



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I767397 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：109138430

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : C07C209/08 (2006.01) C07C211/08 (2006.01)

(71)申請人：中國石油化學工業開發股份有限公司 (中華民國) CHINA PETROCHEMICAL DEVELOPMENT CORPORATION, TAIPEI (TAIWAN) (TW)

高雄市大社區經建路 1 號

(72)發明人：粘純媽 NIEN, CHUN YEN (TW)；柳佑樵 LIU, YU CHIAO (TW)；李俊欽 LEE, CHUN CHIN (TW)；張芷維 CHANG, CHI WEI (TW)

(74)代理人：潘柏均；鄭人文

(56)參考文獻：

TW 487691

US 3450765

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 14 頁

(54)名稱

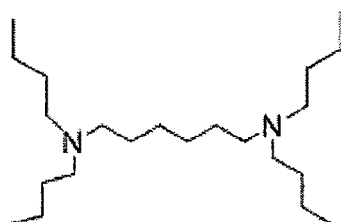
N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法

(57)摘要

一種 N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法，係包括：於選擇性試劑及溶劑之存在下，使該二正丁胺與二鹵代己烷進行取代反應以製得 N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺；其中，該二鹵代己烷係為 1,6-二氟己烷、1,6-二氯己烷、1,6-二溴己烷及 1,6-二碘己烷中之一者，且該選擇性試劑為非親核性有機鹼。

A method for preparing N,N,N',N'-tetrabutyl-1,6-hexanediamine, comprising: making dibutylamine and dihalogenated hexane carry on the substitution reaction at the presence of a selective reagent and a solvent so as to prepare the N,N,N',N'-tetrabutyl-1,6-hexanediamine; wherein, the dihalogenated hexane is one of 1,6-difluorohexane, 1,6-dibromohexane and 1,6-diiodohexane, and the selective reagent is non-nucleophilic organic base.

特徵化學式：



I767397

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】 N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法

【英文發明名稱】 A METHOD FOR PREPARING N,N,N',N'-TETRABUTYL-
1,6-HEXANEDIAMINE

【中文】

一種N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法，係包括：於選擇性試劑及溶劑之存在下，使該二正丁胺與二鹵代己烷進行取代反應以製得N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺；其中，該二鹵代己烷係為1,6-二氟己烷、1,6-二氯己烷、1,6-二溴己烷及1,6-二碘己烷中之一者，且該選擇性試劑為非親核性有機鹼。

【英文】

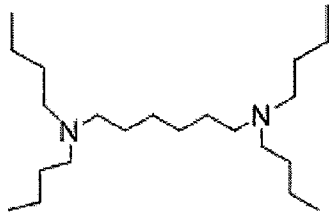
A method for preparing N,N,N',N'-tetrabutyl-1,6-hexanediamine, comprising: making dibutylamine and dihalogenated hexane carry on the substitution reaction at the presence of a selective reagent and a solvent so as to prepare the N,N,N',N'-tetrabutyl-1,6-hexanediamine; wherein, the dihalogenated hexane is one of 1,6-difluorohexane, 1,6-dibromohexane and 1,6-diiodohexane, and the selective reagent is non-nucleophilic organic base.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

本案無圖式。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法

【英文發明名稱】 A METHOD FOR PREPARING N,N,N',N'-TETRABUTYL-
1,6-HEXANEDIAMINE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製備N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的方法，尤係關於一種使二正丁胺與鹵烷化合物反應，以製備N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的方法。

【先前技術】

【0002】 N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺為一種可廣泛應用的脂肪族二胺化合物，係合成生物活性劑及界面活性劑等材料的中間體，所涉領域遍及醫藥及化工產業等，為具價值的化學品。

