

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D225/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120710.6

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252404A

[22]申请日 1999.9.21 [21]申请号 99120710.6

[30]优先权

[32]1998.9.21 [33]FR [31]98/11734

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 J·奥利维耶

D·德鲁泰尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备 ω -十二碳内酰胺的方法

[57]摘要

本发明的目的是一种用于制备 ω -十二碳内酰胺的方法,它包括:a-在酸的存在下,使加溶于有机溶剂中的环十二烷与亚硝基化剂和氯化氢进行光化学反应以生成环十二烷酮肟,和 b-在酸的存在下,使上述肟进行贝克曼重排作用,所述方法的特征在于所用的酸为甲磺酸。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用于制备 ω -十二碳内酰胺的方法，它包括：
 - a-在酸的存在下，使加溶于有机溶剂中的环十二烷与亚硝基化剂
- 5 和氯化氢进行光化学反应以生成环十二烷酮肟，
 - b-在酸的存在下，使上述肟进行贝克曼重排作用，所述方法的特征在于所用的酸为甲磺酸。
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于有机溶剂为一种氯化烃。
3. 根据权利要求2的方法，其特征在于溶剂为氯仿或氯苯。
- 10 4. 根据权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于阶段a中的甲磺酸为反应介质体积的6-12%。
5. 根据权利要求4的方法，其特征在于甲磺酸为反应体积的8-9%。
6. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其特征在于阶段b中的肟
- 15 为甲磺酸中含有10-40%(重量)肟的溶液的形式。
7. 根据权利要求6的方法，其特征在于溶液含有25-35%(重量)的肟。

说明书

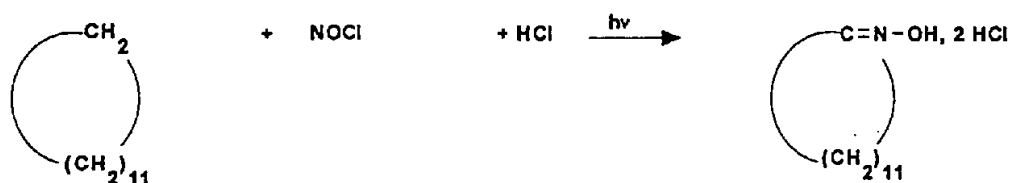
制备 ω -十二碳内酰胺的方法

5 本发明涉及组成聚酰胺 12 基底单体的 ω -十二碳内酰胺的制备方法。更准确地说，本发明涉及一种从环十二烷制备 ω -十二碳内酰胺的方法，其中光亚硝化和贝克曼重排步骤在甲磺酸的存在下进行。

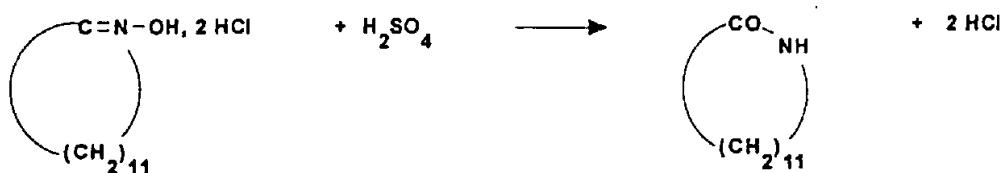
10 人们广泛使用 ω -十二碳内酰胺来制备聚酰胺 12。其工业化生产是众所周知的(例如参见“Procédé de Pétrochimie”，第 2 卷，第 316-322 页，由 Technip 出版，1986 年)。也可以如从环十二烷(HÜLS 和 Ato Chimie 法)、从环十二烷酮(UBE 法)或者从环十二碳三烯一氧化物(Snia Viscosa 法)生产 ω -十二碳内酰胺。

在由 Ato Chimie 所开发的方法中，由以下两个阶段中获得 ω -十二碳内酰胺：

15 - 在第一阶段中，根据以下反应通过使加溶于氯化溶剂中的环十二烷进行光亚硝化作用生成盐酸环十二烷酮肟：



20 - 在第二阶段中，在硫酸的存在下使反应产物进行贝克曼重排作用：



在光亚硝化过程中生成的盐酸环十二烷酮肟为固体并且相当稳定，与反应介质接触时沉积于照射灯的灯壁上。在光的作用下，该

沉积物逐渐转化为一种焦油状的物质，在一段或短或长的时间内将使光化学反应停止进行。

为了克服这个困难，我们知道可以将硫酸加入到反应混合物中(例如参照 FR-B-1 335 822 和 FR-B-1 553 268)。以这种方式当生成盐
5 酸环十二烷酮肟时硫酸即将其萃取。在避免了发生沉积的危险之后，反应即可连续进行。

