



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102272091 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 200980153991. 4

C07C 211/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 06

C07C 255/46 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08168819. 4 2008. 11. 11 EP

(56) 对比文件

CN 1046522 A, 1990. 10. 31, 第 16 页最后一段、第 17 页第 1-2 行.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 07

TW 491870 B, 2002. 06. 21, 说明书第 5 页第 25 行, 第 6 页第 1、8-9 行.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2009/064751 2009. 11. 06

CN 1856459 A, 2006. 11. 01, 全文.

CN 101260047 A, 2008. 09. 10, 全文.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/054988 EN 2010. 05. 20

GB 649680 A, 1951. 01. 31, 全文.

US 5373068 A, 1994. 10. 13, 全文.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

李俊辉. 环己酮下游产品的开发及应用.《化学工业与工程技术》. 2001, 第 22 卷 (第 5 期), 第 22-25 页.

(72) 发明人 K·达门 M·恩斯特 M·林巴赫

J·P·梅尔德 B·罗斯勒-菲戈尔

J·H·特莱斯

审查员 吴俊威

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 209/16 (2006. 01)

C07C 209/26 (2006. 01)

C07C 209/48 (2006. 01)

C07C 253/30 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书19页

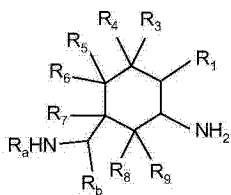
(54) 发明名称

制备环状二胺的方法

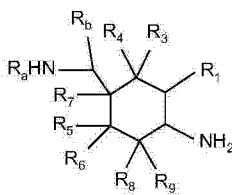
(57) 摘要

本发明涉及一种制备环状二胺的方法, 包括使至少一种环烯与含有一氧化二氮的气体混合物 (G) 反应得到至少一种环酮, 并随后将至少一种环酮转化成环状二胺。本发明还涉及如此获得的具有伯胺和仲胺官能团的环状二胺用于制备聚酰胺和聚氨酯的用途。

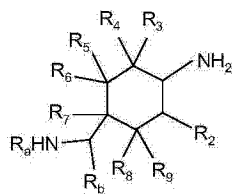
1. 一种制备选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 的二胺中的至少一种环状二胺的方法：



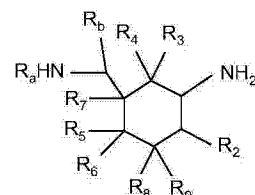
(Ia)



(Ib)



(Ic)



(Id)

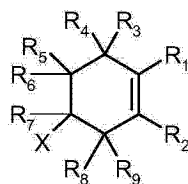
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_b 基团各自独立地选自 H 和 C1-C3 烷基；

R_a 基团是 H；和

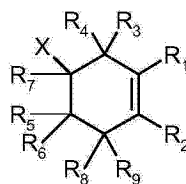
其中 R_1 或 R_2 是 H，或者 R_1 和 R_2 各自是 H；

所述方法包括至少步骤 (I) 至 (II)：

(I) 使选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物中的至少一种化合物



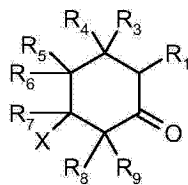
(IIa)



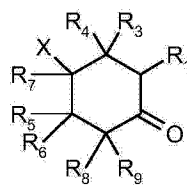
(IIb)

其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONHR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的基团，其中 R_b 是选自 H 和 C1-C3 烷基，和其中 R_c 独立地选自 H 和 C1-C3 烷基；

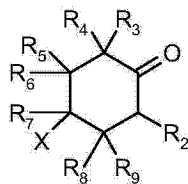
与包含至少 20 体积%一氧化二氮的气体混合物 (G) 反应，获得选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物中的至少一种化合物：



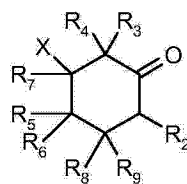
(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)



(IIId)

其中步骤 (I) 是在 170-290°C 范围内的温度和 30-55 巴范围内的压力下进行，

(II) 将在步骤 (I) 中获得的至少一种化合物通过还原胺化转化成选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物的至少一种化合物，

其中转化步骤(II)包括至少步骤(a)和(b)：

(a) 使选自式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)化合物中的至少一种化合物与氨在 20-100℃范围内的温度和 10-250 巴范围内的压力下接触,和

(b) 将在步骤(a)中获得的至少一种化合物在 50-150℃范围内的温度和 10-250 巴范围内的压力下氢化,

其中步骤(b)中的氢化是用阮内钴催化剂进行的。

2. 权利要求 1 的方法,其中在步骤(I)中的反应是在 200-265℃范围内的温度下进行。

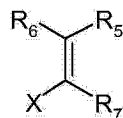
3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中 X 选自 -CN、-CHO、-CO₂R_c、-C(=O)R_b、-CONHR_c 和 -CH₂OH, 其中 R_b 是选自 H 和 C1-C3 烷基, 和其中 R_c 独立地选自 H 和甲基。

4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中至少包含一氧化二氮的气体混合物(G)是工业方法的废气。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述阮内钴催化剂已经用铬、镍、铁和 / 或钴掺杂。

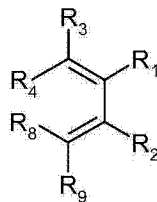
6. 权利要求 1 的方法,其中在步骤(I)中使用的并选自式(IIa)和(IIb)化合物中的至少一种化合物是通过包含至少步骤(i)的方法提供的：

(i) 使式 (ia) 的化合物



(ia)

与式 (ib) 的化合物反应：



(ib)

其中在步骤(i)中的反应是在溶剂中进行或直接通过加热各组分进行,和其中所述反应在不使用催化剂的情况下或在路易斯酸催化剂的存在下在 80-160℃范围内的温度下和在大气压或自生压力下进行。

7. 权利要求 6 的方法,其中在步骤(i)中的反应是在至少包含式(ia)化合物、式(ib)化合物和甲苯的混合物中进行。

8. 权利要求 6 的方法,其中用于提供在步骤(I)中使用的化合物的方法还包括至少步骤(ii)：

(ii) 将从(i)中的反应获得的混合物蒸馏。

制备环状二胺的方法

[0001] 本发明涉及一种制备至少一种环状二胺的方法,包括使至少一种环烯与含有一氧化二氮的气体混合物 (G) 反应得到至少一种环酮,并随后将至少一种环酮转化成环状二胺。本发明另外涉及如此获得的具有伯胺和 / 或仲胺官能团的环状二胺用于制备聚酰胺和聚氨酯的用途。

[0002] 制备环状二胺的方法原则上是在现有技术中已知的。例如,FR1 537 011 公开了一种制备环状二胺的方法,其中使从双环内酰胺获得的氨基腈进行催化氢化。也描述了所述胺用于制备聚酰胺和聚氨酯的用途。

[0003] DE 42 10 311 涉及一种从对称的醛连氮和酮连氮制备环状二胺的方法,其中用氢气氢化吡嗪的裂解,所述氢化是在氨和特定催化剂的存在下进行的,所述催化剂是例如阮内镍或钴催化剂。DE 42 10 311 描述了例如以此方式制备异佛尔酮二胺和 3- 甲基氨基环己胺。

