应以制备单氨基酰胺而制得，其中：

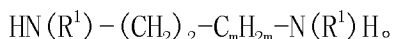
i) 所述酯由下式表示：



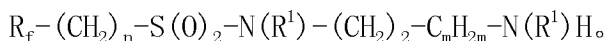
其中

R^3 选自 C_1-C_6 烷基、芳基、烷基芳基或取代的芳基；并且

ii) 所述二胺由下式表示：



10. 用于制备多氟代磺酰氨基胺的方法，所述方法包括使权利要求 1 的多氟代磺酰氨基酰胺中间体在适宜的条件下经受脱酰反应以制备所述多氟代磺酰氨基胺，其中所述多氟代磺酰氨基胺由下式表示：



11. 权利要求 10 的方法，其中所述脱酰反应为酸催化的脱酰反应，其包括通过将所述多氟代磺酰氨基酰胺中间体溶解于包含醇或醚或两者的水性溶剂中而减少泡沫的产生。

在合成多氟代磺酰氨基胺中用作中间体的多氟代磺酰氨基胺

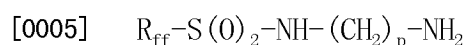
发明领域

[0001] 本发明涉及制备多氟代磺酰氨基胺及其中间体的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 多氟代磺酰氨基胺为用于多种产品的有用的原料,所述产品包括氟化的表面活性剂,包括阳离子、非离子、阴离子和两性表面活性剂;和氟化的拒斥剂,包括聚(甲基)丙烯酸酰胺、脲、酰亚胺。关于多氟代磺酰氨基胺的具体应用包括:电子器件应用、纳米技术、制药和杀虫剂中间体、催化剂和泡沫灭火剂。

[0004] 基本的多氟代磺酰氨基胺一般可通过下式来描述:

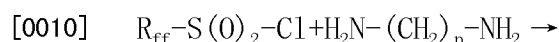


[0006] (式 A)

[0007] 其中

[0008] R_{ff} 选自 C_4-C_{12} 多氟代烷基;并且 p 为 2-8 的整数。

[0009] 目前用于制备类似式 A 的那些多氟代磺酰氨基胺的方法提供低的收率并产生不可取的含氟副产物,这意味着经济上的损失。例如,美国专利 4,486,391 设想通过使多氟代烷基磺酸或其酯与二胺反应而制备式 A 的多氟代磺酰氨基胺,如下所示:



[0012] (反应 A)

[0013] 其中

[0014] R_{ff} 和 p 如上文所定义。遗憾的是,除了期望的单胺产品以外,反应 A 还产生了不可取的双磺酰胺副产物:



[0016] 所述双磺酰胺副产物是尤其不可取的,因为它与期望的单胺产品共享非常类似的物理特性,因此使得分离期望的单胺产品不仅困难而且昂贵。此外,除了有效的掺入氟以制备期望的单胺产品以外,所述双磺酰胺副产物构成了昂贵的氟化的原料的大量损失。所述双磺酰胺副产物还构成了不可取的杂质,所述杂质能够恶化表面活性性能、驱虫活性或期望的单胺产品其它性能特征。

[0017] 由于前述的缺点,因此期望发现用于制备多氟代磺酰氨基胺的方法,其中双磺酰胺副产物的产生被避免。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明提供制备多氟代磺酰氨基胺而不产生双磺酰胺副产物的方法,因此有利地避免为了分离期望的多氟代磺酰氨基胺的目的而需要将其移除。此外,本发明有利地避免了或显著地降低了任何包含氟的副产物的产生。本发明通过先前已知的方法,使多氟代烷基磺酸化合物与单氨基酰胺而不是与二胺发生反应来获得前述优点。

[0020] 通过本发明制备的多氟代磺酰氨基胺由下式表示:

[0021] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)H$

[0022] (式 1)

