



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106866588 B

(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201710100969.X

审查员 赵鹏

(22)申请日 2017.02.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106866588 A

(43)申请公布日 2017.06.20

(73)专利权人 西安凯立新材料股份有限公司

地址 710201 陕西省西安市西安经济技术
开发区泾渭新城泾勤路西段6号

(72)发明人 高武 谢权 王鹏宝 曾永康

张之翔

(74)专利代理机构 西安创知专利事务所 61213

代理人 谭文琰

(51)Int.Cl.

C07D 307/14(2006.01)

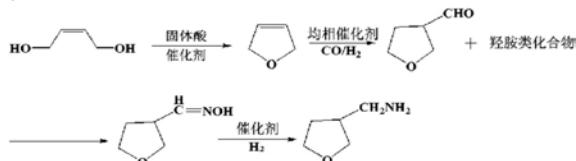
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种3-氨基四氢呋喃的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,该方法为:一、1,4-丁烯二醇在固定酸催化剂的作用下进行缩合环化反应生成2,5-二氢呋喃;二、2,5二氢呋喃在均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃的作用下,进行氢甲酰化反应得到3-甲醛四氢呋喃;三、将3-甲醛四氢呋喃与羟胺类化合物反应,得到3-甲肟基四氢呋喃;四、将3-甲肟基四氢呋喃在催化剂作用下进行氢化反应,得到3-氨基四氢呋喃。本发明的合成方法工艺简单,步骤较短,总体收率很高,绿色环保,成本低廉,每个步骤中的产物收率都大于90%,最后制得的3-氨基四氢呋喃的总体收率大于80%。



1.一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、1,4-丁烯二醇在固体酸催化剂的作用下进行缩合环化反应生成2,5-二氢呋喃;所述缩合环化反应的具体过程为:将固体酸催化剂加入到1,4-丁烯二醇中,然后温度为200℃~250℃的条件下反应5h~8h,得到2,5-二氢呋喃;所述固体酸催化剂与所述1,4-丁烯二醇质量比为1:(300~1000);所述固体酸催化剂为杂多酸、酸性树脂或分子筛;

步骤二、步骤一中所述2,5二氢呋喃在均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃的作用下,进行氢甲酰化反应得到3-甲醛四氢呋喃;

步骤三、将步骤二中所述3-甲醛四氢呋喃与羟胺类化合物反应,得到3-甲肟基四氢呋喃;

步骤四、将步骤三中所述3-甲肟基四氢呋喃在催化剂作用下进行氢化反应,得到3-氨基四氢呋喃。

2.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤二中所述氢甲酰化反应的具体过程为:将步骤一中所述2,5二氢呋喃加到溶剂中,再添加均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃,然后向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至2MPa~7MPa,在温度为60℃~90℃的条件下搅拌10h~18h,通入反应气体进行氢甲酰化反应,待反应完毕后,除去溶剂,蒸馏得到3-甲醛四氢呋喃;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;所述溶剂为甲苯、二甲苯、甲醇或乙醇。

3.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤二中所述均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃中的X为H、F、Cl、OCH₃、CF₃或SO₃Na。

4.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤二中所述均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃的用量为所述2,5二氢呋喃质量的0.05%~2%。

5.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤三中所述羟胺类化合物为盐酸羟胺或者硫酸羟胺。

6.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤三中所述反应的具体过程为:将步骤二中所述3-甲醛四氢呋喃溶于溶剂中,加入碳酸盐和水,再分批加入羟胺类化合物,在温度为40℃~60℃的条件下反应,反应完毕后用乙酸乙酯萃取,再除去乙酸乙酯,得到3-甲肟基四氢呋喃;所述3-甲醛四氢呋喃与所述羟胺类化合物的摩尔比为1:(0.5~0.7),所述3-甲醛四氢呋喃与所述羟胺类化合物的摩尔比为1:(1~1.2);所述溶剂的质量是所述3-甲醛四氢呋喃质量的2~5倍;所述溶剂为甲醇或乙醇。

7.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤四中氢化反应的具体过程为:将步骤三中所述3-甲肟基四氢呋喃添加到溶剂中,再添加催化剂,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为0.3MPa~3MPa,在温度为40℃~100℃的条件下发生氢化反应,待氢化反应结束后,除去催化剂和溶剂,得到3-氨基四氢呋喃;所述溶剂的质量是所述3-甲肟基四氢呋喃质量的2~5倍,所述溶剂为甲醇、乙醇或乙酸乙酯。

8.根据权利要求1所述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法,其特征在于,步骤四中所述催化剂为雷尼镍催化剂、Pd/C催化剂或Pt/C催化剂,所述催化剂的用量为所述3-肟基四氢呋喃质量的0.2%~5%。

一种3-氨基四氢呋喃的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于烟碱类杀虫剂呋虫胺的技术领域，具体涉及一种呋虫胺中间体—3-氨基四氢呋喃的合成方法。

背景技术

[0002] 3-氨基四氢呋喃是生产呋虫胺的重要中间体，呋虫胺是由日本三井公司开发的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法新型烟碱类杀虫剂，2002年在日本首次登记注册并投放市场，目前已经在许多国家获得农药登记证。

