

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480026973.7

[51] Int. Cl.

C07D 233/60 (2006.01)
C07C 15/44 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07C 13/20 (2006.01)
C07C 13/12 (2006.01)
C07C 2/64 (2006.01)

[43] 公开日 2006年10月25日

[11] 公开号 CN 1852898A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 205/06 (2006.01)

C07C 205/12 (2006.01)

[22] 申请日 2004.9.15

[21] 申请号 200480026973.7

[30] 优先权

[32] 2003.9.18 [33] JP [31] 325590/2003

[32] 2003.11.4 [33] JP [31] 374512/2003

[32] 2004.2.5 [33] JP [31] 029219/2004

[32] 2004.2.13 [33] JP [31] 036947/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/013467 2004.9.15

[87] 国际公布 WO2005/028446 日 2005.3.31

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.17

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京

共同申请人 横山千昭

[72] 发明人 横山千昭 乔 焜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 王 健

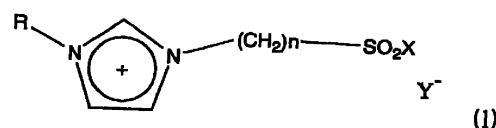
权利要求书 4 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

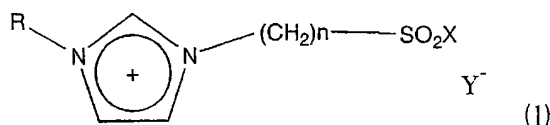
离子性液体及使用离子性液体的反应方法

[57] 摘要

本发明提供作为烷化反应、硝化反应、贝克曼重排反应等的催化剂有用的、对空气和水是稳定的新颖的酸性离子性液体，同时提供使用该离子性液体的反应方法。本发明是以上述式(1)表示的离子性液体，其中，X表示卤原子或者羟基，Y⁻表示CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、或者I⁻，n表示2~16的整数，R表示甲基、烯丙基或者乙烯基。该离子性液体不仅显示布朗斯台德酸性或者路易斯酸性，而且是不溶于许多有机溶剂的液体，因此作为弗里德尔-克拉夫茨反应、硝化反应、贝克曼重排反应的催化剂或溶剂是有用的，从反应混合物的分离、再使用也是容易的。



1. 以下述式 (1) 表示的离子性液体,
[化 1]



式中, X 表示卤原子或者羟基, Y^- 表示 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、或者 I^- , n 表示 2~16 的整数, R 表示甲基、烯丙基或者乙烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的离子性液体, 其中, R 是甲基。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的离子性液体, 其中, Y^- 是 $CF_3SO_3^-$ 。
4. 根据权利要求 1~3 中的任一项所述的离子性液体, 其中, n 是 3 或者 4。
5. 根据权利要求 1~4 中的任一项所述的离子性液体, 其中, X 是氯原子。
6. 芳香族化合物的烷化方法, 其特征在于, 在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体的存在下, 使芳香族化合物和烯烃类发生反应。
7. 芳香族化合物的烷化方法, 其特征在于, 在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体和以 $M(OTf)_m$ 表示的三氟甲基磺酸盐的存在下, 使芳香族化合物和烯烃类发生反应, 其中, M 表示 2 价或 3 价的金属原子, Tf 表示 SO_2CF_3 , m 表示 2 或 3 的整数。
8. 根据权利要求 7 所述的芳香族化合物的烷化方法, 其中, M 是钪, m 是 3。
9. 根据权利要求 6~8 中的任一项所述的芳香族化合物的烷化方法, 其中, 烯烃类是芳香族烯烃类。
10. 根据权利要求 9 所述的芳香族化合物的烷化方法, 其中, 芳香族烯烃类是芳香族乙烯系化合物。

11. 根据权利要求 10 所述的芳香族化合物的烷化方法, 其中, 芳香族乙烯系化合物是苯乙烯或者具有 1 个或 2 个甲基的甲基苯乙烯类。

12. 根据权利要求 6~8 中的任一权利要求所述的芳香族化合物的烷化方法, 其中, 烯烃类是脂肪族烯烃类。

13. 根据权利要求 6~12 中的任一权利要求所述的芳香族化合物的烷化方法, 其中, 芳香族化合物是具有 1 个或 2 个甲基的甲基苯类。

14. 烷基取代芳香族化合物的制造方法, 其特征在于, 包括在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体的存在下, 使芳香族化合物和烯烃类发生反应的工序。

