

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07D 223/10 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410100908.6

[43] 公开日 2006 年 6 月 7 日

[11] 公开号 CN 1781908A

[22] 申请日 2004.12.2

[21] 申请号 200410100908.6

[71] 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号

[72] 发明人 邓友全 郭 术 杜正银 朱来英

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司  
代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

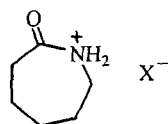
## [54] 发明名称

催化环己酮肟重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺的方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种以 N-质子化己内酰胺为阳离子基团的 Brønsted 酸性离子液体为催化剂和反应介质的催化环己酮肟经 Beckmann 重排反应制备  $\epsilon$ -己内酰胺的方法。在温和的反应温度和较短的反应时间内高转化率高选择性地生成  $\epsilon$ -己内酰胺，而且该酸性离子液体可以重复使用。本发明由于使用以质子化的该反应的产物为阳离子基团的酸性离子液体作为催化剂和反应介质，因而产物不再与酸性离子液体结合，反应结束后无需加碱中和，反应体系简单，不会造成环境污染，酸性离子液体不腐蚀设备，离子液体的制备成本低，节约资源，具有很好的工业应用前景。

1、一种催化环己酮肟重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺的方法，其特征在于以 N-质子化己内酰胺为阳离子基团的 Brønsted 酸性离子液体作为催化剂和反应介质,它的化学结构式用式 (I) 表示:



(I)

其中 X<sup>-</sup> 为 Brønsted 酸 HX 的阴离子基团, X<sup>-</sup> 选自 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ClCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中的一种; 控制反应温度 50-120℃, 反应时间 1-6 小时, 催化环己酮肟重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺。

2、如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于环己酮肟与离子液体的摩尔比为 1: 1-1: 4。

3、如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于反应温度为 70-100℃, 反应时间为 3-5 小时。

催化环己酮肟重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺的方法

## 技术领域

本发明涉及一种催化环己酮肟重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺的方法，具体的讲，本发明涉及一种以 N-质子化己内酰胺为阳离子基团的 Brønsted 酸性室温离子液体为催化剂和反应介质的催化环己酮肟经 Beckmann 重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺的方法。

## 背景技术

$\epsilon$ -己内酰胺是一种重要的化工原料，主要用作尼龙 6 纤维和树脂生产的聚合单体，在纺织、塑料和人造革等行业有广泛用途。 $\epsilon$ -己内酰胺的传统生产工艺为环己酮肟经 Beckmann 重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺。重排采用含 30%  $\text{SO}_3$  的发烟硫酸在 100-130℃ 下进行，反应结束后加入大量氨水使与浓硫酸结合的己内酰胺游离出来。但该工艺有诸多缺点：(1) 副产大量低附加值的硫酸铵 (2-4 吨/吨己内酰胺)；(2) 设备腐蚀严重；(3) 复杂的后续己内酰胺纯化工艺；(4) 产生大量酸性废水污染环境。因此开发一种环境友好、无污染、不产生固体废物、易与反应体系分离的清洁催化工艺成为化学化工研究人员长期以来的研究和开发对象。虽然以分子筛和金属氧化物等固体酸为催化剂的气相 Beckmann 重排在一定程度上解决了上述问题，但苛刻的反应条件 (350 - 500℃ 高温) 及快速催化剂失活使得重排产物中副产物较多且催化剂需要频繁再生。近来有报道 (J. Org. Chem. 1998, 63, 9100) 可以在超临界水中实现环己酮肟重排为己内酰胺，但反应转化率很低，加上超临界水需要高温高压，工业应用难度很大。因此寻找反应条件温和、环境友好的液相 Beckmann 重排反应催化体系和工艺仍有必要。

室温离子液体是完全由特定阳离子和阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的物质。与固态物质相比较，它是液态的；与传统的液态物质相比较，它是离子的。因而，与其他固体或液体材料相比，离子液体往往展现出独特的物理化学性质及特有的功能。自二十世纪八十年代初，世界各国等先后开展离子液体研究以来，室温离子液体以其液态温度范围宽、几乎没有蒸汽压、热容大、热稳定

性高、可重复使用等优异的物理化学性能在有机合成、催化化学、电化学、分离分析、摩擦及润滑等各个领域得到广泛研究。研究表明,质子酸催化的 Beckmann 重排反应的第一步是脞的氮氧键部分质子化,接着形成环亚胺正离子中间体,而离子液体内部强的库仑引力,可以增强这种正电荷中间体的稳定性,并且离子液体的弱配位能力有可能增强从质子酸解离出的氢离子自由度,使其显示更强酸性。因此,在离子液体中比普通溶剂更适宜进行 Beckmann 重排反应。2001 年邓友全等(Tetrahedron Letters, 2001, 42, 403-405)在咪唑基室温离子液体中以磷化合物为催化剂成功实现了环己酮脞高转化高选择性 Beckmann 重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺,但是催化剂不能重复使用,产物与催化体系分离困难。近几年功能化室温离子液体因其高活性、高选择性的反应特性而受到人们的重视。2004 年有文献报道(Tetrahedron Letters, 2004, 45, 2681-2683)使用咪唑类阳离子功能化的离子液体作为反应介质和催化剂能够进行有效的 Beckmann 重排,但弱碱性产物己内酰胺与酸性离子液体仍有相当程度的结合,造成产物与催化剂的分离困难,因而限制了其工业应用前景。因此开发一种高效、与产物己内酰胺易分离、可重复使用的室温离子液体催化体系,是室温离子液体中实现清洁催化环己酮脞 Beckmann 重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺的关键。

