



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106488905 B

(45)授权公告日 2019.12.17

(21)申请号 201580037775.9

(22)申请日 2015.07.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106488905 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(66)本国优先权数据
PCT/CN2014/081945 2014.07.10 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2015/083535 2015.07.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/004867 EN 2016.01.14

(73)专利权人 罗地亚经营管理公司
地址 法国巴黎

(72)发明人 李鹏 F.德坎普

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 林毅斌 周李军

(51)Int.Cl.
C07C 209/26(2006.01)
C07C 211/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 101213167 A,2008.07.02,
CN 1984873 A,2007.06.20,
JP H10130210 A,1998.05.19,
WO 2008076795 A1,2008.06.26,
WO 2012004069 A1,2012.01.12,
审查员 张艳青

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

生产芳香族伯二胺的方法

(57)摘要

用于通过在氢化催化剂和胺的存在下使芳香族二醛与氢和氨或释放氨的化合物反应生产芳香族伯胺的方法,其中在该反应开始时该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不低于1:4。

1. 一种用于生产芳香族伯胺的方法,该方法包括在氢化催化剂和胺的存在下使芳香族二醛与氢和氨或释放氨的化合物反应,所述的胺是:

-一种伯胺,选自由以下各项组成之群组:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、苄胺、和环己胺;或

-一种仲胺,选自由以下各项组成之群组:二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、二环己胺、二烯丙胺、哌啶、吡咯烷、吗啉、N-甲基苄胺、和二苄胺;或

-一种叔胺,选自由以下各项组成之群组:三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、二异丙基乙胺、三环己胺、三烯丙胺、苄基二甲胺、N-甲基吗啉、和N-甲基二苄胺。

其中在该反应开始时该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不小于1:4。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中该胺是伯胺或仲胺。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中该胺是伯胺。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中该伯胺选自由以下各项组成之群组:甲胺、丁胺、戊胺和己胺。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中该伯胺选自由以下各项组成之群组:甲胺和丁胺。

6. 如前述权利要求1所述的方法,其中该芳香族二醛具有至少一个用两个醛基取代的呋喃环。

7. 如前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中在该反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不小于1:4。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在该反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不小于1:2。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中在该反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不小于1:1。

10. 如前述权利要求1-6中任一项所述的方法,其中在该反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比不大于4:1。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中在该反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比不大于3:1。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中在该反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比不大于2:1。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中使用了释放氨的化合物。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中使用了氨。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中该芳香族二醛与氨的等效物的摩尔比是在1:2-1:50的范围内。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中该芳香族二醛与氨的等效物的摩尔比是在1:5-1:20的范围内。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中以一种方式进料该芳香族二醛,以确保胺与该芳香族二醛的摩尔比在整个该反应过程中是不小于1:4。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中以一种方式进料该芳香族二醛,以确保胺与该芳香族二醛的摩尔比在整个该反应过程中是在1:4至2:1的范围内。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中以一种方式进料该芳香族二醛,以确保胺与该芳

香族二醛的摩尔比在整个该反应过程中是在1:1至2:1的范围内。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中反应温度是在40°C-200°C的范围。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中反应温度是在100°C至150°C的范围内。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中该芳香族二胺是2,5-双(氨基甲基)呋喃并且该芳香族二醛是2,5-二甲酰基呋喃。

生产芳香族伯二胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于通过芳香族伯二胺的相应芳香族二醛的还原性胺化生产芳香族伯二胺的方法。

背景技术

[0002] 已知几种方法用于与氨和氢并且在氢化催化剂的存在下相应的二醛的还原性胺化来生产伯胺。

[0003] US 2636051 A(壳牌开发公司(SHELL DEV))1953年4月21日披露了通过以控制的流速将其中甲酰基被至少四个碳原子分开的脂肪族二醛进料到含有氨、氢气和氢化催化剂的反应器中用于在转化脂肪族二醛时来制备长链脂肪族伯二胺的方法,并且提供了使用雷尼镍催化剂和水溶剂,伯胺产物的产率为60%的实例。