然而在该方法的第一和第二阶段中，使用硫酸都存在着各种缺点。

在光亚硝化阶段中，硫酸：

- 10
- 使反应介质着色，从而造成反应所必需的光子数量的损失；
 - 由于其粘度高及其离子化特征而导致其在反应介质中的分散发生困难；

- 与亚硝酰氯反应生成亚硝酰酸式硫酸酯(sulfate acid de nitrosyle)，该硫酸酯可使盐酸肟发生降解；

- 15
- 将盐酸肟水解为环十二烷酮肟和羟胺，和
 - 与亚硝基化剂发生反应，它具有延迟反应开始进行的作用，因而具有降低产量的作用。

在贝克曼重排阶段中，反应在超过 135℃ 的高温下进行。因而与使用硫酸有关的各种缺点如下：

- 20
- 在有机化合物的存在下，硫酸发生分解，释放出不合需要的二氧化硫，其含量在含有未反应的环十二烷的有机相循环过程中不断增加；

- 一部分肟被水解为相应的酮；

- 25
- 一部分内酰胺被水解为相应的氨基酸，在过程条件下无法进行回收，不具备利用价值，和

- 硫酸可以将由酸性相所承载的氯化反应溶剂分解为对人体有毒害性的光气。

此外，所有由此工业方法产生的含有硫酸的废水只能以漫长、

艰难和昂贵的代价进行循环，因特别需要使用将酸浓缩的步骤以及除去有机化合物的步骤。

我们现在发现，通过有利地采用甲磺酸代替硫酸可以克服以上各种缺点，因而也不影响该方法的总收率。

5 因此本发明的目的是一种用于制备 ω -十二碳内酰胺的新方法，它包括：

a-在酸的存在下，使加溶于有机溶剂中的环十二烷与亚硝基化剂和氯化氢进行光化学反应以生成环十二烷酮肟，和

b-在酸的存在下，使上述肟进行贝克曼重排作用，

10 所述方法的特征在于所用的酸为甲磺酸。

通过以下的叙述将可以更清楚地理解根据本发明的方法。

光亚硝化阶段

15 为了进行所述反应，该方法通常在反应器中进行，其中将包含在有机溶剂和甲磺酸的溶液中的环十二烷、氯化氢和亚硝基化剂的混合物导入到该反应器中，然后用光照射该混合物。

可以根据本领域技术人员公知的各种方法，例如可以通过使丁二烯进行环三聚作用、并使所形成的环三烯进行加氢作用来获得环十二烷。

20 将环十二烷加溶于一种适宜的有机溶剂如氯化烃，例如氯仿或氯苯中。溶剂中环十二烷的含量通常为 0.1-40% (重量)、优选为 20-30% (重量)。

甲磺酸通常以水溶液的形式使用，其含量可为 70-90% (重量)、优选为 95-99% (重量)。

25 所用的甲磺酸通常为反应介质的 6-12% (体积)、优选为 8-9% (体积)。

亚硝基化剂选自亚硝酰氯、氧化氮和氯的混合物以及在反应介质中可以生成亚硝酰氯的各种化合物，如与氯化氢反应的各种亚硝

酸烷基酯。优选使用亚硝酰氯。

调节亚硝基化剂的加入量，使其在反应介质中的浓度为 0.1-25 克/升、优选为 1-2 克/升。

将氯化氢以无水气体并相对于亚硝基化剂呈过量的形式导入。

5 优选使用其在溶剂中环十二烷溶液中为饱和的形式。

通过发射出辐射波长为 500-700 纳米、优选为 565-620 纳米的一种或一种以上汞蒸汽或钠蒸汽灯来进行照射。

所述反应在 -20 至 $+40^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $+10$ 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

10 该阶段通常在剧烈的搅拌下进行。在本发明中，术语“剧烈搅拌”应理解为使反应体积以每小时更新至少 100 次的搅拌。为了做到这一点，可以使用任何搅拌装置，如一种或一种以上的涡轮机或循环泵。

光亚硝化作用通常在可以间歇或连续操作的反应器中进行。优选连续操作。

15 照射后经倾析使反应混合物分离出来，并回收在酸性相中的环十二烷酮肟。酸性相中环十二烷酮肟的含量可能相差甚大。不过由于各种工业条件上的原因，优选肟的含量为 10-40% (重量)、更优选为 25-35% (重量)。