[0003] 现有的3-氨基四氢呋喃的生产工艺如下：

[0004] 方法1：方法1的合成工艺如图1所示，丙二酸二乙酯与溴代乙酸乙酯在碱性催化剂乙醇钠的作用下经亲核取代反应生成1,1,2-乙烷三羧酸三乙酯，三羧酸三酯再被NaBH₄还原生成重要三醇中间体2-羟甲基-1,4-丁二醇，三醇经酸性催化剂对甲苯磺酸的催化发生自生脱水反应成环生成重要中间体3-四氢呋喃甲醇，最后经磺酰化反应制得3-甲磺酰基氧甲基四氢呋喃，继续与叠氮化钠反应，再经钯碳催化加氢反应制得产品。该方法使用叠氮化钠，存在操作危险、可控性差、难以工业化的缺点。

[0005] 方法2：环己酮与1,4-二羟基-2-丁烯反应制得7,12-二氧螺环[5,6]-9-十二烯，该物质再在三苯基磷氯化铑的催化下发生加氢甲酰化反应生成9-甲酰基-7,12,-二氧螺环[5,6]十二烷，甲酰基进一步被NaBH₄还原生成9-羟甲基-7,12,-二氧螺环[5,6]十二烷，然后经Amberlyst-15强酸性阳离子树脂水解后即得到重要中间体3-四氢呋喃甲醇，最后经甲磺酰化反应制得3-甲磺酰基氧甲基四氢呋喃，中间体与邻苯二甲酰亚胺钾盐经Gabriel反应生成N-(3-四氢呋喃甲基)邻苯二甲酰亚胺，再经水解反应制得产品。该方法存在路线长、反应繁琐、效率低等问题，不适合工业大规模生产。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足，提供了一种3-氨基四氢呋喃的合成方法。该制备方法工艺简单，步骤较短，总的收率很高，绿色环保，成本低廉，每个步骤中的产物收率都大于90%，3-氨基四氢呋喃的总体收率大于80%。

[0007] 为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案是：一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

[0008] 步骤一、1,4-丁烯二醇在固体酸催化剂的作用下进行缩合环化反应生成2,5-二氢呋喃；

[0009] 步骤二、步骤一中所述2,5二氢呋喃在均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃的作用下，进行氢甲酰化反应得到3-甲醛四氢呋喃；

[0010] 步骤三、将步骤二中所述3-甲醛四氢呋喃与羟胺类化合物反应，得到3-甲肟基四氢呋喃；

[0011] 步骤四、将步骤三中所述3-甲肟基四氢呋喃在催化剂作用下进行氢化反应，得到

3-氨基四氢呋喃。

[0012] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤一中所述缩合环化反应的具体过程为：将固体酸催化剂加入到1,4-丁烯二醇中，然后温度为200℃～250℃的条件下反应5h～8h，得到2,5-二氢呋喃；所述固体酸催化剂与所述1,4-丁烯二醇质量比为1:(300～1000)。

[0013] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤一中所述固体酸催化剂为杂多酸、酸性树脂或分子筛。

[0014] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤二中所述氢甲酰化反应的具体过程为：将步骤一中所述2,5-二氢呋喃加到溶剂中，再添加均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃，然后向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至2MPa～7MPa，在温度为60℃～90℃的条件下搅拌10h～18h，通入反应气体进行氢甲酰化反应，待反应完毕后，除去溶剂，蒸馏得到3-甲醛四氢呋喃；所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成；所述溶剂为甲苯、二甲苯、甲醇或乙醇。

[0015] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤二中所述均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃中的X为H、F、Cl、OCH₃、CF₃或SO₃Na。

[0016] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤二中所述均相催化剂HRhCO[P(PhX)₃]₃的用量为所述2,5-二氢呋喃质量的0.05%～2%。

[0017] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤三中所述羟胺类化合物为盐酸羟胺或者硫酸羟胺。

[0018] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤三中所述反应的具体过程为：将步骤二中所述3-甲醛四氢呋喃溶于溶剂中，加入碳酸盐和水，再分批加入羟胺类化合物，在温度为40℃～60℃的条件下反应，反应完毕后用乙酸乙酯萃取，再除去乙酸乙酯，得到3-甲肟基四氢呋喃；所述3-甲醛四氢呋喃与所述碳酸盐溶液中碳酸盐的摩尔比为1:(0.5～0.7)，所述3-甲醛四氢呋喃与所述羟胺类化合物的摩尔比为1:(1～1.2)；所述溶剂的质量是所述3-甲醛四氢呋喃质量的2～5倍；所述溶剂为甲醇或乙醇。

[0019] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤四中氢化反应的具体过程为：将步骤三中所述3-甲肟基四氢呋喃添加到溶剂中，再添加催化剂，向高压釜中通入氢气直至釜内压力为0.3MPa～3MPa，在温度为40℃～100℃的条件下发生氢化反应，待氢化反应结束后，除去催化剂和溶剂，得到3-氨基四氢呋喃；所述溶剂的质量是所述3-甲肟基四氢呋喃质量的2～5倍，所述溶剂为甲醇、乙醇或乙酸乙酯。

[0020] 上述的一种3-氨基四氢呋喃的合成方法，其特征在于，步骤四中所述催化剂为雷尼镍催化剂、Pd/C催化剂或Pt/C催化剂，所述催化剂的用量为所述3-肟基四氢呋喃质量的0.2%～5%。