[0023] 其中：

[0024] R_f 选自 C_2-C_{12} 多氟代烷基，任选地被一个至四个基团中断，所述基团选自： $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-S(O)_2-$ ；

[0025] 每个 R^1 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基，优选地氢；

[0026] n 选自 0-6 的整数，优选小于 3，更优选 2；

[0027] m 选自 0-10 的整数，优选 0-2，更优选 1。

[0028] 本发明采用包括多氟代烷基磺酸化合物与单氨基酰胺的反应，接下来通过脱酰反应，优选酸催化的脱酰反应的方法，来制备式 1 的多氟代磺酰氨基胺。

[0029] 可用于本发明所述的多氟代烷基磺酸化合物由下式表示：

[0030] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-X$

[0031] (式 2)

[0032] 其中

[0033] X 选自羟基、芳氧基、取代的芳氧基、或卤化物，并且更优选氯；且 n 如上文所定义。

[0034] 可用于本发明所述的单氨基酰胺由下式表示：

[0035] $HN(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)-C(O)-R^2$

[0036] (式 3)

[0037] 其中

[0038] 每个 R^1 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基，优选地氢；

[0039] m 如上文所限定；且

[0040] R^2 选自氢、 C_1-C_6 烷基、芳基、烷基芳基或取代的芳基。

[0041] 可用于本发明所述的单氨基酰胺可通过酯与二胺的反应来制备，其中：

[0042] i) 所述酯由下式表示：

[0043] $R^2-C(O)-O-R^3$

[0044] (式 4)

[0045] 其中

[0046] R^2 选自氢、 C_1-C_6 烷基、芳基、烷基芳基或取代的芳基；

[0047] 其中

[0048] R^3 选自 C_1-C_6 烷基、芳基、烷基芳基或取代的芳基；

[0049] 且

[0050] ii) 所述二胺由下式表示：

[0051] $HN(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)H$

[0052] (式 5)

[0053] 其中

[0054] 每个 R^1 独立地选自氢或 C_1-C_6 烷基，优选地氢；且

[0055] m 如上文所限定。

[0056] 根据本发明，多氟代烷基磺酸化合物（式 2）与单氨基酰胺（式 3）反应以制备多氟代磺酰胺酰胺中间体产品，由下式表示：

[0057] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)-C(O)-R^2$

[0058] (式 6)

[0059] 其中

[0060] R_f 、 n 、 R^1 、 m 和

[0061] R^2 如上文所定义。

[0062] 然后使式 6 的多氟代磺酰胺酰胺中间体产品经受脱酰反应以形成期望的式 1 的多氟代磺酰氨基胺。

[0063] 除非另外指明,在式 1、式 2 和式 6 中所指的 R_f 部分选自 C_2-C_{12} 多氟代烷基,任选地被一个至四个基团中断,所述基团选自 $-O-$ 、 $-S-$ 和 $-S(O)_2-$ 。 R_f 部分的实例包括选自没有取代或中断的全氟烷基,包括 $(CF_3)_2CF$ 个 $CF_3(CF_2)_m$ 中的那些,其中 m 为 1-11 的整数。 R_f 部分的实例也包括被一个氢取代的全氟烷基,例如 $(CF_3)_2CH$ 、 $CF_3(CF_2)_2OCFHCF_2$ 和 HC_mF_{2m} ,其中 m 为 2-12。 R_f 部分的实例也包括全氟烷基,其被至少一个氧中断,例如 $CF_3(CF_2)_2OCF_2CF_2$ 、 $CF_3(CF_2)_2OCFHCF_2$ 和 $CF_3CF_2CF_2[OCF(CF_3)CF_2]_mOCRF$,其中 m 为 6-15 的整数,并且 R 可为 F 、 CF_3 或 H 。 R_f 部分的实例也包括 C_2-C_{12} 全氟烷基,其被至少一个亚甲基中断,例如 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_m$ 和 $CF_3(CF_2)_5(CH_2CF_2)_m$,其中 m 为 1、2 或 3。 R_f 部分的实例也包括全氟烷基,其被至少一个亚乙基中断,例如 $F[(CF_2CF_2)_n(CH_2CH_2)_m]_kCF_2CF_2$,其中 $n = 1、2$ 或 3 ,优选 1;且 $m = 1$ 或 2 ,优选 1;且 $k = 1、2$ 或 3 。 R_f 部分的实例也包括全氟烷基,其被至少一个硫 $(-S-)$ 或亚砜 $(-SO_2-)$ 中断,例如 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SCH_2CH_2$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_2CH_2CH_2$ 、 $C_6F_{13}SCH_2CH_2$ 。

