

申請日期	90 6 29
案 號	90115868
類 別	C07C 253/62, 253/65

A4
C4

593234

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造脂族三腈之方法
	英 文	Process for producing aliphatic tricarbonitriles
二、發明 創作人	姓 名	1. 施麥克 Michael SCHELHAAS 2. 卓提拉 Manfred JAUTELAT
	國 籍	1-2 德國籍
	住、居所	1. 德國柯林城脫葛斯街 3 號 Togotr. 3, 50733 Köln, Germany 2. 德國柏斯城幕勒斯伯街 28 號 Müllersbaum 28, 51399 Burscheid, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區 D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	白羅夫 (Dr. Rolf Braun) 羅勞斯 (Dr. Klaus Reuter)

裝

訂

線

A6
B6

德國(地區)申請專利，申請日期：案號：☒有☐無主張優先權
西元二〇〇〇年七月六日 10032881.4

有關微生物已寄存於： _____，寄存日期： _____，寄存號碼： _____

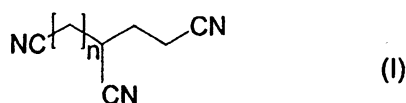
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

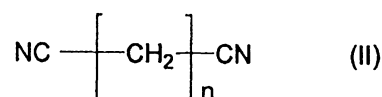
五、發明說明 (3)



其中 n 是 2~11 的整數，

該方法包括：第一步，在強鹼存在下，自相應於通式 II 的

5 脂族 α, ω -二腈形成中間體，



其中 n 是 3~12 的整數，

10 和第二步，加入丙烯腈使該中間體進行反應，形成相應於通式 I 的三腈。

發明詳述

在按照本發明方法的優選實施方案中，在第一步中，
15 在強鹼反應條件下由己二腈製造中間體，然後在第二步中該中間體與丙烯腈進行反應形成 1,3,6-己烷三腈。優選該合成以一槽反應進行。

在本發明的方法中，任選分離出中間體，然後使其與丙烯腈反應形成相應於通式 I 的三腈。

20 所得中間體能夠鑑定為，例如，如由分析數據評定所示，相當於通式 III 的 2-胺基-1-環戊烯-1-腈。

五、發明說明(1)

ROC Patent Appln. No. 90115868

中文說明書修正頁 - 附件(二)

Amended Page of the Chinese Specification - Encl. (II)

(民國 93 年 5 月 18 日送呈)

(Amended & Submitted on May. 18, 2004)

技術領域

本發明涉及以二步合成方法製造脂族三腈的方法，尤其是製造 1,3,6-己烷三腈。所述方法包括：第一步，在強鹼存在下使脂族 α,ω -二腈進行反應形成中間體，第二步，在弱鹼條件下使所得中間體與丙烯腈進行反應。

背景技術

1,3,6-己烷三腈是許多工業應用產品的重要中間體。例如，能夠用作洗滌劑的三羧酸可以通過水解來得到 (DE-A-196 37 428)。三腈的相應氫化產生 1,3,6-三胺基己烷，然後其能夠在另外的步驟中經光氯化作用反應形成 1,3,6-三異氰酸根己烷。該化合物在聚胺甲酸酯 (PU) 化學中用作重要的基本結構單元，例如，製造聚胺甲酸酯黏合劑或聚胺甲酸酯塗料中。

在電化學方法製造己二腈過程中，1,3,6-己烷三腈以副產物形式形成 (JP-A-62270550)。該不希望的副產物必須在多相過程中從蒸餾殘渣中分離出來。現在，這是製取 1,3,6-己烷三腈的唯一工業方法。

SU-A-194 088 敘述了調節電化學合成己二腈，採用己二腈的不飽和中間體作為起始原料，以製造 1,3,6-己烷三腈。但是該中間體不能以工業方法製造。

己二腈環化產生 2-胺基-1-環戊烯-1-腈的反應是已知的 (Journal of the Chemical Society, 1909, 700)。該反應在強鹼性反應條件下進行，即，使用諸如鹼金屬氫

五、發明說明 (2)

化物、鹼基鹼金屬或第三丁醇鹼金屬鹽等鹼。

還已知在元素鈉存在下從 2-胺基-1-環戊烯-1-腈和丙烯腈製造 1,3,6-己烷三腈 (Journal of Applied Chemistry of the USSR, 1972, 2683~2684)。元素鈉的
5 使用和與此相關的在安全方面的危險性的增加，排除了該方法轉化為大規模工業生產的可能性。