[0021] 本发明与现有技术相比具有以下优点：

[0022] 1、本发明的工艺简单，步骤较短，总体收率很高，成本低廉；现有合成3-氨基四氢呋喃的工艺都需要六步反应，总体收率只仅有50%左右，而本发明设计的合成路线只有四步，每一步骤中的产物的收率都大于90%，总体收率大于80%，效率极大提高，成本大大降低，易于实现工业化生产。

[0023] 2、本发明合成过程中所采用的试剂和溶剂较少，步骤较少，无危险易爆的NaN₃，废

水废渣大大减少,绿色环保,生产的安全性和可操作性较强。

[0024] 下面通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步的详细说明。

附图说明

- [0025] 图1是现有技术中合成3-氨基四氢呋喃的工艺图。
- [0026] 图2是本发明合成3-氨基四氢呋喃的工艺图。
- [0027] 图3是本发明实施例1中步骤一制备的2,5-二氢呋喃的核磁谱图。
- [0028] 图4是本发明实施例1中步骤二制备的3-甲醛四氢呋喃的核磁谱图。
- [0029] 图5是本发明实施例1中步骤三制备的3-甲肟基四氢呋喃的核磁谱图。
- [0030] 图6是本发明实施例1中步骤四制备的3-氨基四氢呋喃的核磁谱图。

具体实施方式

[0031] 实施例1

[0032] 如图2所示,本实施例包括以下步骤:

[0033] 步骤一、在容积为2L的三口瓶中,加入1,4-丁烯二醇1320g(15mol),再加入1.32g磷钨杂多酸固体,250℃反应8h,得到2,5-二氢呋喃1000g(14.3mol),所述2,5-二氢呋喃的收率为95.2%;

[0034] 步骤二、将1000g(14.3mol)步骤一中制备的2,5-二氢呋喃与2L甲醇混合于容积为5L的高压釜内,再加入20g均相催化剂HRhCO[P(Ph)₃]₃,向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至2MPa,在温度为90℃的条件下搅拌10h后,然后降温、排气,再将反应产液放出,并蒸出甲醇,精馏得到3-甲醛四氢呋喃1315g,所述3-甲醛四氢呋喃的收率为92%;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;

[0035] 步骤三、将1315g(13.2mol)步骤二中制备的3-甲醛四氢呋喃与4.6kg甲醇混合,加入到容积为10L的玻璃反应釜中,加入700gNa₂CO₃,再加入3L纯水,升温至40℃开始搅拌,共均分5批次加入925g盐酸羟胺(13.2mol),每次间隔20min,加完之后反应2h,用5L乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,溶剂蒸干,得到1445g黄色液体—3-甲肟基四氢呋喃,所述3-甲肟基四氢呋喃的收率为96%;

[0036] 步骤四、在容积为20L高压釜中加入1445g(12.8mol)步骤三中制备的3-肟基四氢呋喃和7.2kg甲醇,加5%Pd/C催化剂2.9g,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为3.0MPa,在温度100℃的条件下反应直至不吸氢,然后降温,过滤催化剂,溶剂旋干,得到3-氨基四氢呋喃1267g,所述3-氨基四氢呋喃的收率为99%。

[0037] 本实施例制备3-氨基四氢呋喃的总体收率为84.48%。

[0038] 图3是本实施例中步骤一制备的2,5-二氢呋喃的核磁谱图。由图可知,¹H-NMR(CDCl₃,600MHz)δ:4.63–4.65(m,4H,C1-H),5.88–5.90(t,2H,C2-H),因此所得产物确为2,5-二氢呋喃。

[0039] 图4是本实施例中步骤二制备的3-甲醛四氢呋喃的核磁谱图。由图可知,

[0040] ¹H-NMR(CDCl₃,600MHz)δ:2.09–2.16(m,1H,C4-H),2.18–2.23(m,1H,C4-H),3.05–3.08(m,1H,C2-H),3.72–3.77(m,1H,C1-H),3.84–3.89(m,2H,C3-H),4.08–4.10(m,1H,C1-H),9.65(s,1H,C5-H),因此所得产物确为3-甲醛四氢呋喃。

[0041] 图5是本实施例中步骤三制备的3-甲肟基四氢呋喃的核磁谱图,由图可知,¹H-NMR (CDCl₃, 600MHz) δ: 1.80–1.95 (m, 1H, C4-H), 2.14–2.26 (m, 1H, C4-H), 3.03–3.10 (m, 1H, C2-H), 3.63–3.71 (t, 1H, C1-H), 3.79–3.84 (t, 1H, C1-H), 3.89–3.96 (m, 2H, C3-H), 7.26 (s, 1H, C5-H), 7.40–7.42 (d, 1H, -NOH),因此所得产物确为3-甲肟基四氢呋喃;

[0042] 图6是本实施例中步骤四制备的3-氨基四氢呋喃的核磁谱图,由图可知,¹H-NMR (CDCl₃, 600MHz) δ: 1.4 (s, 2H, -NH₂), 1.56–1.62 (m, 1H, C2-H), 2.02–2.06 (m, 1H, C4-H), 2.28–2.30 (m, 1H, C4-H), 2.70–2.72 (m, 2H, C5-H), 3.49–3.51 (t, 1H, C1-H), 3.73–3.76 (t, 1H, C1-H), 3.84–3.89 (m, 2H, C3-H),因此所得产物确为3-氨基四氢呋喃。