[0004] EP 0 394 058 A1 也描述了一种制备环状二胺的方法,所述环状二胺用于制备聚酰胺和环氧树脂。这通过芳族二胺的催化氢化提供了二胺。

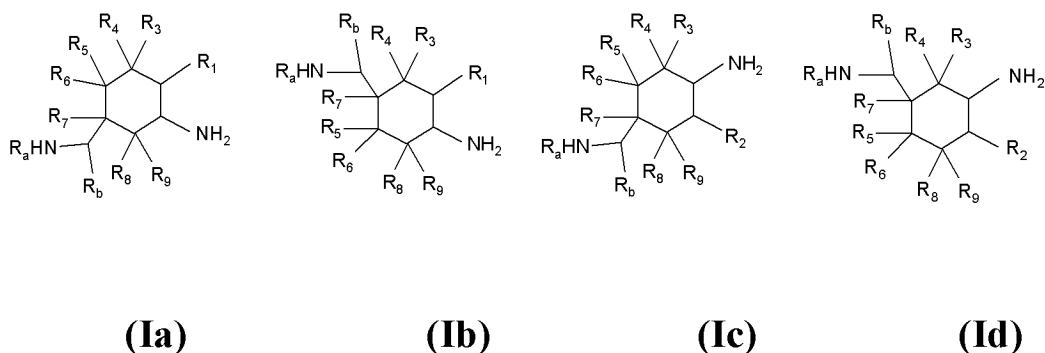
[0005] 已经知道环状二胺、尤其包括工业异佛尔酮二胺 (IPDA) 可以用于制备选自以下的加聚树脂:环氧树脂,聚氨酯树脂和聚脲树脂。例如可以参见,DE-A 31 37 898、英国专利 1 515 473 和 EP 0 564 818。

[0006] 在现有技术中描述的制备所述环状二胺的合成方法是不方便而且昂贵的。

[0007] 基于所述现有技术,本发明的目的是提供另一种制备环状二胺的方法,此方法是简单和便宜的。

[0008] 此目的根据本发明通过一种制备选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 的二胺中的至少一种环状二胺的方法实现:

[0009]



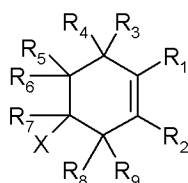
[0010] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 、 R_b 基团各自独立地选自 H 和烷基;和

[0011] 其中 R_1 或 R_2 是 H, 或者 R_1 和 R_2 各自是 H,

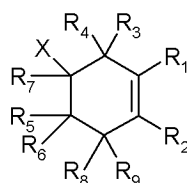
[0012] 所述方法包括至少步骤 (I) 至 (II):

[0013] (I) 使选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物中的至少一种化合物

[0014]



(IIa)

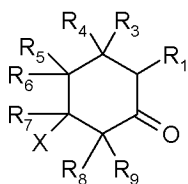


(IIb)

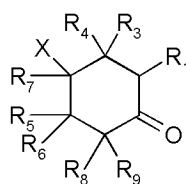
[0015] 其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的基团, 其中 R_b 是选自 H 和烷基, 其中 R_c 独立地选自 H 和烷基;

[0016] 与包含一氧化二氮的气体混合物 (G) 反应, 获得选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物的至少一种化合物:

[0017]

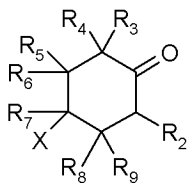


(IIIa)

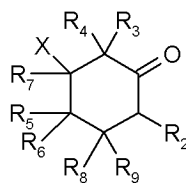


(IIIb)

[0018]



(IIIc)



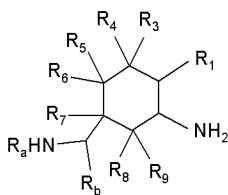
(IIId)

[0019] (II) 将在步骤 (I) 中获得的至少一种化合物转化成选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物中的至少一种化合物。

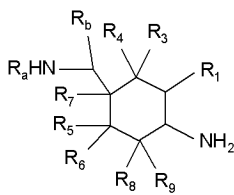
[0020] 在本发明中, “烷基” 表示直链、支化或环状的 C1-C20 基团, 其任选地被官能团取代。优选, “烷基” 表示直链、支化或环状的 C1-C9 基团, 进一步优选直链、支化或环状的 C1-C5 基团, 更优选直链或支化的 C1-C3 基团, 其任选地被官能团取代。在烷基被官能团取代的情况下, 所述官能团优选是芳族基团。芳族基团的例子是取代或未取代的芳基, 例如苄基, 以及取代或未取代的杂芳基, 被烷基取代的芳基或被烷基取代的杂芳基。更优选, “烷基” 在本发明中表示甲基、乙基、丙基或异丙基, 最优选甲基。

[0021] 因此, 本发明也描述了一种制备选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 的二胺中的至少一种环状二胺的方法:

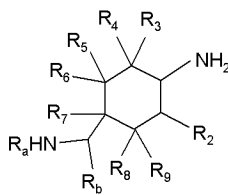
[0022]



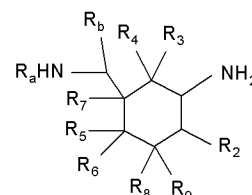
(Ia)



(Ib)



(Ic)



(Id)

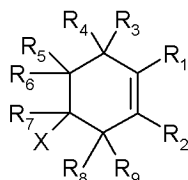
[0023] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 、 R_b 基团各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基和异丙基；和

[0024] 其中 R_1 或 R_2 是 H，或者 R_1 和 R_2 各自是 H；

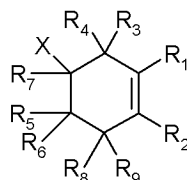
[0025] 所述方法包括至少步骤 (I) 至 (II)：

[0026] (I) 使选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物

[0027]



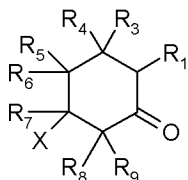
(IIa)



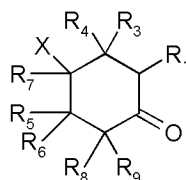
(IIb)

[0028] 与包含一氧化二氮的气体混合物 (G) 反应，获得选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物的至少一种化合物：

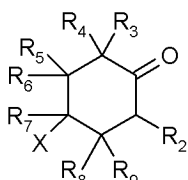
[0029]



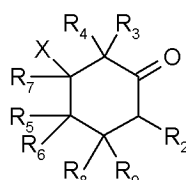
(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)



(IIId)

[0030] (II) 将在步骤 (I) 中获得的至少一种化合物转化成选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物的至少一种化合物。

[0031] 本发明也描述了一种可通过本发明方法获得的二胺混合物，其包含选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物的至少一种化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 、 R_b 基团各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基和异丙基；其中 R_1 或 R_2 是 H，或者 R_1 和 R_2 各自是 H。本发明优选描述一种可通过本发明方法获得的二胺混合物，其包含选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物的至少两种化合物，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 、 R_b 基团各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基和异丙基；其中 R_1 或 R_2 是 H，或者 R_1 和 R_2 各自是 H。

[0032] 根据本发明，X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的基团，其中 R_b 如上定义是选自 H 和烷基，其中 R_c 独立地选自 H 和烷基，其中当 X 是 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{CONR}_c$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 时， R_b 优选是 H。

[0033] 因此,本发明也涉及一种上述方法,其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的基团,其中 R_b 如上定义是选自 H 和烷基,其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基,其中当 X 是 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 时, R_b 优选是 H。

[0034] X 优选是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的基团,其中 R_b 是选自 H 和烷基,和其中 R_c 独立地选自 H 和甲基。

[0035] 术语“选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物”在本发明中表示式 (IIa) 的一种化合物或式 (IIb) 的一种化合物或这两种化合物的混合物与一氧化二氮反应。

[0036] 在本发明中使用的“式 (IIa) 的化合物”包括具有式 (IIa) 的立体异构体的混合物,例如顺式/反式异构体。也可以是仅仅一种立体异构体。相应地,在本发明中使用的“式 (IIb) 的化合物”包括具有式 (IIb) 的立体异构体的混合物,例如顺式/反式异构体。也可以是仅仅一种立体异构体。