[0004] 在几个以后出版的专利,如JP 05-017413 A(光荣工业株式会社(KOEI CHEM CO LTD))1993年1月26日、JP 07-069999(CHEM LINZ AG)1995年3月14日、JP 07-196586 A(KURARY CO LTD)1995年8月1日、JP 10-130210 A(可乐丽株式会社(KURARAY CO LTD))1998年5月19日、JP 10-310559 A(可乐丽株式会社)1998年11月24日、以及美国6696609(可乐丽株式会社)2003年4月3日中,提出了修改的用于制备脂肪族伯二胺(例如1,8-辛二胺、1,9-壬二胺和2-甲基-1,8-辛二胺)的方法,每种方法使用至少一种有机溶剂替换在US 2636051中使用的水溶剂用于更高的二胺产物产率(86.9%至96%)。这些有机溶剂包括:醇溶剂如甲醇或乙醇;芳香族烃如甲苯;以及醚溶剂如四氢呋喃、1,4-二噁烷和甲基叔丁基醚。在这些有机溶剂中,美国6696609(可乐丽株式会社)2003年4月3日提出了优选甲醇或乙醇,并且强调在反应混合物中伯胺的比例应被最小化,以便产生所希望的脂肪族二胺(例如1,9-壬二胺和2-甲基-1,8-辛二胺),具有高于90%的高产率。

[0005] 然而,根据由本发明人进行的后续试验(见比较例1),在上述专利中使用的用于转换脂肪族二醛的一般胺化反应体系对于芳香族二醛的还原性胺化不是有效的或者说不适用的。事实上,使用美国6696609(在上述专利中最新公布的专利申请)的相同实验方案,检测到在用于转化2,5-二甲酰基呋喃(DFF)的反应体系中形成大量沉淀并且没有检测到伯二胺产物。

[0006] 鉴于以上讨论的现有技术的缺点,本发明的目的是提供用于以高产率和经济的成本由相应的芳香族二醛制备芳香族伯二胺的有效方法。

[0007] 出人意料地和出乎意料地,这个目的通过本发明使用通过芳香族伯二胺的对应二醛的还原性胺化制备芳香族伯二胺的新方法实现的,该方法不会减少在反应混合物中胺的存在而是在反应开始时保持最小的胺/二醛比,从而提高产品产率。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了用于生产芳香族伯胺的方法,该方法包括在氢化催化剂和胺的存在下使芳香族二醛与氢和氨或释放氨的化合物反应,其中在该反应开始时该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不小于1:4。

[0010] 根据本发明的方法,通过在反应开始时保持最小的胺/二醛比,可以高收率和经济成本生产芳香族伯二胺。这种效果(是本发明人的新发现)是与抑制反应混合物中伯胺以有利于预期的还原性胺化的现有技术传授内容相反的。此外,本方法可以容易地适用于分批或连续的操作模式,因而适用于广泛的工业应用范围。

[0011] 本申请要求PCT申请号PCT/CN2014/081945的优先权,出于所有目的将所述申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

[0012] 如本文中所使用的术语“胺”指的是通过用有机基团取代氨中的一个或多个氢原子而衍生的有机化合物,并且包括伯胺、仲胺和叔胺。优选地,在本方法的反应开始时所使用的胺是伯胺或仲胺、更优选伯胺。

[0013] 根据本发明中,“伯胺”是具有式 RNH_2 的化合物,“仲胺”是具有式 HNRR' 的化合物,并且“叔胺”是具有式 $\text{NRR}'\text{R}''$ 的化合物,其中 R 、 R' 、 R'' 各自独立地为有机基团。如本文中使用的术语“芳香族伯胺”指的是也为伯胺的芳香族化合物。

[0014] R 、 R' 和 R'' 的非限制实例可以独立地选自由以下各项组成之群组:烷基、环烷基、芳基、杂环基、杂芳基、烷基环烷基、烷基芳基、烷基杂环基、烷基杂芳基、和烷氧基烷基。优选地, R 、 R' 和 R'' 独立地选自由以下各项组成之群组:直链或支链的(C1-C10)烷基、苯基(C1-C3)烷基和杂芳基(C1-C3)烷基,每个任选地用选自下组的取代基取代,该组由以下各项组成:卤素、羟基、烷氧基、氨基、硝基、卤素、环烷基和烷基。