[0043] 实施例2

[0044] 如图2所示,本实施例包括以下步骤:

[0045] 步骤一、在容积为2L的三口瓶中,加入1,4-丁烯二醇1320g (15mol),加入2g ZSM-5分子筛,230℃反应7h,得到2,5-二氢呋喃1018g (14.5mol),所述2,5-二氢呋喃的收率为97%;

[0046] 步骤二、将1018g (14.5mol) 步骤一中制备的2,5-二氢呋喃与2L乙醇混合于容积为5L的高压釜内,再加入0.509g均相催化剂HRhCO[P(PhF)₃]₃,向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至4MPa,在温度为90℃的条件下搅拌18h后,然后降温、排气,再将反应产液放出,并蒸出乙醇,精馏得到3-甲醛四氢呋喃1396g,所述3-甲醛四氢呋喃的收率为96%;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;

[0047] 步骤三、将1396g (13.9mol) 步骤二中制备的3-甲醛四氢呋喃与2.8kg甲醇混合,加入到容积为10L的玻璃反应釜中,加入1031g Na₂CO₃ (10.31mol),再加入3L纯水,升温至60℃开始搅拌,均分6批将1159g盐酸羟胺 (16.7mol) 加入,每次间隔15min,加完之后反应3h,用5L乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,溶剂蒸干,得到1505g黄色液体—3-甲肟基四氢呋喃,所述3-甲肟基四氢呋喃的收率为95%;

[0048] 步骤四、在容积为5L高压釜中加入1505g (13.2mol) 步骤三中制备的3-肟基四氢呋喃和3.01kg甲醇,加3%Pd/C催化剂75g,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为2.0MPa,在温度90℃的条件下反应直至不吸氢,然后降温,过滤催化剂,溶剂旋干,得到3-氨基四氢呋喃1307g,所述3-氨基四氢呋喃的收率为98%。

[0049] 本实施例制备3-氨基四氢呋喃的总体收率为86.24%。

[0050] 实施例3

[0051] 如图2所示,本实施例包括以下步骤:

[0052] 步骤一、在容积为2L的三口瓶中,加入1,4-丁烯二醇1320g (15mol),加入4.4g磷钼杂多酸固体,230℃反应5h,得到2,5-二氢呋喃966g (13.8mol),所述2,5-二氢呋喃的收率为92%;

[0053] 步骤二、将966g (13.8mol) 步骤一中制备的2,5-二氢呋喃与2.5L甲醇混合于容积为5L的高压釜内,再加入19.3g均相催化剂HRhCO[P(PhSO₃Na)₃]₃,向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至7MPa,在温度为60℃的条件下搅拌15h后,然后降温、排气,再将反应产液放出,并蒸出甲醇,精馏得到3-甲醛四氢呋喃1311g,所述3-甲醛四氢呋喃的收率为95%;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;

[0054] 步骤三、将1311g (13.1mol) 步骤二中制备的3-甲醛四氢呋喃与6.5kg甲醇混合,加

入到容积为20L的玻璃反应釜中,加入695gNa₂CO₃(6.55mol),再加入3L纯水,升温至50℃开始搅拌,分5批加入1085g硫酸羟胺(13.2mol),每次间隔25min,加完之后反应1h,用5L乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,溶剂蒸干,得到1404g黄色液体—3-甲肟基四氢呋喃,所述3-甲肟基四氢呋喃的收率为94%;

[0055] 步骤四、在容积为5L高压釜中加入1404g(12.3mol)步骤三中制备的3-肟基四氢呋喃和3.6kg乙酸乙酯,加5%Pt/C催化剂2.8g,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为3.0MPa,在温度100℃的条件下反应直至不吸氢,然后降温,过滤催化剂,溶剂旋干,得到3-氨基四氢呋喃1224g,所述3-氨基四氢呋喃的收率为98.5%。

[0056] 本实施例制备3-氨基四氢呋喃的总体收率为80.77%。

[0057] 实施例4

[0058] 如图2所示,本实施例包括以下步骤:

[0059] 步骤一、在容积为2L的三口瓶中,加入1,4-丁烯二醇1320g(15mol),加入3gγ-Al₂O₃,250℃反应5h,得到2,5-二氢呋喃1029g(14.7mol),所述2,5-二氢呋喃的收率为98%;

[0060] 步骤二、将1029g(14.7mol)步骤一中制备的2,5-二氢呋喃与2.0kg甲苯混合于容积为5L的高压釜内,再加入10.29g均相催化剂HRhCO[P(PhCF₃)₃]₃,向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至2MPa,在温度为80℃的条件下搅拌13h后,然后降温、排气,再将反应产液放出,蒸出甲苯,精馏得到3-甲醛四氢呋喃1440g,所述3-甲醛四氢呋喃的收率为98%;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;

[0061] 步骤三、将1440g(14.4mol)步骤二中制备的3-甲醛四氢呋喃与3.0kg甲醇混合,加入到容积为10L的玻璃反应釜中,加入995gK₂CO₃(7.2mol),再加入3L纯水,升温至50℃开始搅拌,加入1300g硫酸羟胺(15.84mol),每次间隔20min,加完之后反应2h,用5L乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,溶剂蒸干,得到1573g黄色液体—3-甲肟基四氢呋喃,所述3-甲肟基四氢呋喃的收率为95%;