[0037] 在这方面,“获得选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物的至少一种化合物”表示在步骤 (I) 中的反应形成仅仅一种所述化合物,即例如式 (IIIa) 的化合物,或式 (IIIb) 的化合物,或式 (IIIc) 的化合物,或式 (IIId) 的化合物,或含有这些化合物之一的混合物,或含有两种或三种或四种这些化合物的混合物,即例如含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIIb) 化合物的混合物,或含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIIc) 化合物的混合物,或含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物,或含有式 (IIIb) 化合物和式 (IIIc) 化合物的混合物,或含有式 (IIIb) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物,或含有式 (IIIc) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物,或含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIIb) 化合物和式 (IIIc) 化合物的混合物,或含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIIb) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物,或含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIIc) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物,或含有式 (IIIb) 化合物和式 (IIIc) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物,或含有式 (IIIa) 化合物和式 (IIIb) 化合物和式 (IIId) 化合物的混合物。

[0038] 在获得含有三种或四种选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 的化合物的混合物的情况下, R_1 和 R_2 必须同时是 H。

[0039] 如果例如式 (IIa) 的化合物要与一氧化二氮反应,则获得至少一种选自式 (IIIa) 和 (IIIc) 的化合物。在获得式 (IIIa) 和 (IIIc) 的化合物或含有式 (IIIa) 和 (IIIc) 化合物的混合物的情况下, R_1 和 R_2 各自是 H。当 R_1 是烷基且 R_2 是 H 时,式 (IIa) 化合物的反应提供了式 (IIIa) 的化合物。当 R_1 是 H 且 R_2 是烷基时,在步骤 (I) 中的反应提供式 (IIIc) 的化合物。

[0040] 当例如式 (IIb) 的化合物与一氧化二氮在步骤 (I) 中反应时,获得至少一种选自式 (IIIb) 和 (IIId) 的化合物。在获得式 (IIIb) 和 (IIId) 的化合物或含有式 (IIIb) 和 (IIId) 化合物的混合物的情况下, R_1 和 R_2 各自是 H。当 R_1 是烷基且 R_2 是 H 时,步骤 (I) 中的反应提供了式 (IIIb) 的化合物。当 R_1 是 H 且 R_2 是烷基时,在步骤 (I) 中式 (IIb) 化合物的反应提供式 (IIId) 的化合物。

[0041] 在本发明中使用的“获得式的化合物”包括获得“含有所述式化合物的混合物”,在这种情况下,所述混合物可以进一步含有反应副产物和/或溶剂和/或其它助剂和/或其它试剂。因此,术语“获得含有所述式化合物的混合物”表示这些混合物可以含有反应副产物和/或溶剂和/或其它助剂和/或其它试剂。反应副产物和/或溶剂和/或其它助剂

和 / 或其它试剂在合适时在下述步骤 (II) 之前按照合适的方式除去。

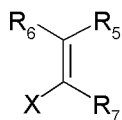
[0042] 在本发明中使用的术语“式 (IIIa) 的化合物”包括具有式 (IIIa) 的立体异构体的混合物, 例如顺式 / 反式异构体。也可以是仅仅一种立体异构体。这同样适用于“式 (IIIb) 的化合物”、“式 (IIIc) 的化合物”和“式 (IIId) 的化合物”。

[0043] 式 (IIa) 的化合物或式 (IIb) 的化合物或这两种化合物的混合物是否与一氧化二氮在步骤 (I) 中反应取决于例如如何提供在步骤 (I) 中使用的并选自式 (IIa) 和式 (IIb) 化合物中的至少一种化合物。根据本发明, 这可以按照本领域技术人员已知的任何方式进行。优选通过包含迪尔斯 - 阿尔德反应的方法制备所述至少一种化合物。根据取代方式和反应条件, 此方法提供了式 (IIa) 的化合物或式 (IIb) 的化合物或者式 (IIa) 化合物和式 (IIb) 化合物的混合物。

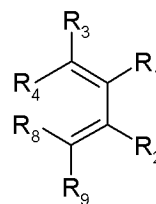
[0044] 迪尔斯 - 阿尔德反应通常理解为表示这样的反应: 其中在二亲烯体中的双键或三键按照 1,4 机理与共轭二烯反应。迪尔斯 - 阿尔德反应例如参见 V. P. Krivonogov, G. A. Tolstikov, D. N. Lazareva, V. A. Davydova, F. S. Zarudii, I. Krivonogova, Y. I. Murinov, Yu. Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.) 2001, 35, 26-29; Khim. Farm. Zh. 2001, 35, 2528, M. B. Korzenski, J. W. Kolis, Tetrahedron Lett. 1997, 38, 5611-5614; J. Beger, F. Meier, J. Prakt. Chem. 1980, 322, 69-80; T. R. Kelly, S. K. Maity, P. Meghani, N. S. Chandrakumar, Tetrahedron Lett. 1989, 30, 1357-1360; 专利; I. G. Farbenind.; US 2262002; 1939; 专利; I. G. Farbenind.; DE 710131; 1938; S. Petrow, Zh. Obshch. Khim. 1947, 17, 2231; Chem. Abstr. 1948, 4957; R. Doucet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1954, 610-612; Patent; Wingfoot Corp.; US2217632; 1939; Ziegler 等, Justus Liebigs Ann. Chem. 1954, 589, 91-106; P. Pistor, Justus Liebigs Ann. Chem. 1949, 562, 239-244; J. Beger, F. Meier, J. Prakt. Chem. 1980, 322, 69-80; 以及 D. Janz, J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 5389-5390。

[0045] 在本发明中, 迪尔斯 - 阿尔德反应理解为表示式 (ia) 化合物与式 (ib) 化合物的反应。

[0046]



(ia)

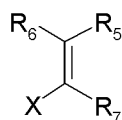


(ib)

[0047] 因此, 本发明涉及这样的方法, 其中在步骤 (I) 中使用的并选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物是通过包含至少步骤 (i) 的方法提供的:

[0048] (i) 使式 (ia) 的化合物

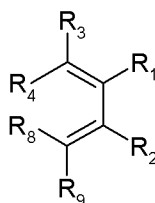
[0049]



(ia)

[0050] 与式 (ib) 的化合物反应：

[0051]



(ib)。

[0052] 如上所述, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 基团各自独立地选自 H 和烷基, 其中 R_1 或 R_2 是 H, 或者 R_1 和 R_2 各自是 H, 和其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 其中当 X 是 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 或 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 时, R_b 优选是 H。

[0053] 在特别优选的实施方案中, X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 优选其中 R_b 和 R_c 各自是 H, 和其中 R_5 和 R_6 各自是 H, R_7 是甲基; 或其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 其中优选 R_b 和 R_c 各自是 H, 和其中 R_5 是甲基, R_6 和 R_7 各自是 H; 或其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 和优选其中 R_b 和 R_c 各自是 H, 和其中 R_6 是甲基, R_5 和 R_7 各自是 H; 或其中 X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 优选其中 R_b 和 R_c 各自是 H, 和其中 R_5 、 R_6 和 R_7 各自是 H。

[0054] 更优选, 所用的式 (ib) 化合物是选自甲基丙烯腈、丙烯腈、丙烯醛、甲基丙烯醛、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆醛、巴豆腈、巴豆酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和巴豆酸甲酯的化合物。非常特别优选使用丙烯腈或甲基丙烯腈。

[0055] 在本发明中, 所用的式 (ib) 化合物尤其是这样的化合物, 其中 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H, R_1 是甲基; 或者 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H 和 R_2 是甲基; 或者 R_1 、 R_2 、 R_8 和 R_9 各自是 H, R_3 和 R_4 各自是甲基。

[0056] 在特别优选的实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H。

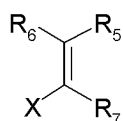
[0057] 在本发明的一个优选实施方案中, 选自式 (IIa) 和 (IIb) 的至少一种化合物是通过式 (ia) 的化合物与式 (ib) 的化合物反应提供的, 其中在式 (ia) 的化合物中, X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 是各自独立地选自 H 和烷基, 和其中 R_5 、 R_6 和 R_7 各自是 H; 在式 (ib) 的化合物中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H。进一步优选, 选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物是通过式 (ia) 的化合物与式 (ib) 的化合物反应提供的, 其中在式 (ia) 的化合物中, X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 、 R_c 、 R_5 、 R_6 和 R_7 各自是 H; 在式 (ib) 的化合物中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H。更优选, 选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物是通过式

(ia) 的化合物与式 (ib) 的化合物反应提供的, 其中在式 (ia) 的化合物中, X 是 $-\text{CN}$, R_5 、 R_6 和 R_7 各自是 H; 在式 (ib) 的化合物中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H。

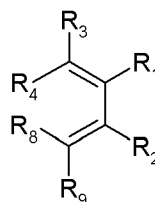
[0058] 因此, 本发明描述了一种上述方法, 其中在步骤 (I) 中使用的并选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物是通过包括至少步骤 (i) 的方法提供的:

[0059] (i) 使式 (ia) 的化合物与式 (ib) 的化合物反应, 其中在式 (ia) 的化合物中, X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 和其中 R_5 、 R_6 和 R_7 各自是 H; 在式 (ib) 的化合物中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_8 和 R_9 各自是 H。

[0060]



(ia)



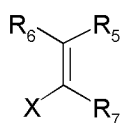
(ib).