值得一提的是  $\epsilon$ -己内酰胺分子具有同咪唑、吡啶类似的三级胺结构,如果同强的 Brønsted 酸结合可以形成以己内酰胺为阳离子的具有 Brønsted 酸性的离子液体。如果将此类离子液体作为催化剂和反应介质催化环己酮脞经 Beckmann 重排制备  $\epsilon$ -己内酰胺,可以想像产物  $\epsilon$ -己内酰胺与以  $\epsilon$ -己内酰胺为阳离子的 Brønsted 酸性离子液体催化剂和介质的结合问题由于存在如下动态平衡反应而得到解决:



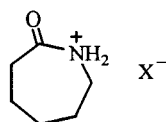
其中  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ 。产物  $\epsilon$ -己内酰胺与以己内酰胺为阳离子的离子液体催化剂和反应介质可以通过适当的分离萃取方法加以分开,不再产生大量的固体副产物,而离子液体催化剂和

反应介质可以再次使用。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种以 N-质子化己内酰胺为阳离子基团的 Brønsted 酸性离子液体为催化剂和反应介质催化环己酮肟经 Beckmann 重排反应制备 ε-己内酰胺的方法。

一种催化环己酮肟重排制备 ε-己内酰胺的方法,其特征在于以 N-质子化己内酰胺为阳离子基团的 Brønsted 酸性离子液体作为催化剂和反应介质,它的化学结构式用式 (I) 表示:



(I)

其中  $X^-$  为 Brønsted 酸 HX 的阴离子基团,  $X^-$  选自  $BF_4^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $ClCH_2COO^-$ ,  $C_6H_4COO^-$ ,  $C_6H_4CH_2COO^-$ ,  $NO_3^-$  中的一种; 控制反应温度 50-120℃, 反应时间 1-6 小时, 催化环己酮肟重排制备 ε-己内酰胺。

本发明环己酮肟与离子液体的摩尔比为 1: 1-1: 4。

本发明较佳反应温度为 70-100℃, 较佳反应时间为 3-5 小时, 反应的副产物仅仅是环己酮。

当 N-质子化己内酰胺 Brønsted 酸性离子液体与环己酮肟的摩尔比为 3:1, 在 90-100℃ 下反应 4 小时, 环己酮肟的转化率为 93.0%-97.3%, 己内酰胺的选择性为 87.0%-95.0%, 相应的副产物环己酮的选择性为 13.0%-5.0%。

本发明与现有工业广泛使用的 Beckmann 重排反应过程和室温离子液体中含磷化合物的催化过程相比, 其特点是:

- (1) 酸性离子液体既是催化剂同时又是反应介质, 简化了反应体系;
- (2) 巧妙利用本反应的产物 ε-己内酰胺和无机或有机酸合成酸性室温离子液体, 使反应生成的产物不再与酸性离子液体结合, 因而无需加碱中和, 不产生固体废物, 有利于产物的分离与纯化;
- (3) 室温离子液体几乎无蒸汽压, 避免了传统有机溶剂挥发带来的环境污染;

- (4) 副产物单一, 仅仅是环己酮, 在工业上可循环使用制备环己酮肟;
- (5) N-质子化己内酰胺 Brønsted 酸性离子液体制备简单, 所用原料己内酰胺比一般合成离子液体所用甲基咪唑更廉价, 大大降低了生产成本;
- (6) 反应过程中不产生有害气体, 更加绿色环保;
- (7) 本方法具有很强的工业可操作性, 适于大规模制备  $\epsilon$ -己内酰胺。

### 具体实施方式

为了进一步说明本发明的详细情况, 下面列举若干实施例, 但不应受此限制。

#### 实施例 1

取己内酰胺氟硼酸离子液体 15mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 50℃保持 3 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 色谱分析, 转化率为 13%, 产物  $\epsilon$ -己内酰胺选择性为 65%, 副产物为环己酮。

#### 实施例 2

取己内酰胺氟硼酸离子液体 20mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 60℃保持 3 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 61%, 产物  $\epsilon$ -己内酰胺的选择性为 81%。

#### 实施例 3

取己内酰胺氟硼酸离子液体 10mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 90℃保持 6 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 90%, 选择性为 84%。

#### 实施例 4

取己内酰胺氟硼酸离子液体 15mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 90℃保持 4 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 95.8%, 选择性为 89.4%。

#### 实施例 5

与实施例 4 同, 但将己内酰胺氟硼酸离子液体的用量放大到 1.0mol, 环己酮肟的用量放大到 0.33mol, 在 500ml 圆底烧瓶中反应, 搅拌下逐渐升温至 90℃保持 4 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 95.0%, 选择性为 87.0%。

#### 实施例 6

取己内酰胺三氟乙酸离子液体 15mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 100℃保持 4 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 97.3%, 选择性为 93.5%。

#### 实施例 7

取己内酰胺苯甲酸离子液体 15mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 100℃保持 4 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 94.6%, 选择性为 92.7%。

#### 实施例 8

取己内酰胺氯乙酸离子液体 15mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 100℃保持 4 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 93.7%, 选择性为 94.6%。

#### 实施例 9

取己内酰胺苯乙酸离子液体 15mmol, 置于 100ml 圆底烧瓶中加入 5mmol 环己酮肟, 搅拌下逐渐升温至 100℃保持 4 小时, 反应物冷至室温得到一均相液态混合物, 取其 1ml 加入 6ml 丙酮, 充分混和, 气相色谱分析, 转化率为 93.0%, 选择性为 95.0%。