[0015] 在本方法发明的一些实施例中,在反应开始时所使用的胺是伯胺。

[0016] 在本方法的反应开始时所使用的伯胺的具体实例包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、苄胺、环己胺、乙二胺等。优选的伯胺的实例值得注意地包括甲胺、丁胺、戊胺和己胺,其中甲胺和丁胺是进一步优选的。有利的是,发现丁胺通常产生在该反应体系中低温下足够高的蒸气压,从而允许容易回收。

[0017] 值得注意地,从本方法可获得的芳香族二胺也可用作在反应开始时的胺成分。

[0018] 可替代地,在本方法的反应开始时所使用的胺是具有式 HNRR' 的仲胺,其中 R 和 R' 是如上所定义的。

[0019] 作为另一种替代方案中,在本方法的反应开始所使用的胺是具有式 $\text{NRR}'\text{R}''$ 的叔胺,其中 R 、 R' 和 R'' 是如上所定义的。

[0020] 在本方法的反应开始时所使用的例举的仲胺包括二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、二环己基胺、二烯丙基胺、哌啶、吡咯烷、吗啉、N-甲基苄胺、二苄胺等。本发明中所使用的优选的仲胺包括二甲胺、二乙胺、和N-甲基苄胺。

[0021] 在本方法的反应中所使用的例举的叔胺包括三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、二异丙基乙胺、三环己胺、三烯丙基胺、苄基二甲胺、N-甲基吗啉、N-甲基二苄胺等。在本发明中所使用的优选的叔胺包括三甲胺、三乙胺和苄基二甲胺。

[0022] 如在本发明中所使用的术语“芳香族二醛”指的是具有至少一个用两个醛基取代的芳香族环的化合物。如在本文所用的芳香族环可以是烃环或杂环,并且可以选自由以下各项组成之群组:苯、萘、呋喃、噻吩、三联噻吩、吡咯、吡啶、三联吡啶、吡啶氧化物、吡嗪、咪唑、喹啉、嘌呤、喹唑啉、联吡啶、菲咯啉、萘、四氢化萘、联苯、环己基苯、茛满、蒽、菲、芴、和甘菊环,每个任选被至少一种选自下组的取代基取代,该组由以下各项组成: C_1 - C_{24} 烷基、氨基、羟基、羧基、酯、氰基、硝基、卤素和氧。

[0023] 在本发明中所使用的芳香族二醛的特别优选的实例包括具有至少一个被两个醛基取代的呋喃环(如2,5-二甲酰基呋喃(DFP)及其衍生物)的那些。

[0024] 在本发明中所使用的芳香族二醛的其它实例值得注意地包括邻苯二甲醛;间苯二甲醛;对苯二甲醛;1,2-萘二甲醛;1,3-萘二甲醛;1,4-萘二甲醛;1,6-萘二甲醛;1,8-萘二甲醛;2,6-萘二甲醛;1,7-萘二甲醛;2,5-萘二甲醛;1,4-蒽二甲醛;1,6-蒽二甲醛;1,10-蒽二甲醛;2,3-蒽二甲醛;2,7-蒽二甲醛;1,2-蒽二甲醛;1,9-蒽二甲醛;9,10-蒽二甲醛;1,2-菲二甲醛;1,4-菲二甲醛;1,9-菲二甲醛;2,3-菲二甲醛;3,5-菲二甲醛;9,10-菲二甲醛;4,4'-联苯基二甲醛;3,3'-联苯基二甲醛;2,3'-联苯基二甲醛;2,4'-联苯基二甲醛;2,6'-联苯基二甲醛;2,2''-(对三联苯)二甲醛;2,3-(邻三联基)二甲醛;2,6''-(间三联基)二甲醛;1,4''-(邻三联基)二甲醛;4,4''-(对三联苯)二甲醛;3,3''-(对三联苯)二甲醛;2,6-(邻三联基)二甲醛;等。