[0061] 在本发明的另一个实施方案中, 至少一种选自式 (IIa) 和 (IIb) 的化合物是通过式 (ia) 的化合物与式 (ib) 的化合物反应提供的, 其中在式 (ia) 的化合物中, R_5 和 R_6 各自是 H, R_7 是甲基, X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, 优选其中 R_b 和 R_c 各自是 H, 尤其是其中 X 是 $-\text{CN}$; 在式 (ib) 的化合物中, R_1 、 R_2 、 R_8 、 R_5 和 R_9 各自是 H, R_3 、 R_5 和 R_7 各自是甲基。

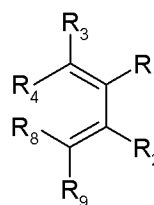
[0062] 本发明因此描述了一种上述方法, 其中在步骤 (I) 中使用的并选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物是通过包括至少步骤 (i) 的方法提供的:

[0063] (i) 使式 (ia) 的化合物与式 (ib) 的化合物反应, 其中在式 (ia) 的化合物中, X 是选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_b$ 、 $-\text{CONR}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中 R_b 和 R_c 各自独立地选自 H 和烷基, R_5 和 R_6 各自是 H, R_7 是甲基; 在式 (ib) 的化合物中, R_1 、 R_2 、 R_8 和 R_9 各自是 H, R_3 和 R_4 各自是甲基。

[0064]



(ia)



(ib)

[0065] 阶段 (i) 的反应一般通过本领域技术人员从现有技术已知的用于此反应的所有工艺方法进行。这可以例如在不使用催化剂的情况下或在路易斯酸的存在下进行。

[0066] 优选在 20–200°C 范围内的温度下以热方式进行反应, 进一步优选 60–180°C, 再优选 80–160°C, 更优选 110–140°C。通常, 此反应是在大气压或在反应体系的自生压力下进行, 例如在 1–10 巴的压力下, 优选 1–5 巴。

[0067] 本发明因此还涉及一种上述方法, 其中在步骤 (i) 中的反应是在 20–200°C 范围内的温度下进行。

[0068] 在步骤 (i) 中的反应一般在溶剂中进行, 但是也可以通过加热各组分直接进行。

合适的溶剂尤其是脂族烃、脂环族烃、芳烃和烷基取代的芳烃。在脂族烃中,特别优选支化和未支化的具有 6-12 个碳原子、尤其 6-10 个碳原子的烃,即己烷、庚烷、辛烷和癸烷,以及这些烃的混合物。在脂环族烃中,应当特别强调环己烷和萘烯烃。在芳族化合物和被烷基取代的芳族化合物中,苯和甲基化苯是特别合适的,例如甲苯、二甲苯、三甲基苯、四甲基苯以及这些甲基化苯的混合物;代替甲基或除了甲基之外,苯环也可以具有其它低级烷基,例如乙基、正丙基和异丙基。特别优选使用甲苯作为溶剂。

[0069] 因此,本发明还涉及一种上述方法,其中在步骤 (i) 中的反应是在至少包含式 (ia) 化合物、式 (ib) 化合物和甲苯的混合物中进行。

[0070] 除了所述溶剂之外,用于反应的混合物还可以含有其它助剂,例如路易斯酸,例如三氟化硼。

[0071] 如上所述,在 (i) 中的反应提供了至少一种式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 的化合物。如上所述,此方案也包括获得含有式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 化合物的混合物。当除了所述至少一种化合物外,所述混合物还包含其它组分,例如未转化的化合物 (ia) 和 / 或 (ib)、和 / 或副产物和 / 或溶剂和 / 或其它助剂和 / 或其它试剂时,所述其它组分可以任选地在步骤 (I) 之前按照合适的方式除去。可以除去仅仅一部分所述其它组分,或除去基本上所有其它组分。例如,可以除去若存在的未转化的化合物 (ia) 和 / 或 (ib),并再次用于步骤 (i) 中。同样可以从选自式 (Ia) 和 (Ib) 化合物中的至少一种化合物除去若存在的溶剂,并且至少一部分被除去的溶剂可以任选地再次用于步骤 (i) 中。

[0072] 任选地,未转化的化合物 (ia) 和 (ib) 可以与溶剂一起除去,并一起任选地在其它处理步骤之后循环到步骤 (i) 中。

[0073] 为了从所述至少一种化合物除去其它组分,即从 (IIa) 和 / (IIb) 化合物除去其它组分,一般可以使用本领域技术人员已知的用于此目的的所有方法,例如至少一次蒸馏、至少一次升华或至少一次结晶。

[0074] 优选将在步骤 (i) 中获得的混合物在步骤 (I) 之前蒸馏。所述蒸馏是按照本领域技术人员已知的方式进行。

[0075] 本发明因此还提供一种上述方法,其中在步骤 (I) 中使用的并选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物是通过上述方法提供的,其还包括至少步骤 (ii):

[0076] (ii) 将从 (i) 中的反应获得的混合物蒸馏。

[0077] 选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的并且任选地通过包含至少一个步骤 (i) 的方法提供的至少一种化合物与一氧化二氮在阶段 (I) 中的反应一般可以通过能获得选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物的至少一种化合物的所有工艺方法进行。

[0078] 对于在步骤 (I) 中的反应,可以使用至少一种合适的溶剂或稀释剂。一般而言,溶剂或稀释剂的添加在步骤 (I) 的反应中是非必要的,但是优选使用至少一种溶剂或稀释剂。这些溶剂和稀释剂的例子包括环烷烃,例如环十二烷或环癸烷,或饱和的脂族烃或芳族烃、任选被烷基取代的烃,基本上所有常规的溶剂和 / 或稀释剂是合适的,前提是它们不具有碳-碳双键也不具有醛基。优选环庚烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷或苯;或烷基苯,例如甲苯、二甲苯、乙苯;或醚,例如甲基叔丁基醚、四氢呋喃、乙醚;或酯,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、苯甲酸甲酯;或腈,例如乙腈、苯甲腈;或醇,例如丁醇、2-乙基己醇、乙醇;或酚,例如苯酚、甲酚;或胺,例如苯胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺,或两种或更多种上述化合物或选

自上述类别的两种或更多种化合物的混合物。特别优选使用至少甲苯用于步骤 (i) 中的反应。

[0079] 在步骤 (I) 中的反应优选在 100–350 °C 范围内的温度下进行, 进一步优选 140–320 °C, 进一步优选 170–290 °C, 更优选 200–265 °C。

[0080] 本发明因此也涉及一种上述方法, 其中在步骤 (I) 中的反应是在 200–265 °C 范围内的温度下进行。

[0081] 可以在步骤 (I) 中的反应过程中改变温度。在此方面, 可以在两个或更多个温度下或在两个或更多个温度范围内进行反应, 它们各自处于上述限度内。在反应过程中的温度变化可以连续或不连续地进行。

