

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C243/28

C07C241/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94117851.X

[45]授权公告日 2000 年 5 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1052717C

[22]申请日 1994.11.11 [24]颁证日 2000.1.1
[21]申请号 94117851.X
[30]优先权
[32]1993.11.11 [33]EP [31]93309014.4
[73]专利权人 壳牌国际研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72]发明人 P·A·弗布鲁格 J·D·瓦尔
[56]参考文献
DE-A-2364059 1973. 4.27
审查员 刘桂明

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新戊酰肼的制备方法

[57]摘要

一种制备新戊酰肼的方法,它包括在惰性溶剂中在催化量的无定形二氧化钛 和水的存在下使新戊醇与肼反应。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种制备新戊酰肼的方法,其特征在于它包括在惰性溶剂中、在催化量无定形二氧化钛和水的存在下使新戊酸和肼反应。

2.一种如权利要求 1 所述的方法,其特征在于通过向新戊酸/肼混合物中加入能因这种加入时形成无定形二氧化钛的化合物来制备无定形二氧化钛。

3.一种如权利要求 2 所述的方法,其特征在于上述的钛化合物为烷氧基钛和苯氧基钛。

4.一种如权利要求 3 所述的方法,其特征在于上述的钛化合物是四异丙氧基钛或四苯氧基钛。

5.一种如权利要求 4 所述的方法,其特征在于上述的钛化合物是四异丙氧基钛。

6.一种如权利要求 2 到 5 中任意一项所述的方法,其特征在于所述钛化合物相对于新戊醇的摩尔百分数在 0.5 — 2 范围内。

7.一种如权利要求 1 所述的方法,其特征在于溶剂选自 2-甲基-1-丁醇、正丁醇和仲丁醇。

8.一种如权利要求 7 所述的方法,其特征在于溶剂是 2-甲基-1-丁醇。

9.一种如权利要求 7 或 8 所述的方法,其特征在于所述的溶剂与甲苯混合使用。

10.一种如权利要求 1 所述的方法,其特征在于肼化合物对新戊酸的摩尔比率在 1.05 — 1.2 之间。

11.一种如权利要求 1 所述的方法,其特征在于反应混合物被加热至它的回流温度。

说明书

新戊酰肼的制备方法

本发明涉及一种通过新戊醇和肼之间的反应以制备新戊酰肼的方法。

英国专利—A—1396615 公开了在催化剂 $M(OR)_nX(4-n)$ (此中 M 表示了钛或锆, R 表示烷基或芳基、X 表示卤素以及 n 为 1—4) 存在下羧酸与氨、肼、取代肼或伯胺、仲胺的缩合反应。但是在此专利文献中既没有提到也没有新戊酸作为羧酸的实施例, 而仅有位阻较小的酸, 即烟酸、异烟酸、异烟酸、苯甲酸和乙酸的实施例。此外, 在以肼作为其中一个反应物的所有实施例中, 在催化剂加入之前要通过共沸作用除去水, 这可能是为了避免催化剂中的烷氧基的水解。

但是现已被证明, 如果将英国专利—A—1396615 中实施的方法用于新戊酸和肼的反应, 即其中在加入催化剂之前将水除去, 所得到的新戊酰肼的产率比在这种加入时让水留在反应混合物中的情况下所得产率低。

为此, 本发明提供一种制备新戊酰肼的方法, 它包括在一种惰性溶剂中, 在水存在下, 在催化量的无定形二氧化钛存在下使新戊酸与肼反应。

无定形二氧化钛最好通过向新戊酸/肼混合物中加入一种能形成无定形二氧化钛的钛化合物而加以制得。这种钛化合物较好的是烷氧基钛或苯氧基钛, 最好的是四异丙氧基钛或四苯氧基钛。在使用四异丙氧基钛时得到特别好的产率, 在英国专利—A—1396615 中没有这种化合物的实施例。