【0003】 胺類化合物之製備主要有烷基化反應及還原胺化反應，其中，使用醇類化合物、醚類化合物、鹵烷化合物或酯類化合物之烷基化反應屬於取代反應，而使用環氧化合物或烯烴化合物之烷基化反應屬於加成反應。目前的烷基化反應製程容易產生副反應，存在低選擇率及低產率且不易控制反應進行程度之缺點。還原胺化反應係使用胺類化合物與醛酮化合物作為反應物，該還原胺化反應包括胺化反應及氫化反應兩步驟。胺化反應中係以胺類化合物與醛酮化合物產生縮合脫水反應而生成希夫鹼 (Schiff base)，惟該胺化反應之選擇率差，容易

生成副產物；氫化反應係於催化劑之存在下，使希夫鹼經加氫還原反應形成胺類化合物。

【0004】相較之下，由於還原胺化反應需進行兩步驟反應，且需額外使用催化劑參與反應，烷基化反應具有製程簡易及低成本等特點，於工業製備上更易於推廣及應用。針對不同結構之胺類化合物的製程選擇和操作，會因反應物及/或產物結構和性質的差異而有實質上的不同，因此，如何提出一種可獲得高選擇率及產率且易於量化生產之N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺實為目前迫切之需求。

【發明內容】

【0005】為解決上述問題，本發明提供一種N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法，係包括：於包含選擇性試劑、二正丁胺及溶劑之溶液中，加入二鹵代己烷，使該二正丁胺與二鹵代己烷進行取代反應以製得N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺；其中，該二鹵代己烷係為1,6-二氟己烷、1,6-二氯己烷、1,6-二溴己烷及1,6-二碘己烷中之一者，且該選擇性試劑為非親核性有機鹼。

【0006】於一具體實施態樣中，該二鹵代己烷係以滴加方式加入二正丁胺中。

【0007】於一具體實施態樣中，該二正丁胺與選擇性試劑之莫耳比為0.2:1至10:1，較佳為1:1至10:1。

【0008】於一具體實施態樣中，該二正丁胺與二鹵代己烷之莫耳比為2:1至10:1。

【0009】於一具體實施態樣中，該選擇性試劑係選自由三級胺、吡啶 (pyridine) 以及哌啶 (piperidine) 所組成群組之一者。

【0010】於一具體實施態樣中，該選擇性試劑係選自由二異丙基乙胺、經取代之吡啶及經取代之哌啶所組成群組之一者。

【0011】於一具體實施態樣中，該溶劑為極性非質子溶劑。於另一具體實施態樣中，該極性非質子溶劑係選自由乙腈、四氫呋喃以及丙酮所組成群組之一者。

【0012】於一具體實施態樣中，該溶劑與該二鹵代己烷之重量比為1:1至20:1。於另一具體實施態樣中，該溶劑與該二鹵代己烷之重量比為5:1至10:1。

【0013】於一具體實施態樣中，該取代反應係於25°C至80°C之反應溫度反應24至120小時。

【0014】於一具體實施態樣中，係於無氧環境下進行該取代反應。例如在加入該二鹵代己烷之後和進行該取代反應之前，於反應系統中通入氮氣以去除該反應系統中之氧氣。

【0015】於一具體實施態樣中，本發明之製備方法進一步包括純化步驟，亦即復包括在完成該取代反應，得到具有N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之溶液後，自該具有N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之溶液中分離出含N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之粗產物；以及使不溶於水之有機液體及鹼性水溶液自該粗產物中萃取N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0016】於一具體實施態樣中，該有機液體係選自丙酮、乙酸乙酯及正己烷所組成群組之一者。

【0017】 於一具體實施態樣中，該鹼性水溶液之鹼係選自鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及有機鹼所組成群組之一種鹼。