[0082] 在步骤 (I) 中的反应优选在所选择的一个或多个反应温度下比反应物或产物混合物的自生压力更高的压力下进行。优选步骤 (I) 中的反应在 1–100 巴范围内的压力下进行, 优选在 10–80 巴的范围内, 进一步优选在 20–60 巴的范围内, 更优选在 30–55 巴的范围内。

[0083] 本发明因此也涉及一种上述方法, 其中在步骤 (I) 中的反应是在 30–55 巴范围内的压力下进行。

[0084] 步骤 (I) 中的反应可以在两个或更多个压力下或在两个或更多个压力范围内进行, 各自处于上述限度内。

[0085] 关于在步骤 (I) 中使用的气体混合物 (G), 所用的气体混合物 (G) 原则上可以是含有一氧化二氮的任何气体混合物。在本发明中使用的术语“气体混合物”表示两种或更多种化合物的混合物, 所述化合物在环境压力和环境温度下处于气态。在变化的温度和 / 或变化的压力的情况下, 气体混合物也可以按照不同的物质状态存在, 例如是液体或超临界形式, 并且在本发明中仍然称为气体混合物。一氧化二氮可以原则上来自于任何所需的来源。同样合适的是将气体混合物溶解在溶剂中并用于步骤 (I) 中。

[0086] 在优选实施方案中, 使用包含至少 20 体积% 一氧化二氮的气体混合物 (G), 进一步优选使用包含至少 40 体积% 一氧化二氮的气体混合物 (G), 进一步优选使用包含至少 60 体积% 一氧化二氮的气体混合物 (G), 进一步优选使用包含至少 80 体积% 一氧化二氮的气体混合物 (G), 例如包含从至少 80 体积% 至 99.99 体积% 一氧化二氮的气体混合物。

[0087] 在本发明中, 气体混合物的组成或液化气体混合物的组成是按照体积% 报告的。这些数值是基于气体混合物在环境压力和环境温度下的组成。

[0088] 与一氧化二氮一起, 气体混合物 (G) 也可以包含至少一种其它气体。在这方面可以考虑基本上所有气体, 前提是确保在步骤 (I) 中的反应是可能。如果气体混合物还包含至少一种其它气体, 则优选尤其是除了一氧化二氮之外, 所述气体混合物还包含至少一种惰性气体。在本发明中使用的术语“惰性气体”表示对于一氧化二氮与至少一种化合物在步骤 (I) 中的反应呈惰性的气体。惰性气体的例子包括氮气、二氧化碳、一氧化碳、氩气、甲烷、乙烷和丙烷。

[0089] 所述混合物也可以包含在 (I) 中的反应中不作为惰性气体的气体。这些气体包含 NO_x , 或例如氧气。术语“ NO_x ”在本发明中表示与一氧化二氮 (N_2O) 不同的所有化合物 N_aO_b , 其中 a 是 1 或 2, b 是 1–6。代替术语“ NO_x ”, 在本发明中也使用“氮氧化物”。在这种情况下, 优选使用这些气体含量为至多 1 体积%、优选至多 0.5 体积% 的气体混合物 (G), 基于气体

混合物 (G) 的总重量计。

[0090] 原则上,在本发明中,这些混合物的组成可以按照本领域技术人员已知的方式确定。在本发明中,气体混合物 (G) 的组成是通过气相色谱测定的。但是,也可以通过 UV 光谱或 IR 光谱或者通过湿化学方式测定。

[0091] 为了本发明的目的,一氧化二氮可以为了用于本发明中而选择性地制备。在其它方法中,优选通过 NH_4NO_3 的热降解制备,例如参见 US3,656,899,将其内容全部引入本文供参考。也优选的是另外通过氨的催化氧化制备,例如参见 US 5,849,257 或 WO 98/25698,将其内容全部引入本文供参考。

[0092] 作为包含一氧化二氮的气体混合物 (G),特别优选使用来自工业方法的废气。根据本发明,也可以使用不同废气的混合物,例如两种或三种不同废气的混合物。

[0093] 本发明因此还描述了一种上述方法,其中至少包含一氧化二氮的气体混合物 (G) 是工业方法的废气。

[0094] 包含一氧化二氮的废气优选来源于己二酸装置、十二烷二甲酸装置、羟基胺装置和 / 或硝酸装置,后者进而优选是用来自己二酸装置、十二烷二甲酸装置或羟基胺装置的至少一种废气操作的。

[0095] 根据本发明,可以在用于步骤 (I) 的反应中之前提纯或浓缩所述气体混合物 (G)。合适的提纯方法包括例如在吸收剂中吸收所述气体混合物,例如在有机溶剂或水中,并且随后从负载的吸收剂解吸。

[0096] 优选在反应器中进行本发明方法的步骤 (I)。对用于此目的的反应器没有特殊限制。尤其是,此反应可以按照间歇模式或连续模式进行。

[0097] 因此,例如,所用的反应器可以是具有至少一个内部和 / 或至少一个外部换热器的至少一个 CSTR(连续搅拌釜反应器),至少一个管式反应器,至少一个管束式反应器,或至少一个回路反应器。也可以建立这些反应器中的至少一个,使得其具有至少两个不同的区域。这些区域可以例如在反应条件例如温度或压力方面不同,和 / 或在区域的几何形状方面不同,例如体积或横截面。当反应在两个或更多个反应器中进行时,可以使用两种或更多种相同的反应器类型或至少两种不同的反应器类型。

[0098] 优选在单个反应器中进行步骤 (I) 中的反应。

[0099] 当此反应连续地进行时,反应物在步骤 (I) 的反应中在至少一个反应器中的停留时间通常在 0.1-50 小时范围内,优选 0.2-25 小时,更优选 0.25-10 小时。

[0100] 关于至少一种式 (IIa) 和 / 或 (IIb) 化合物与一氧化二氮之间的定量比,优选在 0.001-0.01 的范围内,优选在 0.01-0.1 的范围内,更优选在 0.1-1 的范围内。

[0101] 在步骤 (I) 中获得的至少一种化合物,任选地已经进行至少一种上述中间处理,在步骤 (II) 中优选通过还原胺化被转化成选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物的至少一种化合物。

[0102] 在本发明中使用的术语“还原胺化”表示这样的取代反应,其中至少一种氧基化合物被转化成至少一种胺化合物。

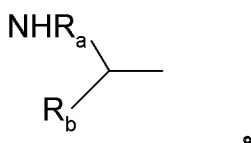
[0103] 术语“至少一种氧基化合物”表示这样的化合物,其中选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 / 或 (IIId) 化合物的化合物是在步骤 (I) 中获得的,并且由于步骤 (I) 的反应而包含至少一个酮基官能团。

[0104] 术语“在步骤(I)中获得的化合物”包括从步骤(I)的反应获得的一种或多种化合物,以及已经从步骤(I)的反应获得并且任选如上所述经过至少一种中间处理的一种或多种化合物。

[0105] 在步骤(II)的还原胺化中,根据本发明,在步骤(I)中获得的并选自式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)和/或(IIId)化合物中的至少一种化合物与胺化合物 NH_2R_a 反应,获得相应的至少一种亚胺化合物,并且亚胺形成反应的至少一种反应产物用氢气氢化。特别优选在本发明中使用氨进行还原胺化。

[0106] 在与胺化合物 NH_2R_a 的反应中,所述在步骤(I)中获得的并选自式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)和/或(IIId)化合物中的至少一种化合物中的X官能团任选地用胺改性。氢化反应随后将-X基团(其可以已经被胺改性)转化成以下基团:

[0107]



[0108] 当X是CN时,X基团被还原成 CH_2NH_2 ,即 R_a 和 R_b 各自是H。当X是选自 $-\text{CHO}-$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}_c$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中的基团时,X优选被还原成 CH_2NHR_a ,即 R_b 是H。当X是 $-\text{CONR}_c$ 时,X基团被还原成 CH_2NHR_a ,在这种情况下 R_c 优选选择使得 R_c 与 R_a 相同。