20 贝克曼重排阶段

该阶段通常在加热及剧烈搅拌下进行操作的反应器中进行。

25 通常将光亚硝化阶段结束后所得的环十二烷酮肟导入到反应器中。由于所述反应相当高的放热性而导致安全性方面的显而易见的原因，优选将所述肟溶液导入到含有适宜体积的保持在进行重排反应所需的温度下的甲磺酸的反应器中。如本领域技术人员所公知的那样，根据所述反应是连续进行还是间歇进行，这个体积可能相差甚大。

该过程通常在 $120-180^{\circ}\text{C}$ 、优选在 $140-160^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行，反

应时间为使在反应器内的停留时间为 2 分钟-1 小时、优选为 15-30 分钟。

重排反应在以上所定义的剧烈搅拌的条件下进行。

5 如此便回收了 ω -十二碳内酰胺在甲磺酸中的溶液。为了得到纯度超过 99% 的 ω -十二碳内酰胺，通常使该溶液进行一种或一种以上的分离及提纯处理。

对所回收的甲磺酸可很容易地进行提纯，如通过简单蒸馏的方法，然后重新导回到过程中去。

以下各实施例对本发明可进行说明。

10

实施例

a-光亚硝化作用

15 连续将环十二烷在氯仿中的溶液(450 克/升；1 升/小时)、饱和的无水气态氯化氢、亚硝酰氯和 90% 的甲磺酸水溶液导入到装有功率为 400 瓦、最大辐射波长为 595 纳米左右的钠蒸汽灯的 2 升反应器(工作体积)中。调节亚硝酰氯的流量使其在反应器中的浓度保持在 2 克/升反应介质。所导入的甲磺酸溶液的体积为反应介质总体积的 10%。

将来自反应器的气态流出物导入到冷凝器(回收溶剂)以及含有碳酸钠溶液的搅拌器(截留盐酸)中。

20

将反应介质连续以约 1.1 升/小时的速率移注过滤并倾析。在稳定的速率(régime)下在水相中回收了 0.52 摩尔/小时的盐酸环十二烷酮肟和 0.00867 摩尔/小时盐酸氯代环十二烷酮肟，在有机相中回收了 0.0208 摩尔/小时的一氯代环十二烷和 8.25×10^{-4} 摩尔/小时的二氯代环十二烷。

25

每小时所转化的环十二烷的摩尔数等于 0.55。基于未反应的环十二烷计，盐酸环十二烷酮肟的摩尔选择性等于 0.928。

b-贝克曼重排作用

用 1 小时，将 231 克在阶段 a 中经倾析分离出来的含有 31% (重

量)环十二烷酮肟(0.363 摩尔)的酸相在 1 个多小时内加入到 100 克保持在 120℃ 并搅拌下的甲磺酸中。为了完成重排作用将反应介质在 135-140℃ 加热 1 小时。

5 将水(30% (重量))加入到反应介质中使 ω -十二碳内酰胺发生沉淀并过滤。将滤饼溶解于环己烷/甲苯(50/50 v/v)混合物中并进行重结晶。该操作重复 2 次。

如此回收了 70.9 克 ω -十二碳内酰胺(收率: 99%)。

ω -十二碳内酰胺合成的总收率等于 91.8% ($0.928 \times 99\%$)。

10

比较实施例

过程在上述实施例的各种条件下进行, 修改之处为用硫酸代替甲磺酸。

a-光亚硝化作用

15 稳定的速率下在水相中回收了 0.433 摩尔/小时的盐酸环十二烷酮肟和 0.011 摩尔/小时盐酸氯代环十二烷酮肟, 在有机相中回收了 0.016 摩尔/小时的一氯代环十二烷和 5×10^{-4} 摩尔/小时的二氯代环十二烷。每小时转化的环十二烷的摩尔数等于 0.495。

基于未反应的环十二烷计, 盐酸环十二烷酮肟的摩尔选择性等于 0.875。

20

b-贝克曼重排作用

用 1 小时, 将 250 克在阶段 a 中经倾析分离出来的含有 30% (重量)环十二烷酮肟(0.38 摩尔)的酸相加入到 100 克保持在 120℃ 并搅拌下的 98% 硫酸中。在 135-140℃ 下 1 小时后除了含 ω -十二碳内酰胺外, 反应介质还含有 1.125 克环十二烷酮、0.75 克 12-氨基十二酸以及约 500ppm 二氧化硫。重排气体含有二氧化硫(其数量相应于约 1% 原料硫酸发生分解所产生的量)和几十个 ppm 的光气。

25

在实施例 1 的条件下进行萃取后回收了 73.12 克 ω -十二碳内酰胺(收率: 97.5%)。

ω -十二碳内酰胺合成的总收率等于 85%。