[0062] 步骤四、在容积为20L高压釜中加入1573g(13.7mol)步骤三中制备的3-肟基四氢呋喃和7.8kg乙酸乙酯,加雷尼镍78g,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为1.5MPa,在温度70℃的条件下反应直至不吸氢,然后降温,过滤催化剂,溶剂旋干,得到3-氨基四氢呋喃1367g,所述3-氨基四氢呋喃的收率为99%。

[0063] 本实施例制备3-氨基四氢呋喃的总体收率为90.42%。

[0064] 实施例5

[0065] 如图2所示,本实施例包括以下步骤:

[0066] 步骤一、在容积为2L的三口瓶中,加入1,4-丁烯二醇1320g(15mol),加入1.5g酸性大孔树脂,200℃反应5h,得到2,5-二氢呋喃978g(14.0mol),所述2,5-二氢呋喃的收率为93%;

[0067] 步骤二、将978g(14.0mol)步骤一中制备的2,5-二氢呋喃与2.0kg二甲苯混合于容积为5L的高压釜内,再加入1.0g均相催化剂HRhCO[P(PhOCH₃)₃]₃,向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至7MPa,在温度为70℃的条件下搅拌17h后,然后降温、排气,再将反应产液放出,蒸出二甲苯,精馏得到3-甲醛四氢呋喃1329g,所述3-甲醛四氢呋喃的收率为93%;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;

[0068] 步骤三、将1329g(13.3mol)步骤二中制备的3-甲醛四氢呋喃与3.5kg甲醇混合,加

入到容积为10L的玻璃反应釜中,加入864gNa₂CO₃(8.64mol),再加入3L纯水,升温至60℃开始搅拌,均分6批次加入1100g硫酸羟胺(13.4mol),每次间隔15min,加完之后反应2h,用3L乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,溶剂蒸干,得到1453g黄色液体—3-甲肟基四氢呋喃,所述3-甲肟基四氢呋喃的收率为95%;

[0069] 步骤四、在容积为20L高压釜中加入1453g(12.6mol)步骤三中制备的3-肟基四氢呋喃和6kg乙酸乙酯,加雷尼镍72g,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为1MPa,在温度60℃的条件下反应直至不吸氢,然后降温,过滤催化剂,溶剂旋干,得到3-氨甲基四氢呋喃1247g,所述3-氨甲基四氢呋喃的收率为98%。

[0070] 本实施例制备3-氨甲基四氢呋喃的总体收率为82.32%。

[0071] 实施例6

[0072] 如图2所示,本实施例包括以下步骤:

[0073] 步骤一、在容积为2L的三口瓶中,加入1,4-丁烯二醇1320g(15mol),加入2.5g酸性大孔树脂,225℃反应6.5h,得到2,5-二氢呋喃994g(14.2mol),所述2,5-二氢呋喃的收率为94.7%;

[0074] 步骤二、将994g(14.2mol)步骤一中制备的2,5-二氢呋喃与2.0kg二甲苯混合于容积为5L的高压釜内,再加入1.87g均相催化剂HRhCO[P(PhOC₂)₃]₃,向所述高压釜中通入反应气体使釜内压力升至7MPa,在温度为75℃的条件下搅拌15h后,然后降温、排气,再将反应产液放出,蒸出二甲苯,精馏得到3-甲醛四氢呋喃1315.4g(13.14mol),所述3-甲醛四氢呋喃的收率为92.5%;所述反应气体由CO和H₂按照1:1的体积比混合而成;

[0075] 步骤三、将1315.4g(13.14mol)步骤二中制备的3-甲醛四氢呋喃与5.3kg甲醇混合,加入到容积为10L的玻璃反应釜中,加入1194gK₂CO₃(8.64mol),再加入3L纯水,升温至40℃开始搅拌,分5批加入1100g硫酸羟胺(13.4mol),每次间隔25min,加完之后反应2h,用3L乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸镁干燥,溶剂蒸干,得到1453g黄色液体—3-甲肟基四氢呋喃,所述3-甲肟基四氢呋喃的收率为97%;

[0076] 步骤四、在容积为20L高压釜中加入1453g(12.7mol)步骤三中制备的3-肟基四氢呋喃和7.25kg乙酸乙酯,加雷尼镍72g,向高压釜中通入氢气直至釜内压力为0.3MPa,在温度40℃的条件下反应直至不吸氢,然后降温,过滤催化剂,溶剂旋干,得到3-氨甲基四氢呋喃1406g,所述3-氨甲基四氢呋喃的收率为98%。