[0109] 更优选, R_a 是H;在步骤(II)中的反应因此优选用氨进行。

[0110] 因此,本发明还涉及一种可通过本发明方法获得的二胺混合物,其含有选自式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)化合物中的至少一种化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_b 基团各自独立地选自H、甲基、乙基、丙基和异丙基;和其中 R_a 是H, R_1 或 R_2 是H,或者 R_1 和 R_2 各自是H。

[0111] 或者,本发明涉及一种可通过本发明方法获得的二胺混合物,其含有选自式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)化合物中的至少两种化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_b 基团各自独立地选自H、甲基、乙基、丙基和异丙基;和其中 R_a 是H, R_1 或 R_2 是H,或者 R_1 和 R_2 各自是H。

[0112] 本发明优选还涉及一种可通过本发明方法获得的二胺混合物,其含有选自式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)化合物中的至少一种化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 和 R_b 基团各自是H。或者,本发明涉及一种可通过本发明方法获得的二胺混合物,其含有选自式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)化合物中的至少两种化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 基团各自是和 R_b 是。

[0113] 在另一个实施方案中,本发明还涉及一种可通过本发明方法获得的二胺混合物,其含有选自式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)化合物中的至少一种化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_a 和 R_b 基团各自是H, R_3 、 R_4 和 R_7 各自是甲基。或者,本发明涉及一种可通过本发明方法获得的二胺混合物,其含有选自式(Ia)、(Ib)、(Ic)和(Id)化合物中的至少两种化合物,其中 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_8 、 R_9 、 R_a 和 R_b 基团各自是H, R_3 、 R_4 和 R_7 各自是甲基。

[0114] 在步骤(II)中的反应可以在一个或多个阶段中进行,例如在两个阶段中,即亚胺形成反应和氢化反应可以在一个阶段中进行或在多个阶段中进行。另外,此反应可以在单种催化剂或在至少两种催化剂的存在下进行。当例如使用两种催化剂时,一种催化剂优选

催化亚胺形成反应,另一种催化剂催化氢化反应。

[0115] 尤其在其中使用单种催化剂在一步法中获得不充足的转化率和/或不需要的副产物的情况下,例如由于至少一种氧基化合物的直接氢化,可以有利地按照两个阶段进行步骤(II),优选还原胺化。

[0116] 现有技术公开了从环状氧基化合物制备环状二胺的一步法和两步法。例如,EP 0 659 734 描述了从异佛尔酮腈制备异佛尔酮二胺的一步法。EP 0 042 119 例如描述了将异佛尔酮腈转化成异佛尔酮二胺的两步法。所用的亚胺化催化剂是铵形式的无机或有机的离子交换剂。EP 0 816 323 也描述了将异佛尔酮腈转化成异佛尔酮二胺的两步法。其中,有机聚硅氧烷用做亚胺化催化剂,活化钴催化剂用于氢化反应。

[0117] 在本发明中,步骤(II)中的反应优选按照两个阶段进行。因此,本发明还涉及一种上述方法,其中在步骤(II)中的转化包括至少步骤(a)和(b):

[0118] (a) 使选自(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)化合物中的至少一种化合物与胺化合物 NH_2R_a 接触,所述胺化合物 NH_2R_a 优选是氨,

[0119] (b) 将在步骤(a)中获得的至少一种化合物氢化。

[0120] 在(a)中的接触操作可以在至少一种催化剂的存在下进行,例如在一种、两种或三种不同的催化剂存在下进行。如果在步骤(a)中要使用催化剂,则优选使用仅仅一种催化剂。所用的催化剂可以一般是本领域技术人员从现有技术已知用于这些反应的亚胺化催化剂。例如,所用的催化剂可以是在EP 0 659 734、EP 0 042 119、EP 0 449 089 或 EP 0819 323 A2 中描述的那些催化剂。特别优选根据本发明使用氧化铝和氧化钛。

[0121] 在步骤(a)中的接触操作可以按照间歇或连续方式使用常规反应器进行,例如管式反应器或搅拌釜。优选在具有连续流动的管式反应器中进行此方法。

[0122] 在其中使用催化剂的实施方案中,所述催化剂可以以悬浮催化剂的形式或以排列在反应器中的固定床形式使用。优选将催化剂排列在固定床中。要转化的物质混合物也可以从底部加入固定床催化剂中,从而反应器可以保持溢流,或反应器作为滴流床通过将物质混合物在顶部引入来操作。

[0123] 在另一个实施方案中,步骤(a)中的反应在不使用催化剂的情况下进行。

[0124] 在步骤(a)中的接触优选在0-150℃范围内的温度下进行,进一步优选10-120℃,进一步优选20-100℃,进一步优选50-90℃。当使用催化剂时,此反应例如在40-80℃的温度下进行。

[0125] 本发明因此还涉及一种上述方法,其中在步骤(a)中的接触是在0-150℃范围内的温度下进行。

[0126] 在步骤(II)中或在步骤(II)包含至少阶段(a)和(b)的情况下的步骤(a)中,胺化合物 NH_2R_a 、尤其氨的用量优选在1-80当量的范围内,进一步优选在2-60当量的范围内,进一步优选在2-50当量的范围内,更优选在5-40当量的范围内,基于选自式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)和(IIId)化合物中的至少一种化合物的总摩尔数计。

[0127] 根据本发明,步骤(II)可以在溶剂的存在下进行。优选的溶剂是醇,例如甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇和乙二醇单甲醚;醚,例如乙醚、四氢呋喃、二恶烷和乙二醇二甲醚;烃,例如己烷和庚烷;以及所述溶剂的混合物。

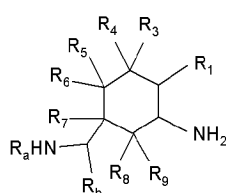
[0128] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤(I)中获得的并选自式(IIIa)、(IIIb)、

(IIIc) 和 / 或 (IIId) 化合物中的至少一种化合物向在步骤 (II) 中的选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物中的至少一种化合物的转化是在甲醇的存在下进行的。在这种情况下, 优选获得含有甲醇和选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物中的至少一种化合物的混合物。

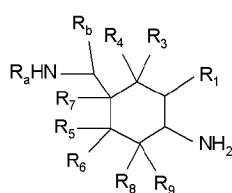
[0129] 当在步骤 (II) 中使用溶剂时, 优选其用量是 5-95 重量%, 进一步优选 10-80 重量%, 进一步优选 15-70 重量%, 更优选 20-50 重量%, 基于选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物中的至少一种化合物的总重量计。

[0130] 因此, 本发明还涉及一种制备选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 的二胺中的至少一种环状二胺的方法:

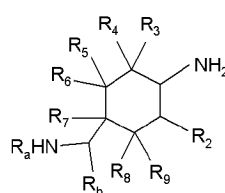
[0131]



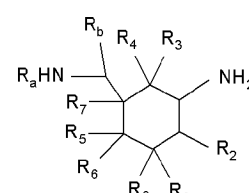
(Ia)



(Ib)



(Ic)



(Id)

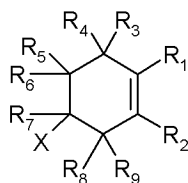
[0132] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_a 、 R_b 基团各自独立地选自 H 和烷基; 和

[0133] 其中 R_1 或 R_2 是 H, 或者 R_1 和 R_2 各自是 H;

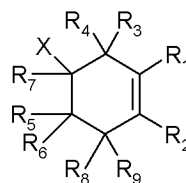
[0134] 所述方法包括至少步骤 (I) 至 (II):

[0135] (I) 使选自式 (IIa) 和 (IIb) 化合物的至少一种化合物

[0136]



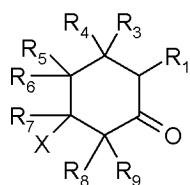
(IIa)