[0025] 上述芳香族二醛是本领域中已知的并且可以通过例如水解二卤化物、使用甲酰氯或其等效物进行加特曼一氧化碳合成、以及氧化各种芳香族材料而制备。

[0026] 本方法要求的是在胺化反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不小于1:4、优选地不小于1:2、更优选不小于1:1。

[0027] 还优选地,在该胺化反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比是不大于4:1、优选不大于3:1、并且更优选不大于2:1。在该胺化反应开始时,该胺与该芳香族二醛的摩尔比可以然后包括在1:4与4:1之间、更优选包括在1:2与4:1之间(包括限制)。

[0028] 不希望受限于任何特定理论,据信该芳香族二醛反应物首先与胺反应形成二亚胺中间体,该二亚胺中间体然后在氨的存在下氢化以在反应体系中形成二胺产物。

[0029] 在本发明的方法中,可以使用氨或释放氨的化合物或它们的混合物。此类释放氨的化合物的实例包括尿素、尿酸、铵盐和伯酰胺的衍生物,例如对称的和非对称氨基甲酸酯、氨基甲酸酯(carbaminates)、氨基脲和半咪唑(semicarbazole),或铵盐或它们的有机/无机酯。可以优选使用氨本身,其中液态或气态氨能够在本实施例中使用。

[0030] 作为该芳香族二醛与氨的等效物的优选的摩尔比,可以设置在1:2-1:50范围内并且优选在1:5-1:20的范围内的值,这些氨的等效物是由引入的氨和/或该释放氨的化合物或在该方法中所使用的此类化合物的总和形成的。

[0031] 可用于本方法的氢化催化剂可以选自雷尼催化剂如雷尼镍、雷尼钴和雷尼铜。可替代地,所述氢化催化剂可以选自在载体(如硅藻土、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、粘土、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化镧、氧化铈或碳)上包含具有氢化活性的金属(如镍、钴、铂、钯、铑、钇或铜)的负载型催化剂。这些氢化催化剂可以具有任何形状,如粉末、颗粒或丸粒。所使用的氢化催化剂的量可以根据所希望的反应速率变化,并且它令人希望地基于该反应混合物的重量在按重量计0.01%至30%的范围内、更优选地在相同的基础上在按重量计0.1%至10%的范围内。该氢化催化剂可以是呈悬浮液的形式或作为固定床使用。镍氢化催化剂包括按以下商品名可商购:“PRICAT9908”、“PRICAT 9910”、“PRICAT 9920”、“PRICAT 9932”、“PRICAT 9936”、“PRICAT 9939”、“PRICAT 9953”、“PRICAT 20/15D”、“PRICAT NI 52/35”、“PRICAT NI 52/35P”、“PRICAT NI 55/5P”、“PRICAT NI 60/15P”、“PRICAT NI 62/15P”、“PRICAT NI 52/35T”、“PRICAT NI 55/5T”以及“PRICAT NI 60/15T”(可从麻萨诸塞州沃德山(Ward Hill)的庄信万丰催化剂公司(Johnson Matthey

Catalysts)) (其中D=小滴,P=粉末,T=片剂)。氢化催化剂还可以选自:镍催化剂,如Ni/PrO₂-CeO₂催化剂和CuNiO_x催化剂,任选地包含另一种金属例如像Zn或Pd。

[0032] 虽然没有特别的限制,本方法的胺化反应令人希望地在0.1MPa至25MPa的范围内并且优选在0.5MPa至20MPa的范围内的氢分压下进行。任选地,可以在反应过程中添加氢以弥补消耗或使氢连续地通过反应区循环。

[0033] 优选地,本方法的胺化反应在使用溶剂的液相中进行。所使用的溶剂应该在整個胺化反应过程的温度和压力下是液态的,并且基本上对本方法的反应混合物中的反应物和产物是惰性的。这样的溶剂的合适的实例包括:醇溶剂如甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丁醇、异戊醇和正辛醇;芳香族烃溶剂如甲苯;或醚溶剂如甲基叔丁基醚、四氢呋喃和1,4-二噁烷,其中甲醇和乙醇是优选的。

[0034] 这些溶剂可以没有特别限制的任何量使用,但其用量范围令人希望地为在所使用的芳香族二醛的重量的0.5倍至50倍的范围内,并且更优选地在所使用的芳香族二醛的重量的2倍至10倍的范围内。