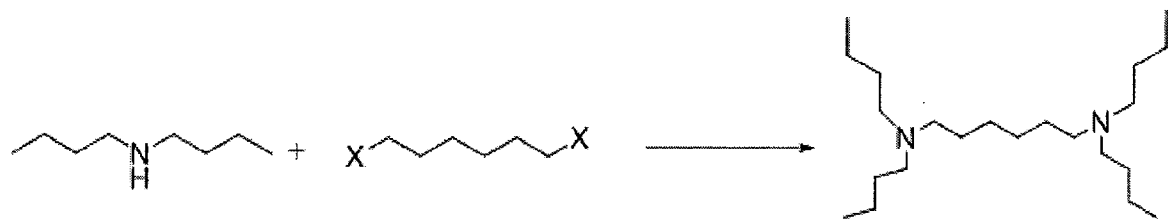
【0018】 本發明之N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法可提供一種選擇率高且工藝簡單之製程，透過選擇性試劑及滴加的鹵烷化合物進行取代反應，以溫和的反應條件即可製得產率達70%以上的N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。由於本發明之製備方法具備高產率及選擇率之優點，不需透過繁瑣反應步驟，亦不需使用催化劑參與反應，降低生產成本，實具有工業應用之價值。

【實施方式】

【0019】 以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之優點及功效。本發明亦可藉由其它不同之實施方式加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明所揭示之精神下賦予不同之修飾與變更。此外，本文所有範圍和值都係包含及可合併的。落在本文中所述的範圍內之任何數值或點，例如任何整數都可以作為最小值或最大值以導出下位範圍等。

【0020】 本發明之N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法係包括：於包含選擇性試劑、二正丁胺及溶劑之溶液中，加入二鹵代己烷，使該二正丁胺與二鹵代己烷進行取代反應以製得N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺，其中，該二鹵代己烷係為1,6-二氟己烷、1,6-二氯己烷、1,6-二溴己烷及1,6-二碘己烷中之一者，且該選擇性試劑為非親核性有機鹼。

【0021】所述二正丁胺之取代反應係於選擇性試劑之存在下，使鹵烷之烴基部分取代二正丁胺之氮原子上所接的氫原子。本發明之化學反應方程式係如下式所示，其中，X表示鹵素。



【0022】於一具體實施態樣中，該二鹵代己烷係以滴加方式加入二正丁胺中；較佳地，上述滴加步驟係於室溫（約25°C至35°C）下進行。

【0023】於一具體實施態樣中，該二正丁胺與選擇性試劑之莫耳比可為0.2:1、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1。較佳地，該二正丁胺與選擇性試劑之莫耳比為1:1至10:1。

【0024】於一具體實施態樣中，該二正丁胺與二鹵代己烷之莫耳比可為2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1。

【0025】於一具體實施態樣中，該選擇性試劑係選自由三級胺、吡啶以及哌啶所組成群組之一者。於另一具體實施態樣中，該選擇性試劑係選自由二異丙基乙胺、經取代之吡啶及經取代之哌啶所組成群組之一者。該催化劑為經取代之吡啶的具體實施態樣中，該催化劑較佳為2、6號位置經取代之吡啶；更佳地，該催化劑可為例如但不限於2,6-二叔丁基吡啶。該催化劑為經取代之哌啶的具體實施態樣中，該催化劑較佳為2、6號位置經取代之哌啶或1、2、6號位置經取代之哌啶；更佳地，該催化劑可為例如但不限於2,2,6,6-四甲基哌啶或1,2,2,6,6,-五甲基哌啶。

【0026】於一具體實施態樣中，該溶劑為極性非質子溶劑。該極性非質子溶劑可為例如但不限於選自由二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷醯三胺、二甲基咪唑啉酮、乙腈、四氫呋喃以及丙酮所組成群組之一者。於本具體實施態樣中，該溶劑係為乙腈、四氫呋喃或丙酮之一者。

【0027】於一具體實施態樣中，該溶劑與該二鹵代己烷之重量比可為1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1、12:1、13:1、14:1、15:1、16:1、17:1、18:1、19:1或20:1。

【0028】於一具體實施態樣中，該取代反應係於攪拌下進行，且其反應溫度可為25°C、30°C、35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C或80°C。更具體地，該取代反應係於250轉/分鐘之轉速的攪拌下進行。於另一具體實施態樣中，該取代反應係於1大氣壓下進行。此外，該取代反應係於25°C至80°C之反應溫度反應24至120小時，例如，24、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115或120小時。