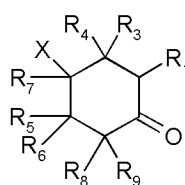
(IIb)

[0137] 与包含一氧化二氮的气体混合物 (G) 反应, 获得选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 和 (IIId) 化合物中的至少一种化合物:

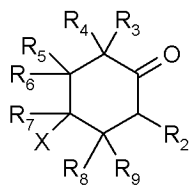
[0138]



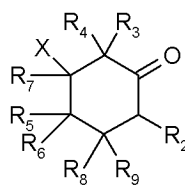
(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)



(IIId)

[0139] (II) 使包含甲醇和在步骤 (I) 中获得的至少一种化合物的混合物与胺化合物 NH_2R_a 、尤其与氨反应, 获得选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物中的至少一种化合物。

[0140] 因此, 本发明还涉及一种上述方法, 其中在步骤 (II) 中的反应包括至少步骤 (a) 和 (b) :

[0141] (a) 使包含甲醇和选自式 (IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId) 化合物中的至少一种化合物的混合物与胺化合物 NH_2R_a 接触, 所述胺化合物 NH_2R_a 尤其是氨,

[0142] (b) 将在步骤 (a) 中获得的至少一种化合物氢化。

[0143] 在步骤 (a) 中的反应压力优选在 1-300 巴范围内, 进一步优选在 10-250 巴范围内, 进一步优选在 30-250 巴范围内。

[0144] 对于在 (b) 中的氢化反应, 可以使用常规氢化催化剂, 如用于亚胺氢化反应和用于在氧基化合物中存在的任何其它还原基团的氢化反应的公知常识所述。优选使用至少一种含有钴、镍、钨和 / 或其它贵金属的催化剂。这些催化剂的例子描述在上述文献中。氢化催化剂也可以以悬浮催化剂或固定床催化剂的形式使用。氢化反应可以例如按照滴流床模式进行。

[0145] 根据本发明, 包含阮内镍和阮内钴的催化剂以及阮内镍或阮内钴催化剂优选用作氢化催化剂。尤其是, 使用包含阮内钴的催化剂。

[0146] 因此, 本发明还涉及一种上述方法, 其中在步骤 (b) 中的氢化是用包含阮内钴的催化剂进行的。

[0147] 特别优选使用其它金属掺杂的阮内钴催化剂, 尤其是用铬、镍、铁和 / 或钴掺杂的阮内钴催化剂。

[0148] 因此, 本发明还涉及一种上述方法, 其中所述催化剂用铬、镍、铁和 / 或钴掺杂。

[0149] 阮内催化剂可以按照公知的方式从镍或钴与铝和 / 或 Zn、Mg、Si 和可能的掺杂元素的合金获得, 其中通过沥滤出铝和 / 或 Zn、Mg、Si, 沥滤通常是用碱性溶液进行的。

[0150] 也可以使用助催化剂。例如, 使用 Ni、Co、Y、La、Ce 的盐。这些盐的有用阴离子包括无机酸的阴离子, 尤其是硫酸和盐酸的阴离子, 以及羧酸的阴离子。所述金属的卤化物、尤其是氯化物是非常合适的。如果使用助催化剂, 则助催化剂的用量按照 Co 或 Ni 计算合

适地是 0.01-0.5 摩尔,尤其是 0.05-0.2 摩尔,基于每摩尔催化剂计。

[0151] 在步骤 (b) 中的氢化优选在 0-350℃ 范围内的温度下进行,进一步优选在 10-200℃ 范围内,进一步优选在 20-180℃ 范围内,进一步优选在 50-150℃ 范围内。在步骤 (b) 中的反应压力优选在 1-300 巴范围内,进一步优选在 10-250 巴范围内,进一步优选在 30-250 巴范围内。

[0152] 本发明因此还涉及一种上述方法,其中在步骤 (b) 中的氢化是在 50-150℃ 范围内的温度和在 1-300 巴范围内的压力下进行。

[0153] 在氢化结束之后,反应混合物按照本身已知的方式处理。通常,这些步骤是释放压力,蒸发出氨,任选地从溶液除去不溶性成分,蒸馏除去溶剂,并在减压下分馏出选自式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 化合物中的化合物。

[0154] 根据本发明获得的至少一种环状二胺优选用于制备选自以下的加聚树脂:环氧树脂,聚氨酯树脂,以及聚脲树脂。

[0155] 下面通过实施例更详细地说明本发明。

实施例

[0156] 实施例 1:制备 3-环己烯甲腈

[0157] 将丙烯腈 (800g, 15.1 摩尔,纯度 > 99%) 从实验室瓶抽吸到用氮气惰化并随后抽真空的 3.5L 高压釜中,此高压釜带有顶部搅拌器 (2×6 个搅拌器叶片)。在合适时,用通过相同路径被抽吸入高压釜的甲苯 (200g) 填充此瓶。在 30 巴的压力下注射 1,3-丁二烯 (纯度 > 99.5%) 达到浓度 c。将搅拌调节到 1000rpm,并将高压釜加热到温度 T。在 t 小时后,将高压釜冷却到 40℃,然后解压到大气压。在搅拌器运行的同时,经由升气管引入 250l (STP) 的 N₂/h 达到 3 小时,从而驱出未转化的 1,3-丁二烯。在减压下除去挥发性馏分 (70 毫巴,蒸馏温度是 50℃)。在减压下蒸馏残余物 (30 毫巴,100℃),得到了 3-环己烯甲腈,其是纯度 > 99% 的无色液体。实验结果列在表 1 中。

[0158] 表 1.

实施例	T [°C]	t [h]	溶剂	c (丙烯腈) [M]	C (%) ^[b]	S (%) ^[c]
1.1	100	1	甲苯	3.7	38.4 ^[a]	8.5
1.2	100	1	甲苯	5.7	17.1 ^[a]	29.0
1.3	130	1	甲苯	4.8	41.3	67.0
1.4	130	3	甲苯	4.7	61.2	79.8
[0159]	1.5	100	-	6.9	36.6 ^[a]	10.6
	1.6	100	-	6.8	65.1 ^[a]	13.5
	1.7	115	-	6.9	97.7	17.3
	1.8	115	-	6.8	99.5	24.6
	1.9	130	-	6.7	94.1	42.5
	1.10	130	-	6.7	56.5	99.8
	1.11	130	甲苯	9.0	91.6	72.6

[0160] ^[a] 在实验期间,发现丙烯腈计量泵的设置是不利的,这是由于死体积过大(约 16ml)(约 2m 管线,引入过滤器和阀门)。所以在计量添加之后,仍然存在于管线中的丙烯腈被冲入装有甲苯的高压釜,这显著改进了产率。^[b] 基于丙烯腈计的转化率。^[c] 基于 3-环己烯甲腈计的选择性。

[0161] ¹H NMR(CDCl₃, 500MHz): δ = 1.75-2.45 (m, 6H, 3×CH₂), 2.75-2.90 (m, 1H, CH), 5.55-5.70 (m, 1H, CH), 5.72-5.80 (m, 1H, CH). ¹³C NMR(CDCl₃, DEPT, 126MHz): δ = 22.9(-, CH₂), 24.6(+, CH), 25.4(-, CH₂), 28.3(-, CH₂), 122.4(C_{quat}, CN), 123.4(+, CH), 127.0(+, CH). -GC: t_R = 25.9 分钟 (RTX-200 毛细管柱, 60m×0.32mm×1.00 μ m, 检测器温度: 300°C, 注射器温度: 250°C, 烘箱温度梯度: 以加热速率 3°C / 分钟从 80°C 升高到 250°C)。