[0035] 反应温度令人希望地在40°C至200°C优选、更优选在100°C至150°C的范围内。

[0036] 该反应可以分批地或连续地进行。在任一情况下,推荐以下列方式进料该芳香族二醛,以确保胺与该芳香族二醛的摩尔比在整个该反应过程中是不小于1:4,并且优选地在1:4至2:1的范围内、更优选1:1至2:1的范围内。

[0037] 用于实施本方法的胺化反应的合适的反应容器可以选自常规类型的高压釜和常规类型的管式反应器。取决于特定的介质和/或取决于各个反应的具体条件,该反应器可以在大气压下或在0.1-20MPa、优选0.5-10MPa并且更优选1-3MPa的分压下操作。这个压力可通过注入氢和氨和/或通过用另外的、优选惰性气体如氮或氩对该反应器加压和/或通过从释放氨的化合物或它们的混合物原位形成氨和/或通过设定希望的反应温度来产生。

[0038] 在本方法中,不同的反应物的添加顺序没有严格限制。在该反应的一个实施例中,将芳香族二醛或它在溶剂中的溶液与氨一起进料到填充有氢化催化剂、胺、溶剂和氢的反应器中。在替代的实施例中,将氢引入含有芳香族二醛、胺、氨和氢化催化剂在溶剂中的预混物的反应容器。在又一个实施例中,将该芳香族二醛滴加到含有胺、氨、氢和氢化催化剂在溶剂中的预混物的反应容器中。

[0039] 本方法的胺化反应产生对应于所用的二醛的芳香族二胺,例如从DFP得到2,5-双(氨基甲基)呋喃(FDA);从对苯二甲醛得到的对二甲苯二胺;从间苯二甲醛得到的间二甲苯二胺以及从双(5-甲酰基-2-糠基)醚得到的双(5-氨基-2-糠基)醚。

[0040] 在上述芳香族二胺产物中,DFP转换的FDA是特别令人感兴趣的,因为FDA是在多胺、聚酰胺和聚氨酯合成中经常使用的起始原料,而DFP是从生物质来源的资源可广泛可获得的。

[0041] 从该胺化反应获得的芳香族二胺可以通过通常的纯化程序纯化至高达纯度,该纯化程序包括从已分离该氢化催化剂的反应混合物蒸馏掉氨和任何存在的溶剂并且使残余物经受蒸馏或重结晶。

[0042] 实施方式的说明

[0043] 已经总体上描述了本发明,进一步的理解可以通过参考以下实例获得,其中这些实例提供用于说明的唯一目的并且不旨在限制本发明。若通过援引方式并入本申请的任何

专利、专利申请以及公开物的披露内容与本申请的描述相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

[0044] 实例

[0045] 实例1

[0046] 向含有200mg的雷尼钴、2.0mmol的DFF和6.0mmol的正丁基胺的100mL的帕尔(Parr)反应器中引入25mL的乙醇。然后用氮气吹扫该反应器三次,并且在氨气氛(0.2MPa)下搅拌该混合物以使约2g的氨溶解在该醇中。然后将氢气引入该反应器以提供2MPa的氢分压,并且然后使反应在150°C的温度下进行3小时。在反应完成后,使反应器冷却下来,并且释放未反应的氨。通过气相色谱对反应器中的残留液相分析表明得到112mg的FDA,得到基于所使用的DFF 44%的产率。

[0047] 对比实例1

[0048] US 6696609的实例1在本文中在比较例中重现,用相同的实验条件下以抑制在反应体系中的伯胺的产生。

[0049] 向配备有机械搅拌器的100ml的帕尔反应器中装入25ml的甲醇和150mg的雷尼镍。在用氮气冲洗三次后,然后向该高压釜加入2g的氨,同时施加3MPa的氢分压,加热至140°C的温度。此后,通过高压计量泵将通过在25ml的甲醇中溶解620mg (5mmol)的DFF得到的甲醇溶液在1小时内进料到该高压釜中。在进料完成后,将该反应混合物在140°C下再搅拌1小时。观察到大量的炭状沉淀在反应器中形成并且残留溶液的GC-MS分析表明没有形成胺化产物。