[0064] 发明详述

[0065] 根据本发明的方法,期望的多氟代磺酰氨基胺产品(式 1)通过多氟代烷基磺酸化合物(式 2)与单氨基酰胺(式 3)的反应以形成经受脱酰反应的多氟代磺酰胺酰胺中间体(式 6)而获得。各种导致形成期望的多氟代磺酰氨基胺产品(式 1)可由下式表示:

[0066] 反应 1:形成式 3 的单氨基酰胺

[0067] $R^2-C(O)-O-R^3+HN(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)H$

[0068] $\rightarrow HN(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)-C(O)-R^2+HO-R^3$

[0069] 反应 2:形成式 6 的多氟代磺酰胺酰胺中间体

[0070] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-X+HN(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)-C(O)-R^2$

[0071] $\rightarrow R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)-C(O)-R^2$

[0072] 反应 3:通过脱酰反应形成式 1 的多氟代磺酰氨基胺产物

[0073] $R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)-C(O)-R^2$

[0074] $\rightarrow R_f-(CH_2)_n-S(O)_2-N(R^1)-(CH_2)_2-C_mH_{2m}-N(R^1)H$

[0075] 参见反应 1,用于形成式 3 的单氨基酰胺的酯(式 4)可商购获得,并且它们的制备方法为本领域所熟知。用于本发明的适宜的酯的实例包括:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸-2-丙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸正己酯、乙酸苯酯、乙酸苄酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸正丙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸正丙酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸正丙酯。用于本发明的适宜的酯的可供选择的实例为羧酸的二酯、三酯或多酯,例如草酸、丙二酸、琥珀酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸;具体的实例包括

[0076] $H_2N-(CH_2)_3-NH-C(O)-C(O)-NH-(CH_2)_3-NH_2$ 和

[0077] $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 。

[0078] 参见反应 1, 用于形成式 3 的单氨基酰胺的二胺 (式 5) 可商购获得, 并且制备它们的方法为本领域所熟知。用于本发明的适宜的二胺的实例包括乙基乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,8-辛二胺、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、乙基乙二胺、正丙基乙二胺和 N,N'-二甲基-1,3-二氨基丙烷。

[0079] 参见反应 1, 用于形成式 3 的单氨基酰胺的适宜的反应条件如下所例示: 将二胺 (式 5) 加入到配备有机械搅拌器和冷凝器的反应容器 (优选在惰性条件下, 例如用氮吹扫) 中, 所述冷凝器将任何沸腾的材料回流到所述容器。然后在搅拌的同时加热二胺。选择所述温度以便其比反应 1 中期望的醇的沸点较低约 5-10°C。然后经过约 15-90 分钟的时间, 缓慢将酯 (式 4) 加入到所述二胺中, 同时保持回流温度并搅拌以形成反应混合物。添加的酯的总量应超过二胺: 酯优选约 1:1 的摩尔比, 然而该摩尔比可介于 5:1 至约 0.6:1 之间的范围内。保持回流温度直至所述反应完成, 如以所述酯的完全消耗为证据, 例如用气相色谱测量的。完全的反应通常在约 2-24 小时后发生。当所述反应完成时, 反应容器通常包含产物混合物, 所述混合物包含较低沸点成分和较高沸点成分。所述较低沸点成分包括: 可能残余的未反应的酯、醇副产物、可能来自污染的水、由酯与水反应形成的任何酸以及任何未反应的二胺。所述较高沸点成分包括: 期望的单氨基酰胺 (式 3) 和由单氨基酰胺与酯进一步反应形成的双磺酰胺副产物, 所述二磺酰胺副产物由下式表示:

[0080] $\text{R}^2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}^1)-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{N}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-\text{R}^2$

[0081] (式 7)

[0082] 所述较低沸点成分通过给所述容器配备蒸馏塔并在蒸馏温度保持加热而被从产物混合物中移除, 所述加热导致较低沸点成分汽化, 而留下所述较高沸点成分。在蒸馏期间, 所述容器可任选地配备有真空源以降低蒸馏压力和温度。典型的蒸馏温度在约 50-120°C 范围内, 并且可基于所选的具体的酯 (式 4) 和二胺 (式 5) 反应物、在反应期间形成的醇和施加的真空而改变。重要的是在蒸馏所述较低沸点成分期间移除在反应 2 中的未反应的二胺以避免形成不可取的二磺酰胺副产物, 所述二磺酰胺副产物由下式表示:

[0083] $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_n-\text{S}(\text{O})_2-\text{N}(\text{R}^1)-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{N}(\text{R}^1)-\text{S}(\text{O})_2-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_f$

[0084] (式 8)

[0085] 其中

[0086] R_f 、 n 、 R^1 如上文所定义。

[0087] 参见反应 2, 用于形成式 6 多氟代磺酰胺酰胺中间体适宜的反应条件如下例示: 将包含单氨基酰胺 (式 3) 的反应物溶解于包含适当的非质子溶剂, 例如二氯甲烷、乙腈、二甲氧基乙烷或四氢呋喃的容器 (优选在惰性无水的条件下, 例如用氮吹扫) 中。所述容器配备有机械搅拌器和冷凝器。除了所述单氨基酰胺以外, 反应混合物还可包含反应 1 的副产物二磺酰胺 (式 7)。单氨基酰胺与二磺酰胺副产物的摩尔比应优选至少 1:1, 更优选至少 2:1, 并且最优选至少 3:1。优选地, 所述反应混合物包含反应 1 的较高沸点成分, 如上文所示。将所述容器的内容物冷却至 0°C; 其后, 经过约 15-120 分钟的时间, 将多氟代烷基磺酸化合物 (式 2) 加入到所述容器中, 同时保持温度在 0°C。单氨基酰胺 (式 3) 与多氟代烷基磺酸化合物 (式 2) 的摩尔比为至少 2:1, 超过单氨基酰胺第一摩尔当量的过量旨在作为碱以中和在反应中产生的酸。如果使用附加的碱, 那么单氨基酰胺 (式 3) 与多氟代烷

基磺酸化合物（式 2）的摩尔比可降低至约 1 : 1。然后搅拌容器的内容物约 2-24 小时，并允许其加热至室温，这导致通常无色固体的沉淀。过滤所述固体（移除式 7 的二酰胺副产物）并用水洗涤，所述水溶解并移除由单氨基酰胺与酸反应形成的盐副产物。优选的是，在洗涤步骤中的水包含有助于润湿所述固体的表面活性剂。分离的固体通常包含 50-90 重量%的期望的多氟代磺酰胺酰胺中间体（式 6）。