現已發現，己二腈與丙烯腈的直接反應的反應選擇性差，因為脫質子中間體能夠引起二聚和多聚合反應 (Tsuruda, T.; O'Driscoll, K.F.; 乙烯基聚合中的結構和
10 機理 (Structure and Mechanism in Vinyl Polymerisation); Marcel Dekker: 紐約, 1969; 第 11 章, 第 345 頁及其下述)。

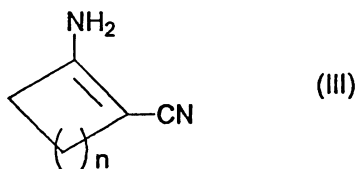
本發明的目的是提供一種自常用的易得的起始產物和可控制的反應條件開始選擇性合成三腈的方法，特別是
15 1,3,6-己烷三腈。

按照本發明通過進行二步反應可以達到上述目的。在第一個反應步驟中，在強鹼條件下由脂族 α,ω -二腈製造一種中間體；然後該中間體選擇性進行氰乙基化，同時用
20 丙烯腈開環。未發現不希望的丙烯腈的副反應。

發明概述

本發明涉及一種製造相應於通式 I 的三腈的方法，

五、發明說明(4)



其中 n 是 1~10 的整數，

本發明方法的第一步在 70~120°C 下進行，優選在 80
5 ~100°C 下進行。

適宜的強鹼包括鹼金屬、其氫化物、鹽基鹼金屬或其
醇鹽如鹼金屬第三丁醇鹽，優選第三丁醇鉀。周期表第一
和第二主族金屬的氧化物和氫氧化物在錯合性溶劑如聚乙
二醇，優選二甘醇二甲醚、乙二醇二甲醚或聚乙二醇二甲
10 醚 M 500 (Aldrich)，或相轉移催化系統，優選熱穩定相
轉移催化劑，更優選 Aliquat 175 或 Aliquat 336 (Cognis) 或
Aliplex 186 BD (Cognis) 中具有足夠的鹼性。

本發明方法所用的強鹼的加入量為 0.5~2 當量，優選
1~1.5 當量，以 α, ω -二腈為基準計。

15 在 α, ω -二腈進行反應形成中間體之後，加入丙烯
腈，以及鹼性比第一步的反應介質鹼性低的反應介質。優
選，在加入丙烯腈之前，加入等莫耳量水。

該合成的第二步在 0~120°C 下進行，優選在 10~70
°C 下進行。

20 如果通式 III 中間體任選分離出，那麼在獨立的第二
步中，其經丙烯腈和加入弱鹼而氰乙基化形成 1,3,6-己烷
三腈（相當於通式 I）。向反應中加入 1~1.5 當量丙烯

五、發明說明 (5)

腓，以相當於通式 III 的分離出的中間體莫耳量為基準計。

適當的弱鹼包括碳酸鉀、碳酸鈉、磷酸鈉、氫氧化鈉或氫氧化鉀或由諸如四級銨鹽、碳鎗、磷鎗和其它鎗化合物或冠醚和穴狀配體等相轉移催化劑控制的系統。優選使用在氫氧化鈉水溶液中的四級銨鹽 (Aliquat 336) 作為相轉移催化劑。

用於本發明方法的適宜反應介質包括惰性有機溶劑如苯、甲苯或石油醚，優選甲苯。

10 按照本發明的方法能夠在惰性氣氛或者在氧存在下進行，壓力為 1~50 bar，優選為大氣壓下。在惰性條件下用鹼處理二腓是有利的。

按照本發明生產三腓的其它加工步驟採用本領域技術人員已知的標準方法進行。

15

實施例

所述選擇性描述所轉化成的產物的比率。實施例 1~4 中，未反應的中間體能夠在其它步驟中進行加工，並再加入反應之中。

20

實施例 1：一槽法合成製造 1,3,6-己烷三腓

將 2.16 g (20 mmol) 己二腓、1.8 g (32 mmol) KOH 粉末和 200 mg (0.59 mmol) 硫酸氫四丁基銨的混合物在 50 ml 甲苯中在氫氣下加熱至 100°C，反應時間 2 hr。在冷

五、發明說明 (6)

卻至室溫 (RT) 之後，將 1.17 g (22 mmol) 丙烯腈加入 10 ml 甲苯中，在 RT 下攪拌所得混合物 2 hr。在加入水之後，分離出有機相並乾燥，蒸餾出溶劑，用氣相色譜檢驗殘渣。