上述钛化合物对新戊酸的摩尔百分数较好地 在 0.5—2 的范围

内。

溶剂可以是任何一种适用的惰性溶剂，包括尤其是 2-甲基-1-丁醇、正丁醇、仲丁醇，在某些情况下与甲苯混合使用。尤以 2-甲基-1-丁醇为好。

胂化合物对新戊酸的摩尔百分数较好的在 1.05—1.2 的范围内。

在操作时较好的是将反应混合物加热至回流温度。

对比试验已以事实表明，如果用结晶二氧化钛代替无定形的二氧化钛作为催化剂，得到很差的结果。

为了说明本发明方法的功效，以下陈述几个实施例。实施例 1—6 描述了按本发明实施的方法，实施例 7 则描述了对比的方法的使用。

实施例 1 至 5。

将新戊酸溶解于溶剂中(溶剂/新戊酸=1.2W/W)并加入水合胂(水合胂/新醇酸=1.2mol/mol)。机械搅拌下加热反应混合物并加入钛化合物。然后继续升高温度，通过迪安-斯达克分子器进行回流。反应过程中，反应混合物的沸点不断升高。当不再分离出水且沸点温度恒定时，就不会再发生的转化，冷却后，滤出催化剂，浓缩滤液。

结果列于表 1。表中的产率数据是初产物的数据，每一个钛化合物下括号中的数据表示相对于新戊酸的摩尔百分数。

表 1

实施例 编号	溶剂	钛化合物	反应时间 (小时)	新戊酸的 转化率	产物 %
1	2-甲基-1-丁醇	Ti(O-iPr) ₄ (1)	2	>99	93
2	2-甲基-1-丁醇	Ti(O-iPr) ₄ (0.5)	3	>99	95
3	仲丁醇	Ti(O-iPr) ₄ (0.5)	6	>99	94
4	仲丁醇	Ti(O-iPr) ₄ (0.5)	7.5++	>99	96
5	2-甲基-1-丁醇	Ti(O-iPr) ₄ (1)	3	>99	92

* 新戊酰肼

* * 2-Me-1-BuOH=2-甲基-1-丁醇; Sec-BuOH=仲丁醇

* * * Ti(OPh)₄=四苯氧基钛,

Ti(O-iPr)₄=四异丙氧基钛

+ 加入足够量的环己烷促使水分离。

++不用迪安-斯达克分水器的条件下回流 4 小时, 补充新鲜的仲丁醇后继续回流 3.5 小时。

实施例 6

(a) 将水合肼(800 mmol)、四异丙氧基钛(33.5mmol)、正丁醇(90ml)和甲苯(50ml)的混合物共沸蒸馏除水(即没有加入新戊酸), 继续回流二小时后, 冷却, 过滤分出无定形二氧化钛沉淀, 真空干燥。

(b) 向新戊醇(200 mmol)、水合肼(215mmol) 在正丁醇(30ml)和甲苯(15ml)中的溶液内加入 3.75mmol) 上面分离到的无定形二氧化钛, 将此混合物共沸蒸馏加以干燥。2 小时内可 100% 转化为新戊酰肼。三小时后, 冷却混合物。并在“Hyflo”助溶剂上过滤沉淀,

闪蒸滤液后留下 100% 纯的新戊酰肼，产率 97%。

实施例 7

将英国专利-A-1396615 的实施例 1 反应条件应用到如下新戊醇和水合肼的反应中。

在加入四异丙氧基钛(9mmol)(即相对于新戊酸而言的 1.9 摩尔百分数)之前通过一迪安-期达克分水器(10ml 下层)共沸蒸馏干燥由新戊酸(480mmol)、水合肼(516mmol)在正丁醇(65ml)和甲苯(35ml)中的溶液。继续回流至达到一个恒定的沸点 114 °C(分出 19ml 水层)。6 小时后，当转化率不能超过 90 摩尔百分数时，对反应混合物进行后处理，得到产物，含 91 摩尔% 新戊酰肼，2.5 摩尔% 二新戊酰肼，以及 5 摩尔% 新戊酸，其余为溶剂。

可以看出，由本发明方法得到的新戊酰肼的产率明显比由现有技术方法得到的产率高。

为了表明使用结晶二氧化钛作为催化剂时的较低产率，在表 2 中我们列出按上述方法对实施例 1 至 5 所进行的实验的结果。

表 2					
实施例 编号	溶剂	催化剂	反应时间 (小时)	新戊酸的 转化率%	含有的 产率%
8	2-甲基-1-丁醇	TiO ₂ (1)	6	88	82
9	2-甲基-1-丁醇	TiO ₂ (1)	8	90	72
10	2-甲基-1-丁醇	TiO ₂ (25)	6.5	80	68

可以相当清楚地看出，使用结晶二氧化钛时，新戊醇的转化率显然低于使用本发明方法时达到的转化率。