[0077] 本实施例制备3-氨甲基四氢呋喃的总体收率为82.97%。

[0078] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

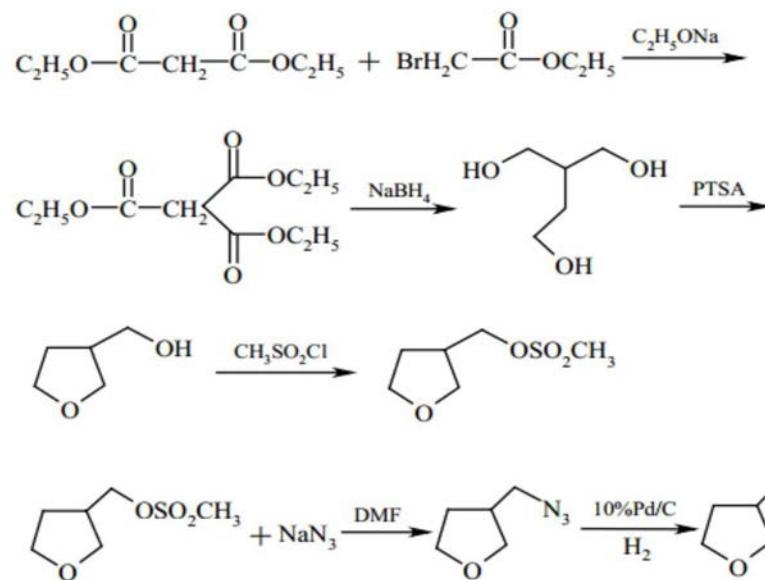