- 5 產物收率：17%
 三聚體選擇性：40%

實施例 2：一槽法合成製造 1,3,6-己烷三腈

- 10 在氫氣下將 5.41 g (50 mmol) 己二腈加入到 5.6 g (50 mmol) 第三丁醇鉀在 50 ml 甲苯中的懸浮體中，將該混合物加熱回流 1 hr。在混合物冷卻至室溫之後，緩慢加入 4 ml (60 mmol) 丙烯腈。隨後將混合物在 RT 下攪拌 1 hr 並用水稀釋。進行相分離，水相用乙酸乙酯萃取，將有機相合併乾燥，蒸餾出溶劑，用氣相色譜檢驗殘渣。

- 15 產物收率：9.3%
 三聚體選擇性：18%

實施例 3：一槽法合成製造 1,3,6-己烷三腈

- 20 在氫氣下將 5.41 g (50 mmol) 己二腈在 65°C 下加入到 5.6 g (50 mmol) 第三丁醇鉀在 50 ml 甲苯中的懸浮液中，將混合物加熱回流 1 hr。在混合物冷卻到室溫之後，加入 0.9 ml (50 mmol) 水，然後緩慢加入 4 ml (60 mmol) 丙烯腈。所得混合物隨後在 RT 下攪拌 1 hr，並用水稀釋。進行相分離，用乙酸乙酯萃取水相，合併有機相

五、發明說明 (7)

並乾燥之，蒸餾出溶劑，用氣相色譜分析殘渣。

產物收率：35%

三聚體選擇性：47%

5 實施例 4：一槽法合成製造 1,3,6-己烷三腈

在氫氣下將 5.41 g (50 mmol) 己二腈在 65°C 下加入到 5.6 g (50 mmol) 第三丁醇鉀在 50 ml 甲苯中的懸浮液中，將混合物加熱回流 1 hr。在混合物冷卻至室溫之後，加入 0.9 ml (50 mmol) 水，然後緩慢加入溶解於 20 ml 甲
10 苯中的 4 ml (60 mmol) 丙烯腈。所得混合物隨後在 RT 下攪拌 1 hr，並用水稀釋。進行相分離，用乙酸乙酯萃取水相，合併有機相並乾燥之，蒸餾出溶劑，用氣相色譜分析殘渣。

產物收率：43%

15 三聚體選擇性：69%

實施例 5：通過分離 2-胺基-1-環戊烯-1-腈

製造 1,3,6-己烷三腈

將 216 mg (2 mmol) 己二腈和 128 mg (3.2 mmol) 氫
20 氧化鈉微片，以 5 ml 聚乙二醇二甲醚 (M500, Aldrich) 作為加溶劑，經 22 小時加熱至 95°C。加入 3 ml 水並用甲苯萃取。

2-胺基-1-環戊烯-1-腈收率：84%

五、發明說明(8)

NMR 光譜分析

^1H -NMR (400 MHz, d^6 -DMSO):

δ (ppm): 1.7-1.8 (m, 2H); 2.3-2.4 (m, 4H); 6.4 (s, br, 2H).

^{13}C -NMR (100 MHz, d^6 -DMSO):

δ (ppm): 22.0; 31.2; 34.2; 68.3; 120.3; 164.4.

在室溫下將 583 mg (11 mmol) 丙烯腈加到 1.08 g (10 mmol) 2-胺基-1-環戊烯-1-腈、2 ml 45% 氫氧化鈉溶液、100 mg Aliquat 336 (Cognis) 和 6 ml 甲苯的混合物中，並在室溫下攪拌 22 小時。將所得混合物用水稀釋，進行相分離，對有機相進行乾燥，蒸餾出溶劑，用氣相色譜分析殘渣。

產物收率：63.2%

10 三聚體選擇性：75%

實施例 6：通過分離 2-胺基-1-環戊烯-1-腈

製造 1,3,6-己烷三腈

在室溫下將 583 mg (11 mmol) 丙烯腈加到 1.08 g (10 mmol) 2-胺基-1-環戊烯-1-腈（得自實施例 5）、2 ml (33.7 mmol) 45% 氫氧化鈉溶液、100 mg Aliquat 336 和 6 ml 甲苯的混合物中，在 50°C 下攪拌 22 小時。所得混合物用水稀釋，進行相分離，對有機相進行乾燥，蒸餾出溶劑，用氣相色譜分析殘渣。