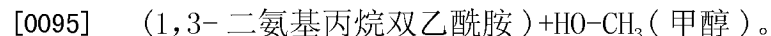
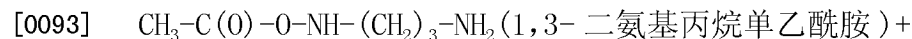
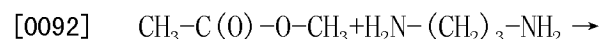
[0088] 用于形成如在上文反应 3 中所述的式 1 的多氟代磺酰氨基胺适宜的反应条件，包括适用于脱酰反应，例如酸催化的脱酰反应的条件。酸催化的脱酰反应（也已知为酸水解）的实例为在包含适当的水和极性溶剂，优选醇，例如乙醇或甲醇或醚，例如 1,2-二甲氧基乙烷的混合物的容器中溶解多氟代磺酰胺酰胺中间体（式 6）（优选在惰性条件下，例如用氮吹扫）。前述的溶剂优选用于当水解开始时有效降低泡沫形成之目的，并使脱酰反应快速进行至完全，具有最低的副产品。所述容器配备有机械搅拌器和将任何沸腾的材料回流至所述容器的冷凝器。然后将介于约 4 : 1 至 10 : 1 摩尔比的酸与式 1 多氟代磺酰氨基胺的酸（例如盐酸）加入到所述容器中。然后将容器的内容物加热至约 70 至约 100℃ 的温度。保持所述温度直至反应完全，如以所述多氟代磺酰胺酰胺中间体的完全消耗为证据，例如，如用气相色谱所测量。完全的反应通常在约 2-6 天后发生。然后通过蒸馏将溶剂的量减少了约 80 重量%。然后将容器的内容物冷却至约 25℃ 并加入强碱（例如 NaOH 或 KOH）直至获得 pH 约 9。然后向容器中加入沉淀剂的水溶液（例如 $MgSO_4$ ）；通常包含介于 10-50 重量%之间的期望量的式 1 的多氟代磺酰氨基胺导致无色固体的沉淀。然后过滤所述固体并在真空炉中干燥。所述干燥的固体通常包含 60-95 重量%期望的式 1 的多氟代磺酰氨基胺。

实施例

[0089] 本发明在前述的实例中被描述，所述实例并非旨在过度地限制受权利要求书保护的本发明。

[0090] 实施例 1 : 制备 1,3-二氨基丙烷单乙酰胺

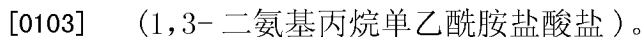
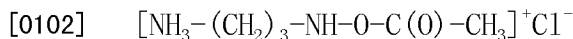
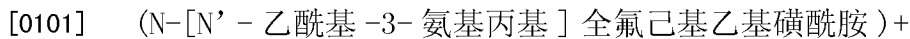
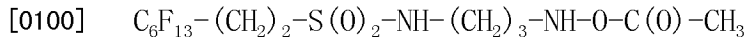
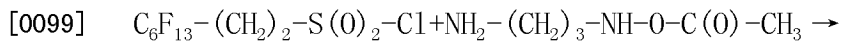
[0091] 1,3-二氨基丙烷单乙酰胺为单氨基酰胺（式 3）的实施例，并且通过酯（乙酸甲酯）与二胺（1,3-二氨基丙烷）的反应来制备，由下式表示：



[0096] 在一个配备氮吹扫、冷凝器、加料漏斗和机械搅拌器的四颈烧瓶中加入约 125 克 (1.7 摩尔) 的 1,3-二氨基丙烷 (DAP)，然后在搅拌的同时加热至 50℃ 的温度。接着在搅拌的同时，经过 90 分钟加入约 82.9 克 (1.1 摩尔) 的乙酸甲酯。该反应混合物被保持在约 50℃ 的回流温度约 18 小时，其后，如通过气相色谱 (GC) 分析确定的，所有的乙酸甲酯被消耗了。加入约 100mL 的二甲基乙酰胺 (DMAC) 作为“驱逐剂”以有助于确定适当的蒸馏条件。接着进行真空蒸馏以移除所有的甲醇和 DAP，如通过 GC 分析确认的。最终产品的 GC 分析显示 19.5 重量%的 DMAC、64.5 重量%的 1,3-二氨基丙烷单乙酰胺、16.0 重量%的 1,3-二氨基丙烷双乙酰胺和 < 0.1 重量%的 1,3-二氨基丙烷。