【0029】又，較佳地，該取代反應係於無氧環境下進行。更具體地，係於加入該二鹵代己烷之後和進行該取代反應之前，於反應系統中通入氮氣以去除該反應系統中之氧氣。

【0030】本發明之製備方法進一步包括純化步驟，係在完成該取代反應，得到具有N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之溶液後，以例如減壓蒸餾之方式，自該具有N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之溶液中分離出含N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之粗產物；以及使不溶於水之有機液體及鹼性水溶液自該粗產物中萃取N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺至少一次。

【0031】 於一具體實施態樣中，該有機液體係選自丙酮、乙酸乙酯及正己烷所組成群組之一者。

【0032】 於一具體實施態樣中，該鹼性水溶液之鹼係選自鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及有機鹼所組成群組之一種水溶液；較佳地，該鹼性水溶液之鹼係選自氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣、碳酸鈉及碳酸鉀所組成群組之一種鹼；更佳地，該鹼性水溶液之鹼係為氫氧化鈉。於本具體實施態樣中，該鹼性水溶液係為氫氧化鈉水溶液。更具體地，以該氫氧化鈉水溶液之總重計，氫氧化鈉之含量為10 wt%。

【0033】 本發明之N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法所用反應器可為例如但不限於玻璃反應器，例如，單層玻璃反應器、雙層夾套玻璃反應器或三層夾套玻璃反應器。此外，本發明之N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法可視情況選擇批式製程或連續製程。

【0034】 以下透過實施例及比較例進一步詳細說明本發明之特點與功效，但不因實施例說明限制本發明之範疇。

【0035】 實施例1

【0036】 加入莫耳比為1:1之二正丁胺及二異丙基乙胺和100毫升之乙腈至玻璃反應器中，於該反應器中通入氮氣以去除溶液中的氧氣，之後以250轉/分鐘之轉速攪拌該反應器中的溶液，接著滴加1,6-二溴己烷至該反應器中，使該乙腈與1,6-二溴己烷之重量比為16.6:1，滴加該1,6-二溴己烷之溫度係為30°C，滴加完成後，控制該反應器為30°C之反應溫度及1大氣壓之壓力下進行取代反應，且該取代反應之反應時間為24小時。反應結束後，使反應器中之溶液進行蒸餾以得到一N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之粗產物。使用10 wt%之氫氧化鈉水溶液100毫升及正己烷20毫升萃

取該粗產物，得到選擇率為73%，產率為73%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0037】於本實施例中，採用氣相層析儀（廠商：SHIMADZU，型號：GC-2010）進行檢測及分析。氣相層析條件：管柱為cp-sil 8 cb（長度×內徑×膜厚度=30 m×0.53 mm×1.0 μm），樣品進口溫度為280°C。進行氣相層析時，採用以下程序加熱：初始溫度100°C，持溫2min，以20°C/min之升溫速率升溫至120°C並持溫5 min後，再以20°C/min之升溫速率升溫至200°C，接著以30°C/min升溫至260°C並持溫5 min。

【0038】 實施例2

【0039】製備方法與實施例1相同，惟異動取代反應之反應時間為120小時，得到選擇率96%，產率96%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0040】 實施例3

【0041】製備方法與實施例1相同，惟異動取代反應之反應時間為72小時，反應溫度為70°C，得到選擇率96%，產率96%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0042】 實施例4

【0043】製備方法與實施例1相同，惟異動該二正丁胺及二異丙基乙胺之莫耳比為2:3，乙腈為30毫升，該乙腈與1,6-二溴己烷之重量比為5:1，取代反應之反應時間為120小時，得到選擇率87%，產率為87%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0044】 實施例5

【0045】製備方法與實施例4相同，惟異動該二正丁胺及二異丙基乙胺之莫耳比為2:1，得到選擇率96%，產率96%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0046】實施例6

【0047】製備方法與實施例5相同，惟異動該二異丙基乙胺為2,6-二叔丁基吡啶，得到選擇率93%，產率93%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0048】實施例7