產物收率：66.9%

20 三聚體選擇性：79%

五、發明說明（9）

實施例 7：通過分離 2-胺基-1-環戊烯-1-腈

製造 1,3,6-己烷三腈

將 32 mg (0.3 mmol) 2-胺基-1-環戊烯-1-腈
5 (得自實施例 5)、3 ml (48 mmol) 45% 氫氧化鈉溶液、
0.5 mg (0.0015 mmol) 硫酸氫四丁基銨和 16 mg (0.3
mmol) 丙烯腈在 7 ml 甲苯中的混合物加熱至 50°C，保持
2 小時。冷卻之後，用氣相色譜分析甲苯相。

產物收率：85%

10 三聚體選擇性：90%

雖然上文出自敘述的目的詳述了本發明，但是應當理解，
這些詳述僅僅為了這個目的，本領域技術人員在不偏離本
發明精神和範圍條件下能夠對其進行種種變更，只要在所
述申請專利範圍限定範圍內。

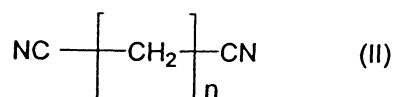
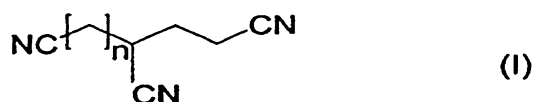
裝

訂

線

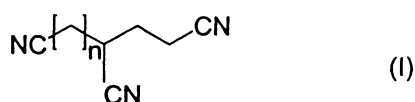
四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製造脂族三腈之方法)

本發明涉及一種製造相應於通式 I 的三腈的方法，其中 n 是 2~11 的整數，該方法包括：第一步，在強鹼存在下，自相應於通式 II 的脂族 α,ω -二腈形成中間體，其中 n 是 3~12 的整數，和第二步，加入丙烯腈使該中間體進行反應，形成相應於通式 I 的三腈。

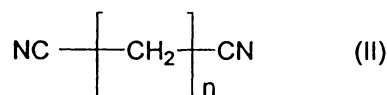


英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR PRODUCING ALIPHATIC TRICARBONITRILES)

The present invention relates to a process for producing tricarbonitriles corresponding to formula I



wherein n is an integer from 2 to 11
 by forming an intermediate in the presence of a strong base in a first stage
 from an aliphatic α,ω -dinitrile corresponding to formula II



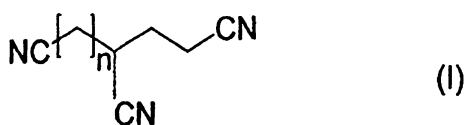
wherein n is an integer from 3 to 12,
 and reacting the intermediate in a second stage to form a trinitrile
 corresponding to formula I by the addition of acrylonitrile.

六、申請專利範圍

專利申請案第 90115868 號
 ROC Patent Appln. No.90115868
 修正後無劃線之申請專利範圍中文本 - 附件(二)
Amended Claims in Chinese - Encl. (II)
 (民國 92 年 12 月 18 日送呈)
 (Submitted on December 18, 2003)

5

1. 一種製造相應於通式 I 的三腈的方法，

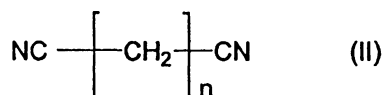


10

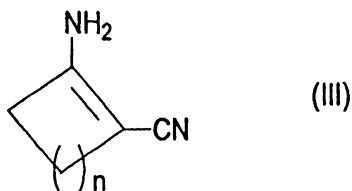
其中 n 是 2~6 的整數，

該方法包括：第一步，在強鹼存在下，自相應於通式 II 的脂族 α, ω -二腈形成相應於通式 III 之中間體，

15



其中 n 是 3~7 的整數，



20

其中 n 是 1~5 的整數，

六、申請專利範圍

和第二步，加入丙烯腈使該中間體進行反應，形成相應於通式 I 的三腈。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述脂族 α,ω -二腈包括己二腈。
- 5 3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述合成以一槽法反應進行。
4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，強鹼加入量為 0.5~2 當量，以 α,ω -二腈為基準計。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，強鹼加入量
10 為 1~1.5 當量，以 α,ω -二腈為基準計。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，第一步反應在 70~120°C 下進行。
7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，第二步反應在 0~120°C 下進行。

裝

訂

線