图1

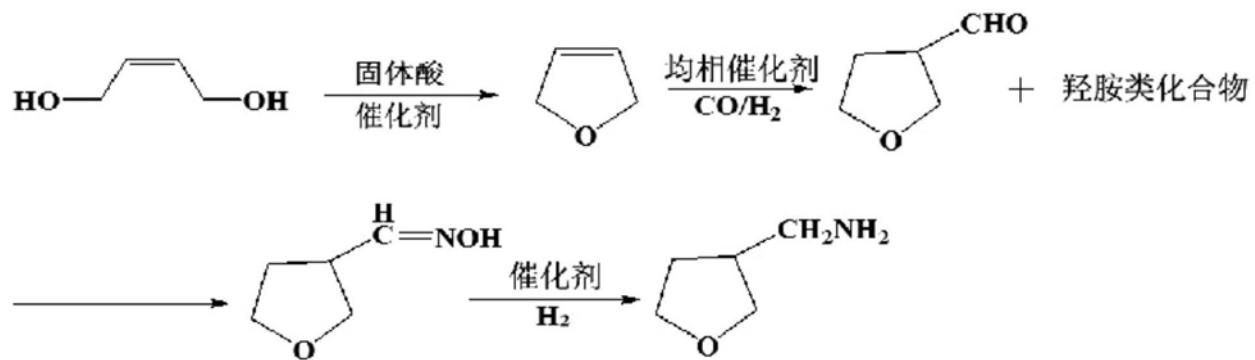


图2

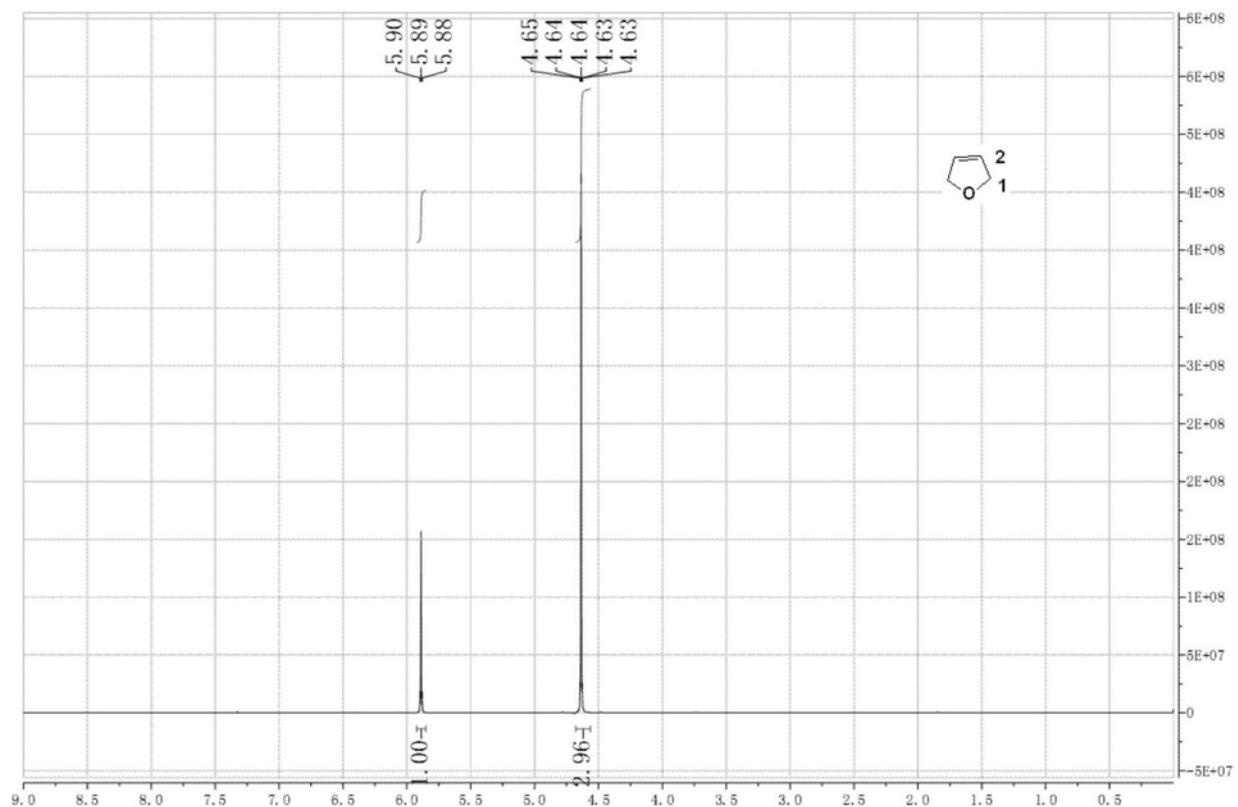


图3