[0097] 实施例 2 :制备 N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基] 全氟己基乙基磺酰胺

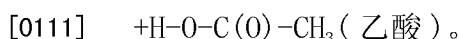
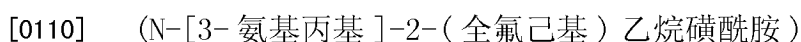
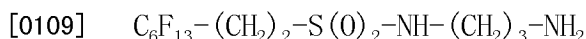
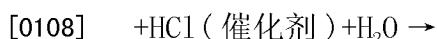
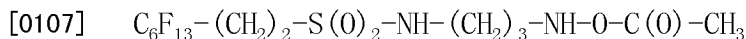
[0098] N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基] 全氟己基乙基磺酰胺为多氟代磺酰胺酰胺中间体产物 (式 6) 的实施例,并且通过多氟代烷基磺酸化合物 (全氟己基乙基磺酰氯) 与单氨基酰胺 (1,3- 二氨基丙烷单乙酰胺) 的反应制备,由下式表示:



[0104] 将由上文 1,3- 二氨基丙烷单乙酰胺 (实施例 1) 制备获得的最终混合物溶解于配备有氮吹扫、冷凝器、加料漏斗和机械搅拌器的四颈烧瓶中的 750mL 乙腈中。溶解的混合物包含约 43.7 克 (0.38 摩尔) 的 1,3- 二氨基丙烷单乙酰胺、1,3- 二氨基丙烷双乙酰胺和二甲基乙酰胺。将混合物冷却至约 0°C。然后将约 120.1 克 (0.19 摩尔) 的全氟己基乙基磺酰氯作为在甲苯中 70 重量%的溶液在搅拌的同时在 0°C 经过 30 分钟加入。将所述混合物搅拌额外的三个小时并使其加热至室温,产生无色固体,过滤并用 1 升的 0.1 重量% Zonyl® FSO-100 (表面活性剂) 的水洗涤以溶解并移除 1,3- 二氨基丙烷单乙酰胺盐酸盐。留下的过滤的无色固体通过 GC- 质谱仪和质子 NMR 进行分析,这确认产生 89.5 克 (90% 收率) 的 N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基] 全氟己基乙基磺酰胺。

[0105] 实施例 3 :制备 N-[3- 氨基丙基]-2-(全氟己基) 乙烷磺酰胺

[0106] N-[3- 氨基丙基]-2-(全氟己基) 乙烷磺酰胺为多氟代磺酰胺氨基胺 (式 1) 的实施例,并且通过多氟代磺酰胺酰胺中间体, N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基] 全氟己基乙基磺酰胺酸催化脱酰反应 (酸水解) 制备,由下式表示:



[0112] 将由上文 N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基]- 全氟己基乙基磺酰胺 (实施例 2) 制备获得的最终产品溶解于配备有氮吹扫、冷凝器、加料漏斗和机械搅拌器的四颈烧瓶中的 170 克的乙醇中。获得约 56.9 克 (0.11 摩尔) 的 N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基]- 全氟己基乙基磺酰胺溶解的混合物。在搅拌的同时,加入约 62 克 37 重量%的盐酸。将该混合物加热至约 80°C 的回流温度约 5 天,直至所有的 N-[N' - 乙酰基 -3- 氨基丙基]- 全氟己基乙基磺酰胺被消耗,如通过 GC 确定。接着通过蒸馏移除约 130mL 的乙醇 / 水 / HCl。使所得的混合物冷却至 25°C,然后通过加入 KOH,调节 pH 至约 9。接着加入约 100 克的 10 重量%含水的 MgSO_4 ,引起无色固体的沉淀,过滤并在真空炉中干燥,其通过 GC- 质谱仪和质子 NMR 进行分析,所述分析确认产生 45.1 克 (87% 收率) 的 N-[3- 氨基丙基]-2-(全氟己基) 乙烷磺酰胺。