[0162] 实施例 2: 制备 3- 或 4- 氧代环己烷甲腈作为顺式和反式异构体的混合物

[0163] 在被氮气惰化并随后抽真空的带有顶部搅拌器的 1.2L 高压釜 (2×6 个搅拌器叶片) 中装入比率为 x : y 的 3- 环己烯甲腈 (x) 和甲苯 (y)。注射入 50 巴的 N₂O, 将此混合物简短地搅拌 (1400rpm), 并在合适时重复地注射 N₂O 达到压力 p。将高压釜加热到内部温度 T 并在此温度下搅拌时间 t。将高压釜冷却, 解压到大气压, 清空, 并用甲苯清洗, 在减压下从组合的有机相除去挥发性级分。残余物在减压下蒸馏。获得 3- 或 4- 氧代环己烷甲腈的异构体混合物 (约 1 : 1), 是纯度为 98% 的无色液体。实验结果列在表 2 中。

[0164] 表 2:

[0165]

实施例	T [°C]	p [巴]	t [h]	x:y	C(%) ^[a]	S (%) ^[b]	备注
2.1	130	50	10	1:1	1.5	—	—
2.2	250	50	10	1:2	43.2	97.3	—
2.3	250	50	10	1:3	54.5	92.4	—
2.4	250	50	10	1:5	27.8	99.0	—
2.5	255	50	7	17:9	71.2	71.1	注射另外 46 巴的 N ₂ O

[0166]

2.6	260	50	8	2:1	84.6	6.4	注射另外 3 × 40 巴的 N ₂ O
2.7	265	50	8	2:1	81.6	34.1	注射另外 3 × 40 巴的 N ₂ O
2.8	270	50	10	10:3	80.7	8.1	注射另外 40 巴的 N ₂ O
2.9	245	50	13	13:3	68.0	45.1	注射另外 46 巴的 N ₂ O

[0167] ^[a] 基于 3- 环己烯甲腈计的转化率。[0168] ^[b] 基于 3- 和 4- 氧代环己烷甲腈计的选择性。

[0169] 对所得异构体混合物的分析得到：¹H NMR(CDCl₃, 500MHz) : δ = 1.82-1.95(m, 1H, CH), 2.00-2.25(m, 11H, CH, 5×CH₂), 2.27-2.48(m, 4H, 2×CH₂), 2.51-2.65(m, 4H, 2×CH₂), 3.05-3.32(m, 2H, 2×CH). ¹³CNMR(CDCl₃, DEPT, 126MHz) : δ = 23.6(-, CH₂), 26.2(+, CH), 27.5(-, CH₂), 28.5(+, CH), 29.0(-, 2C, CH₂), 38.7(-, 2C, CH₂), 40.6(-, CH₂), 43.0(-, CH₂), 122.4(C_{quat}, CN), 120.8(C_{quat}, CN), 121.1(C_{quat}, CN), 206.0(C_{quat}, C = O), 207.4(C_{quat}, C = O). -GC(RTX-200 毛细管柱, [60m×0.32mm×1.00 μm, 检测器温度:300℃, 注射泵温度:250℃, 烘箱温度梯度:以加热速率 3℃ / 分钟从 80℃ 升高到 250℃) : t_R(异构体 1) = 43.47 分钟, t_R(异构体 2) = 44.40 分钟。

[0170] 实施例 3: 制备 3- 和 4- 氨基甲基环己胺作为顺式和反式异构体的混合物

[0171] 所用的装置包括两个 270ml 的高压釜, 其带有气体入口、用于液氨的管线和螺旋桨式搅拌器, 它们彼此经由管线在高压釜底部连接, 使得第一反应器的内容物能通过升高的气体压力被转移到第二反应器。

[0172] 将 3- 和 4- 氧代环己烷甲腈 (27.8g, 228mmol) 的混合物引入第一高压釜中, 并关闭高压釜。在用氮气惰化之后, 泵入液体 NH₃ (120g, 7.06mol)。然后在搅拌 (500rpm) 下将

此混合物加热到 80℃。这达到了 50 巴的压力。先向第二高压釜装入用量为 x 的来自 Grace 公司的阮内钴 2724, 将它用 MeOH 洗涤 (3×20ml), 并且关闭高压釜并惰化。在 2 小时后, 通过打开处于连接管线中的阀门, 将来自第一高压釜的混合物转移到第二高压釜中 (仍然处于大气压下)。将 150 巴的氢气注射入第二高压釜, 在搅拌下加热到 120℃。在达到此温度时, 将氢气注射到 200 巴, 并通过再注射氢气保持压力恒定。氢化在这些条件下进行 3 小时直到氢气的吸收停止, 将高压釜冷却并排出内容物。同时, 排出一部分催化剂。通常, 达到完全转化率和 96% 的选择性 (GC 面积%)。实验重复进行 9 次, 每次新的反应时都补充阮内钴 (10g)。在蒸发出 NH₃ 后, 称量所收集的流出物, 重量为 270g。此量通过蒸馏装置蒸馏, 蒸馏装置带有 10cm 柱的 Normag 柱头, 用金属网环填充, 底部温度是在 1 毫巴下的 36-130℃。这提供了两个馏分 (4g 和 186g) 以及残余物 (58g)。主馏分于 61℃蒸馏, 并根据 GC 检测包含 98.6% 的 3- 和 4- 氨基甲基环己胺的异构体混合物, 以及 0.46% 的 3- 和 4- 氰基甲基环己胺的混合物 (理论产率的 72.4%), 胺值是 866mgKOH/g。这些实验结果列在表 3 中。

[0173] 表 3:

[0174]

实 施 例	t[h]	3-/4- 氧代环 己烷甲腈: NH ₃	X [g]	3-/4-氧代环己 烷甲腈: 溶剂 [g/mL]	溶剂	S (%)	备注
3.1	2	30	10	1:4	MeOH	50.1	—
3.2	4	60	10	1:8	MeOH	29.1	—
3.3	2	30	20	1:4	MeOH	98.2	—
3.4	2	30	20	1:4	MeOH	86.4	—
3.5	2	30	20	1:4	THF	73.9	—
3.6	2	31	20	2:1	MeOH	97.7	MeOH 用于引入

[0175]

							催化剂
3.7	2	31	20	—	—	97.6	来自实施例 3.6 的 催化剂
3.8	2	31	20	—	—	98.3	来自实施例 3.7 的 催化剂
3.9	2	31	20	—	—	99.2	来自实施例 3.8 的 催化剂
3.10	22	301	20	—	—	95.9	来自实施例 3.10 的催化剂

[0176] ^1H NMR (CDCl_3 , 500MHz) : δ = 0.55-1.95 (m. 信号簇, 13H, $4 \times \text{NH}$, $8 \times \text{CH}_2$, CH), 2.45-2.65 (m, 2H, $2 \times \text{CH}_2\text{N}$), 2.95 (m, 1H_{异构体 1}, CHN), 3.10 (m, 1H_{异构体 2}, CHN). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , DEPT, 126MHz) : δ = 19.8 (-, CH_2), 24.7 (-, CH_2), 25.0 (-, CH_2), 29.5 (-, CH_2), 29.8 (-, CH_2), 32.4 (-, CH_2), 34.6 (-, CH_2), 35.5 (+, CH), 36.4 (-, CH_2), 37.0 (-, CH_2), 38.1 (-, CH_2), 39.3 (+, CH), 40.5 (+, CH), 40.6 (-, CH_2), 41.2 (+, CH), 45.7 (-, CH_2), 46.7 (+, CH), 47.3 (+, CH), 48.4 (-, CH_2), 48.6 (-, CH_2), 50.4 (+, CH), 50.8 (+, CH). -GC (RTX-5 胺毛细管柱, 30m RTX-5 胺, 膜厚度为 1.5 μm 和内直径为 0.25mm; 温度程序: 在 60℃ 恒温 5 分钟, 然后以 15℃ / 分钟加热到 280℃。检测器: FID) : t_{R} (异构体 1) = 15.38 分钟, t_{R} (异构体 2) = 15.42 分钟, t_{R} (异构体 3) = 15.54 分钟。