15. 烷基取代芳香族化合物的制造方法, 其特征在于, 包括在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体和以 $M(OTf)_m$ 表示的三氟甲基磺酸盐的存在下, 使芳香族化合物和烯烃类发生反应的工序, 其中, M 表示 2 价或 3 价的金属原子, Tf 表示 SO_2CF_3 , m 表示 2 或 3 的整数。

16. 根据权利要求 14 或 15 所述的烷基取代芳香族化合物的制造方法, 其中, 芳香族化合物是具有 1 个或 2 个甲基的甲基苯类, 烯烃类是苯乙烯或者具有 1 个或 2 个甲基的甲基苯乙烯类。

17. 芳香族化合物的硝化方法, 其特征在于, 在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体的存在下, 使芳香族化合物和硝酸发生反应。

18. 根据权利要求 17 所述的芳香族化合物的硝化方法, 其中, 芳香族化合物是苯、单烷基苯或者一卤代苯。

19. 根据权利要求 17 或 18 所述的芳香族化合物的硝化方法, 其中, 在不存在离子性液体以外的催化剂下进行反应。

20. 硝基取代芳香族化合物的制造方法, 其特征在于, 包括在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体的存在下, 使芳香族化合物和硝酸发生反应的工序。

21. 根据权利要求 20 所述的硝基取代芳香族化合物的制造方法, 其中, 芳香族化合物是苯、单烷基苯或者一卤代苯, 硝基取代芳香族化合物是苯、单烷基苯或者一卤代苯的一硝基化合物。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的硝基取代芳香族化合物的制造方

法，其中，在不存在离子性液体以外的催化剂下进行反应。

23. 根据权利要求 20~22 中的任一项所述的确基取代芳香族化合物的制造方法，该方法具有下述工序：使芳香族化合物和硝酸发生反应的工序；接着，从得到的反应混合物使含有离子性液体的相与含有芳香族化合物的相进行相分离的工序；从含有芳香族化合物的相回收确基取代芳香族化合物的工序；以及根据需要，调整硝酸浓度后在芳香族化合物和硝酸的反应中再使用含有离子性液体的相的工序。

24. 贝克曼重排反应方法，其特征在于，在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体的存在下，使脒类进行贝克曼重排。

25. 根据权利要求 24 所述的贝克曼重排反应方法，其中，使离子性液体担载或者结合在担载物上进行使用。

26. 根据权利要求 24 或 25 所述的贝克曼重排反应方法，其中，脒类是酮脒类。

27. 根据权利要求 26 所述的贝克曼重排反应方法，其中，酮脒类是环己酮脒。

28. 内酰胺类的制造方法，其特征在于包括在权利要求 1~5 中的任一项所述的离子性液体的存在下使酮脒类进行贝克曼重排的工序。

29. 根据权利要求 28 所述的内酰胺类的制造方法，其中，使离子性液体担载或者结合在担载物上进行使用。

30. 根据权利要求 28 或 29 所述的内酰胺类的制造方法，其中，酮脒类是环己酮脒，内酰胺类是 ϵ -己内酰胺。

31. 根据权利要求 28~30 中的任一项所述的内酰胺类的制造方法，其中，相对 1 摩尔环己酮脒，使用 0.05~2 摩尔的离子性液体。

32. 根据权利要求 31 所述的内酰胺类的制造方法，其中，相对 1 摩尔环己酮脒，使用 0.1~2 摩尔的离子性液体。

33. 根据权利要求 28~31 中的任一项所述的内酰胺类的制造方法，其中，使酮脒类发生贝克曼重排的工序在 10~80℃ 的温度范围进行。

34. 根据权利要求 28~33 中的任一项所述的内酰胺类的制造方法，该制造方法具有下述工序：使酮脒类发生贝克曼重排的工序；接着，将

反应混合物进行利用 CO₂ 的超临界萃取的工序；从萃取液回收内酰胺类的工序；以及将不被萃取而残留的离子性液体再使用于酮肟类的贝克曼重排反应的工序。

离子性液体及使用离子性液体的反应方法

技术领域

本发明涉及新颖的离子性液体及使用离子性液体的反应方法或者使用该反应方法的化合物的制造方法。对于使用该离子性液体的反应来说，有烷化反应、硝化反应和贝克曼重排反应。

背景技术

近年来，离子性液体在合成化学领域作为有发展前途的溶剂正在被认识，正期望在醛醇缩合反应、狄尔斯-阿德耳反应、克莱森重排反应、海克(heck)反应、贝克曼重排反应、弗里德尔-克拉夫茨反应、Baylis-Hillman反应、硝化反应、不对称合成反应等许多化学反应中能够利用的可能性。

