

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 231/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510096932.1

[43] 公开日 2007年2月28日

[11] 公开号 CN 1919833A

[22] 申请日 2005.8.26

[21] 申请号 200510096932.1

[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中路
18号

[72] 发明人 邓友全 杜正银 李作鹏

[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

一种酮脞经贝克曼重排反应制备酰胺的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种室温离子液体中酮脞经贝克曼重排反应制备酰胺的清洁催化合成方法。本发明的催化剂选自酰氯化合物，酮脞在室温离子液体中温和的反应条件下高转化高选择性地生成相应的酰胺，产物可以用水萃取，离子液体能够循环使用。这种催化重排方法简单，无污染，不产生固体废物，是一种绿色清洁催化过程，具有较好的工业应用前景。

1、一种酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法，其特征在于该方法以酰氯化合物作为催化剂，以室温离子液体作为反应介质，在常压以及在60-110℃下，反应时间为2-24h的反应条件下，酮肟在催化剂的作用下催化重排反应生成酰胺；其中催化剂选自二氯亚砷、乙酰氯、氯乙酰氯、苯甲酰氯、草酰氯、苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯、对硝基苯磺酰氯、邻硝基苯磺酰氯、间硝基苯磺酰氯、甲烷磺酰氯、三氟甲烷磺酰氯中的一种；室温离子液体选自1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑氯铝酸盐、丁基吡啶四氟硼酸盐、乙基吡啶四氟硼酸盐、乙基吡啶六氟磷酸盐、丁基吡啶氯铝酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑二腈酰胺盐、丁基吡啶二腈酰胺盐、乙基吡啶二腈酰胺盐、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐中的一种。

2、如权利要求1所说的方法，其特征在于酮肟选自丙酮肟、丁酮肟、二苯甲酮肟、苯乙酮肟、对硝基苯乙酮肟、环戊酮肟、环己酮肟、环庚酮肟、环辛酮肟、环十二酮肟中的一种。

3、如权利要求1所说的方法，其特征在于催化剂与酮肟的摩尔比为1:10-10:1。

4、如权利要求1所说的方法，其特征在于催化剂与室温离子液体的摩尔比为1:1-1:40。

一种酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法

技术领域

本发明涉及一种室温离子液体中酰氯化合物催化酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法。

背景技术

室温离子液体 (RTIL) 是指主要由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的盐类, 其熔点一般小于 150°C。它们与传统的有机溶剂、水和超临界流体相比, 具有很多不可比拟的独特性能, 主要表现在: (1) 离子液体是许多有机物、无机物、高分子材料的优良溶剂, 黏度低, 热容大, 多数可以任意比例均相混合; (2) 离子液体通常由难与其它化合物配位的离子构成, 因此它们可以是高极性而不产生配位作用的溶剂; (3) 离子液体与非极性有机溶剂不溶, 因而可为两相体系提供一种非水的、极性替代物; 同时一些离子液体也不溶于水, 可用作与水难溶的极性相; (4) 离子液体的沸点通常在 300°C 左右并开始分解, 所以它不挥发, 几乎没有蒸气压, 这种特性使其可用于高真空系统而不产生对环境的污染问题; (5) 离子液体可以在较宽的温度范围内以液态存在, 不燃烧, 不爆炸, 不氧化, 具有很高的热稳定性; (6) 离子液体具有较高的离子导电性和较宽的分解电压窗口, 因而广泛用于电化学领域中; (7) 离子液体的物理、化学性质可以通过选择适宜的阴、阳离子进行组合而在很广的范围内变化, 因而具有可设计性。由此可见, 室温离子液体是一种具有广阔应用前景的、环境友好的离子型液体材料。

自20世纪80年代初期Seddon等使用离子液体作为极性溶剂进行过渡金属复合物的研究以来, 室温离子液体在有机合成、催化化学、电化学、分离分析、摩擦与润滑等各个领域得到了广泛的研究和应用。

酰氯化合物是一类重要的药物合成和有机合成中间体, 同时它还能催化酮肟在温和的条件下发生Beckmann重排成相应的酰胺。以 ϵ -己内酰胺为例, 它是一种重要的化工原料, 主要用作尼纶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的用途。 ϵ -己内酰胺的传统生产工艺为环己酮-羟胺法, 生成的环己酮肟经Beckmann重排制备 ϵ -己内

酰胺。重排一般采用液相均相强酸催化，80-110℃下转位，催化剂为含30%三氧化硫的发烟硫酸。该工艺反应条件温和，反应时间短，原料转化完全，但仍有诸多问题。(1) 副产大量低附加值的硫酸铵(4.2-4.6t/t己内酰胺)；(2) 设备腐蚀严重；(3) 反应放热剧烈，热量转移困难；(4) 产生大量酸性废水造成环境污染。

发明内容

本发明的目的在于提供一种室温离子液体中酰氯化合物催化酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法。

本发明以酰氯化合物作为催化剂，以室温离子液体作为反应介质，酮肟在酰氯的催化作用下重排生成相应的酰胺。

一种酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法，其特征在于该方法以酰氯化合物作为催化剂，以室温离子液体作为反应介质，在常压以及在60-110℃下，反应时间为2-24h的反应条件下，酮肟在催化剂的作用下催化重排反应生成酰胺；其中催化剂选自二氯亚砷、乙酰氯、氯乙酰氯、苯甲酰氯、草酰氯、苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯、对硝基苯磺酰氯、邻硝基苯磺酰氯、间硝基苯磺酰氯、甲烷磺酰氯、三氟甲烷磺酰氯中的一种；室温离子液体选自1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑氯铝酸盐、丁基吡啶四氟硼酸盐、乙基吡啶四氟硼酸盐、乙基吡啶六氟磷酸盐、丁基吡啶氯铝酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑二腈酰胺盐、丁基吡啶二腈酰胺盐、乙基吡啶二腈酰胺盐、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐中的一种。