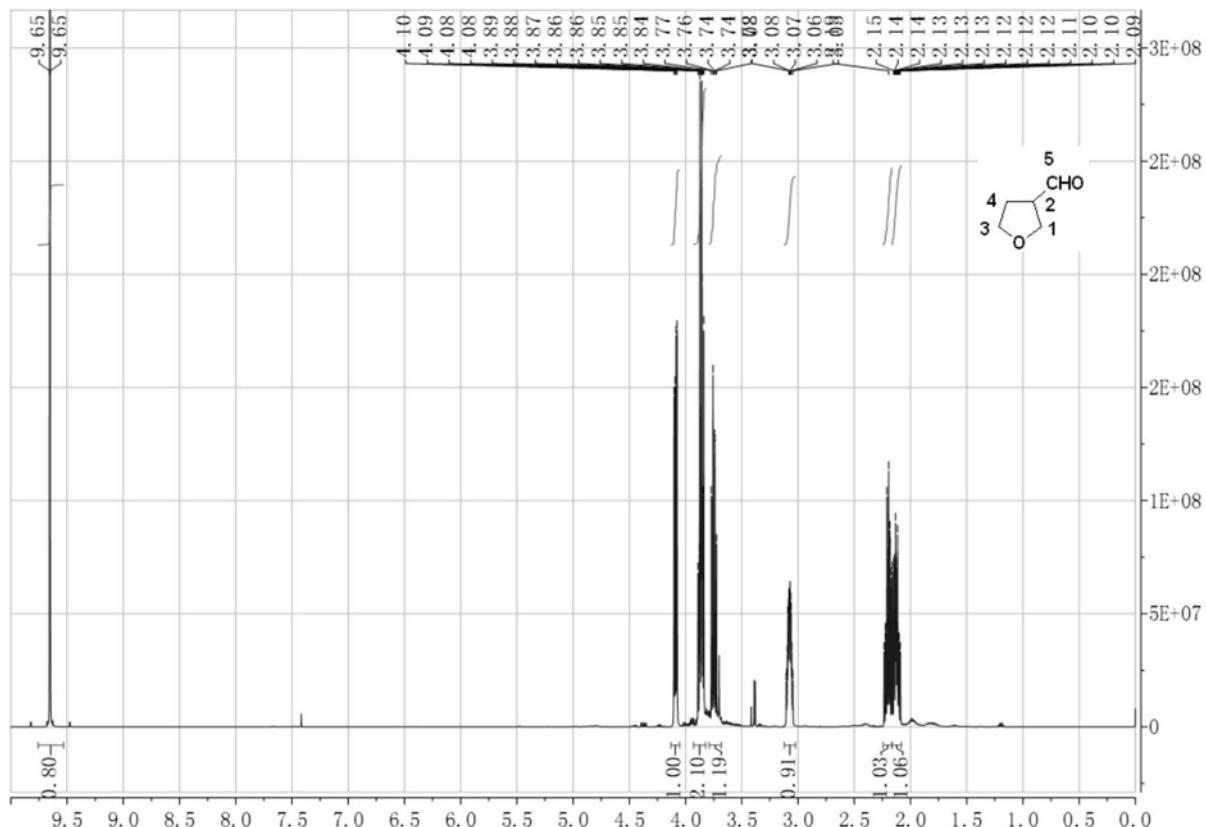


图4

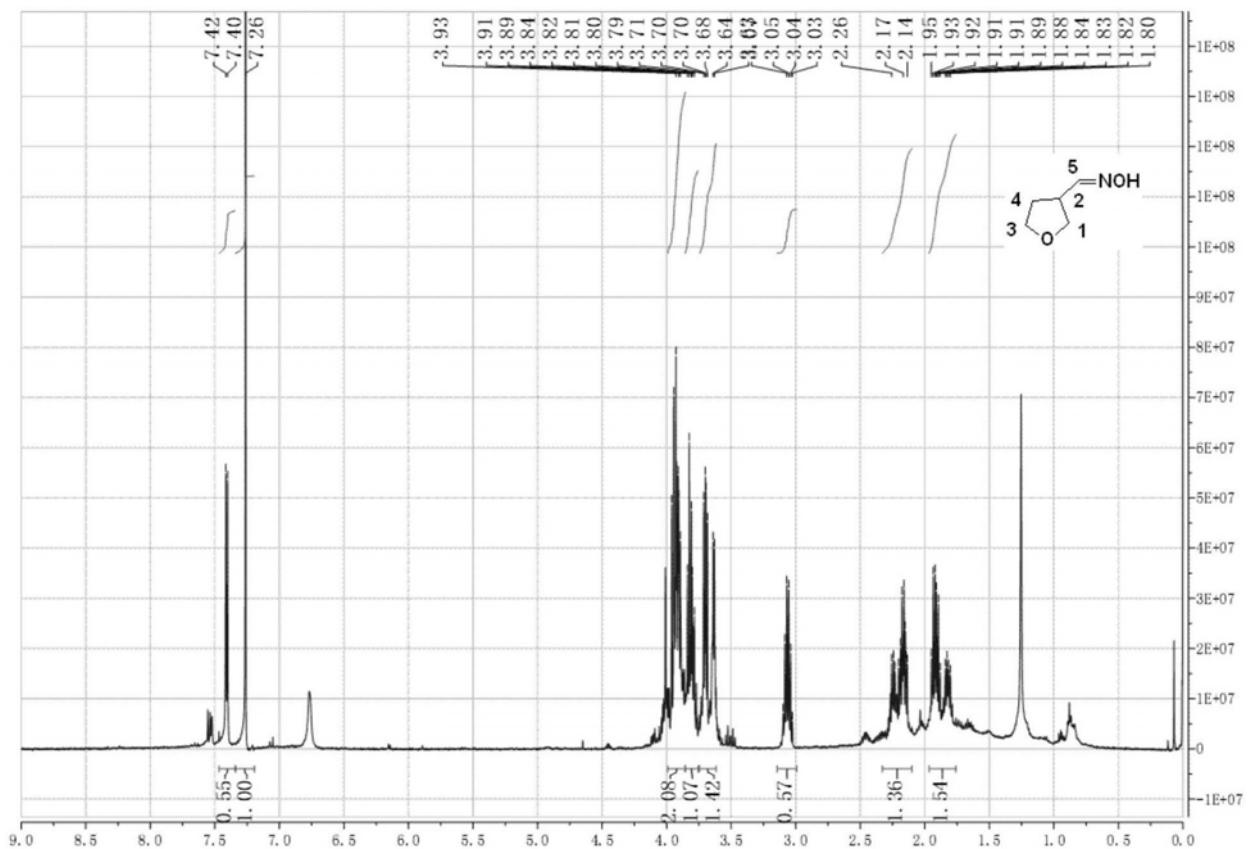


图5

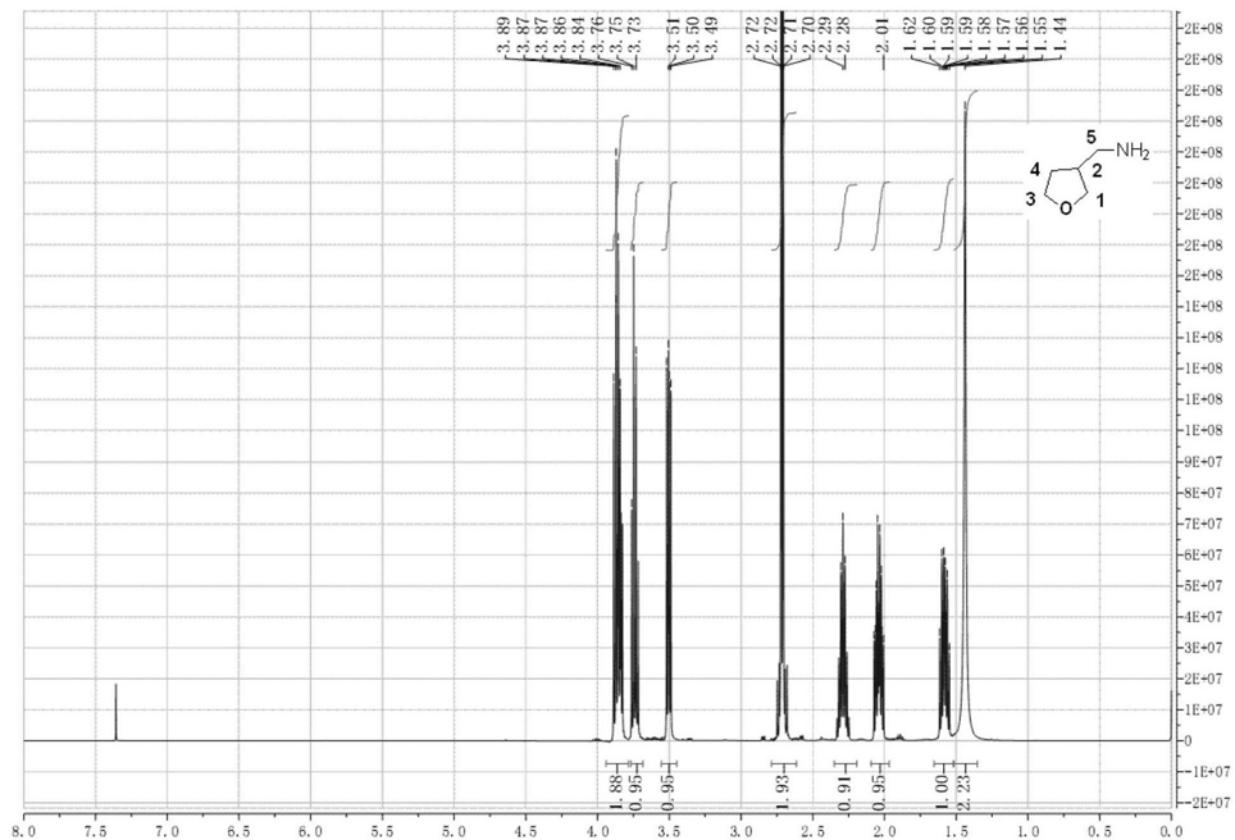


图6