【0049】製備方法與實施例5相同，惟異動該二異丙基乙胺為2,2,6,6-四甲基哌啶，得到選擇率94%，產率94%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0050】實施例8

【0051】製備方法與實施例5相同，惟異動該二異丙基乙胺為1,2,2,6,6-五甲基哌啶，得到選擇率94%，產率94%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0052】比較例1

【0053】製備方法與實施例5相同，惟異動該1,6-二溴己烷為與二正丁胺、二異丙基乙胺和乙腈同時加入至反應器中，得到選擇率89%，產率89%之最終產物N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【0054】綜上所述，本發明之N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法可提供一種選擇率高且工藝簡單之製程，透過選擇性試劑及滴加的鹵烷化合物進行取代反應，以溫和的反應條件即可製得產率達70%以上的N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。由於本發明之製備方法具備高產率及選擇率之優點，不需透過繁

瑣反應步驟，亦不需使用催化劑參與反應，降低生產成本，實具有工業應用之價值。

【0055】 上述實施例僅為例示性說明，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，本發明之權利保護範圍係由本發明所附之申請專利範圍所定義，只要不影響本發明之效果及實施目的，應涵蓋於此公開技術內容中。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺的製備方法，係包括：

於包含選擇性試劑、二正丁胺及溶劑之溶液中，加入二鹵代己烷，使該二正丁胺與二鹵代己烷進行取代反應，製得N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺；

其中，該二鹵代己烷係為1,6-二氟己烷、1,6-二氯己烷、1,6-二溴己烷或1,6-二碘己烷之一者，且該選擇性試劑為非親核性有機鹼。

【請求項2】 如請求項1所述之製備方法，其中，該二鹵代己烷係以滴加方式加入二正丁胺中。

【請求項3】 如請求項1所述之製備方法，其中，該二正丁胺與選擇性試劑之莫耳比為0.2:1至10:1。

【請求項4】 如請求項3所述之製備方法，其中，該二正丁胺與選擇性試劑之莫耳比為1:1至10:1。

【請求項5】 如請求項1所述之製備方法，其中，該二正丁胺與二鹵代己烷之莫耳比為2:1至10:1。

【請求項6】 如請求項1所述之製備方法，其中，該選擇性試劑係選自由三級胺、吡啶以及哌啶所組成群組之一者。

【請求項7】 如請求項6所述之製備方法，其中，該選擇性試劑係選自由二異丙基乙胺、經取代之吡啶及經取代之哌啶所組成群組之一者。

【請求項8】 如請求項1所述之製備方法，其中，該溶劑為極性非質子溶劑。

【請求項9】 如請求項8所述之製備方法，其中，該極性非質子溶劑係選自由乙腈、四氫呋喃以及丙酮所組成群組之一者。

【請求項10】如請求項1所述之製備方法，其中，該溶劑與該二鹵代己烷之重量比為1:1至20:1。

【請求項11】如請求項10所述之製備方法，其中，該溶劑與該二鹵代己烷之重量比為5:1至10:1。

【請求項12】如請求項1所述之製備方法，其中，該取代反應係於25°C至80°C之反應溫度反應24至120小時。

【請求項13】如請求項1所述之製備方法，係於無氧環境下進行該取代反應。

【請求項14】如請求項13所述之製備方法，復包括在加入該二鹵代己烷之後和進行該取代反應之前，於反應系統中通入氮氣以去除該反應系統中之氧氣。

【請求項15】如請求項1所述之製備方法，復包括在完成該取代反應，得到具有N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之溶液後，自該具有N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之溶液中分離出含N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺之粗產物；以及使不溶於水之有機液體及鹼性水溶液自該粗產物中萃取N,N,N',N'-四正丁基-1,6-己二胺。

【請求項16】如請求項15所述之製備方法，其中，該有機液體係選自丙酮、乙酸乙酯及正己烷所組成群組之一者。

【請求項17】如請求項15所述之製備方法，其中，該鹼性水溶液之鹼係選自鹼金屬氫氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽及有機鹼所組成群組之一種鹼。