本发明的酮肟选自丙酮肟、丁酮肟、二苯甲酮肟、苯乙酮肟、对硝基苯乙酮肟、环戊酮肟、环己酮肟、环庚酮肟、环辛酮肟、环十二酮肟中的一种。

在上述方法中，催化剂与酮肟的摩尔比为1:10-10:1。

在上述方法中，催化剂与室温离子液体的摩尔比为1:1-1:40。

酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法，反应产物可以用水萃取得到。

与传统的强酸催化Beckmann重排工艺相比，本发明具有如下实质性特点：

(1) 催化剂是一种酰氯化合物，以室温离子液体作为反应介质，不产生挥发物，不腐蚀仪器设备，不会造成环境污染；

(2) 反应体系比较简单，不需要另外加入其它助催化剂；

(3) 反应条件温和，在常压和60-110℃的条件下进行；

- (4)酮肟重排反应转化率高, 选择性好, 副产物仅为少量的环己酮;
- (5)反应后处理简单, 具有较好的工业可操作性;
- (6)离子液体可以重复使用, 节约资源。

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, 但不受此限制。

本发明的实施步骤为: 向25ml的圆底烧瓶中加入一定量的酰氯化合物和一定量的酮肟, 放入磁力搅拌子, 加入一定量的室温离子液体在指定温度下反应一定时间。反应结束后气相色谱测定原料的转化率和产物的选择性。

实施例1-14:

本发明实施例1-14所用的酰氯、室温离子液体、酮肟、酮肟的用量、酮肟与离子液体的摩尔比、反应时间、反应温度、产物酰胺以及反应结束后酮肟的转化率和产物酰胺的选择性列于表1中。

表1 酮肟经贝克曼重排反应制备酰胺的方法实施例

实 施 例	离子液体 (mmol)	酰氯 (mmol)	酮肟 (mmol)	酰氯/酮肟/ 离子液体 摩尔比	反应 温度 (°C)	反应 时间 (h)	产物酰胺	转化率 (%)	选择性 (%)
1	1-丁基-3-甲基咪 唑六氟磷酸盐 (20)	亚硫酸酰氯 (1)	环己酮肟 (5)	1/5/20	80	6	己内酰胺	58.5	86.3
2	1-丁基-3-甲基咪 唑六氟磷酸盐 (40)	乙酰氯 (1)	环己酮肟 (5)	1/5/40	80	6	己内酰胺	60.4	87.2
3	1-丁基-3-甲基咪 唑六氟磷酸盐 (30)	草酰氯 (1)	环己酮肟 (5)	1/5/30	80	6	己内酰胺	71.8	82.9
4	1-丁基-3-甲基咪 唑四氟硼酸盐 (40)	苯磺酰氯 (1)	环己酮肟 (5)	1/5/40	80	10	己内酰胺	88.6	96.5

5	1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 (40)	对甲苯磺酰氯 (5)	环己酮肟 (5)	5/5/40	80	10	己内酰胺	92.5	97.1
6	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (40)	对硝基苯磺酰氯 (2)	环己酮肟 (5)	2/5/40	80	8	己内酰胺	97.3	98.2
7	1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐 (40)	对硝基苯磺酰氯 (1)	环己酮肟 (5)	1/5/40	110	2	己内酰胺	84.9	90.6
8	丁基吡啶四氟硼酸盐 (10)	对甲苯磺酰氯 (1)	环戊酮肟 (5)	10/5/10	60	24	己内酰胺	88.1	98.3
9	丁基吡啶氯铝酸盐 (20)	甲烷磺酰氯 (1)	环戊酮肟 (5)	1/5/20	90	15	戊内酰胺	82.6	93.7
10	1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐 (30)	对甲苯磺酰氯 (1)	环辛酮肟 (5)	1/5/30	100	18	辛内酰胺	91.4	92.5
11	1-丁基-3-甲基咪唑二腈酰胺盐 (30)	对甲苯磺酰氯 (1)	丙酮肟 (10)	1/10/30	70	12	N-甲基乙酰胺	85.4	94.8
12	丁基吡啶二腈酰胺盐 (5)	对甲苯磺酰氯 (1)	苯乙酮肟 (5)	1/5/5	80	4	N-苯基乙酰胺	83.5	95.4
13	丁基吡啶三氟甲烷磺酸盐 (40)	邻硝基苯磺酰氯 (1)	二苯酮肟 (5)	1/5/40	80	3	N-苯基苯甲酰胺	86.8	95.2
14	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (40)	苯磺酰氯 (1)	丁酮肟 (20)	1/20/40	100	16	N-甲基丙酰胺	83.7	89.5

注: 表中第 2 列中具体离子液体之后的数字代表该离子液体的加入量, 例如“1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (20)”中的 (20) 表示 20 mmol。

表中第 3 列中具体酰氯之后的数字代表该离子液体的加入量, 例如“亚硫酸氯 (1)”中

的(1)表示1 mmol。

表中第4列中具体反应物酮肟之后的数字代表该反应物酮肟的加入量,例如“环己酮肟(5)”中的(5)表示5 mmol。

实施例15:

实验物料及反应条件与实施例6相同。反应结束后产物用15ml水萃取三次,剩余离子液体体系在100℃、5mmHg的真空下抽除挥发物30分钟,再向其中加入5mmol环己酮肟,在上述相同条件下反应考察催化体系重复使用情况。结果表明第一次重复使用时环己酮肟的转化率为84.9%,己内酰胺的选择性为97.3%;第二次重复使用时环己酮肟的转化率为79.6%,己内酰胺的选择性为90.2%。