[0050] 实例2

[0051] 向含有200mg的雷尼钴、2.0mmol的DFF和6.0mmol的甲胺(呈40wt%水溶液的形式)的100mL帕尔反应器中引入用25ml甲醇。然后用氮气吹扫该反应器三次,并且在氨气氛(0.2MPa)下搅拌该混合物以使约2g的氨溶解在该醇中。然后将氢气引入该反应器以提供2MPa的氢分压,并且然后使反应在115-120°C的温度下进行3小时。在反应完成后,使反应器冷却下来,并且释放未反应的氨。通过气相色谱对反应器中的残留液相分析表明得到97mg的FDA,得到基于所使用的DFF 33%的产率。

[0052] 对比实例3

[0053] 在不存在正丁胺的情况下重复实例1的操作,只获得18mg的FDA,对应于基于所使用的DFF 7%的产率。

[0054] 对比实例4

[0055] 重复实例1的操作,除了将0.4mmol的正丁胺引入雷尼钴和DFF的混合物。得到63mg的FDA,对应于基于所使用的DFF 25%的产率。

[0056] 实例5

[0057] 重复实例1的操作,除了将2.0mmol的正丁胺引入雷尼钴和DFF的混合物。得到96mg的FDA,对应于基于所使用的DFF 38%的产率。

[0058] 实例6

[0059] 向含有120mg的Pricat Ni 52/35、2.0mmol的DFF和6.0mmol的正丁基胺的100mL的帕尔反应器中引入25mL的甲醇。然后用氮气吹扫该反应器三次,并且在0.2MPa的氨气氛下搅拌该混合物以使约2g的氨溶解在该醇中。然后将氢气引入该反应器以提供2MPa的氢分

压,并且然后使反应在115-120℃的温度下进行4小时。在反应完成后,使反应器冷却下来,并且释放未反应的氨。通过气相色谱对反应器中的残留液相的分析表明得到55mg的FDA和44mg的四氢呋喃-2,5-二甲胺(THFDA),基于所使用的DFF的产率分别为22%和17%。

[0060] 实例7

[0061] 向含有120mg的Ni/PrO₂-CeO₂催化剂、2.0mmol的DFF和6.0mmol的正丁基胺的100mL的帕尔反应器中引入25mL的甲醇。然后用氮气吹扫该反应器三次,并且在0.2MPa的氨气氛下搅拌该混合物以使约2g的氨溶解在该醇中。然后将氢气引入该反应器以提供2MPa的氢分压,并且然后使反应在115-120℃的温度下进行4小时。在反应完成后,使反应器冷却下来,并且释放未反应的氨。通过气相色谱对反应器中的残留液相分析表明得到114mg的FDA,得到基于该DFF 45%的产率。

[0062] 实例8

[0063] 向含有120mg的CuNiO_x催化剂、2.0mmol的DFF和6.0mmol的正丁基胺的100mL的帕尔反应器中引入25mL的甲醇。然后用氮气吹扫该反应器三次,并且在0.2MPa的氨气氛下搅拌该混合物以使约2g的氨溶解在该醇中。然后将氢气引入该反应器以提供2MPa的氢分压,并且然后使反应在115-120℃的温度下进行4小时。在反应完成后,使反应器冷却下来,并且释放未反应的氨。通过气相色谱对反应器中的残留液相分析表明得到124mg的FDA,得到基于该DFF 49%的产率。

[0064] 实例9

[0065] 向含有120mg的CuNiO_x催化剂、2.0mmol的DFF和6.0mmol的正丁基胺的100mL的帕尔反应器中引入25mL的甲醇。然后用氮气吹扫该反应器三次,并且在0.2MPa的氨气氛下搅拌该混合物以使约2g的氨溶解在该醇中。然后将氢气引入该反应器以提供2MPa的氢分压,并且然后使反应在80℃的温度下进行15小时。在反应完成后,使反应器冷却下来,并且释放未反应的氨。通过气相色谱对反应器中的残留液相分析表明得到211mg的FDA,得到基于该DFF 84%的产率。