离子性液体是由阴离子和有机阳离子构成的有机盐，具有低于或等于一百几十摄氏度的熔点，几乎没有蒸汽压，虽然是离子性，但粘性低，是耐热性的，液体温度范围广，离子导电性高，可以作为水不溶性的、可以作为酸性的、是稳定的等特征的新颖的物质群，作为再可利用的溶剂，作为催化剂或者电解质，具有根本上改革以往的材料或系统的潜在的可能性，在学术上显露头角，从产业界来说也非常期望(参照现代化学，2001年3月号，56-62页)。

离子性液体的最重要的特征，是所谓通过深刻地注意选择阳离子和阴离子，能够使化学的和物理的特性精密地最佳化，进而是所谓利用不同的官能团能使阳离子、阴离子自身改性。而关于离子性液体，已知有种种的化合物，但要求具有作为催化剂和溶剂的作用，而且在反应系中不分解，反复使用可能的离子性液体。J. Am. Chem. Soc, 2002年，124，5962-5963页报道了以一种磺酸基赋予功能的布朗斯台德酸性离子性液体适合作为酯化或醚化反应催化剂。

但是，像1-正丁基-3-甲基咪唑鎓盐-四氟硼酸盐(BMImBF₄)

或 1-正丁基-3-甲基咪唑鎓盐-六氟磷酸盐 (BMImPF₆) 众所周知的离子性液体, 对空气或水是稳定的, 但一般认为是中性的, 在大部分情况下只作为溶剂使用。氯铝酸盐离子性液体, 也作为酸性催化剂发挥作用, 对空气或水具有反应性, 因此成为实用化的大障碍。

关于使用链烯的芳香族烃的弗里德尔-克拉夫茨-烷化反应的例子, 在 J. Mol. Catal. A, 2001 年, 171, 81-84 页等中也有在氯铝酸盐离子性液体中进行反应这样的报道。另外, 在 Chem. Commun. 2000 年, 1695-1696 页中报道了使用阳离子部分具有 n-Bu 基和 C₄H₉-SO₃H 结合在咪唑的 N 原子上的结构, 阴离子部分是 CF₃SO₃ 的离子性液体 (1a) 和阳离子部分是 P(Ph)₃C₃H₆SO₃H、阴离子部分是 P-CH₃-C₆H₄-SO₃ 的离子性液体 (2a), 进行一些反应。该反应是酯化反应、醇的脱水二聚化反应、邻二叔醇重排反应等, 但认为离子性液体 (2a) 优良。

由利用弗里德尔-克拉夫茨反应的芳香族烃与链烯引起的烷化反应, 在化学工业中是最重要的反应之一。作为最典型的例子, 有通过利用苯乙烯进行二甲苯的烷化制造 1-苯基-1-二甲苯基乙烷 (PXE)。PXE 是作为压敏记录材料、增塑剂、载热体、电绝缘油等溶剂正被广泛使用的无色的合成油。

由烷基苯和苯乙烯类的烷化反应得到的多环芳香族烃在相溶性、耐热性、润滑性、电气性质上具有优良的特性, 提供适合于增塑剂、高沸点溶剂、载热体、电绝缘油、液压油、润滑油等广泛用途的合成油。该合成油, 在这些用途中具有优良的特性, 虽然是优选的合成油, 但成为原料的苯乙烯类具有极易聚合的特性, 因此使用通常的烷化催化剂, 不能收率良好地得到作为目的的烷基苯。

很早就在硫酸的存在下进行该反应。特开昭 47-29351 号公报提出了作为催化剂使用 70~95% 浓度的硫酸, 而且使反应系中的苯乙烯的浓度保持在小于或等于 5 重量%, 使生成物的浓度保持在小于或等于 50 重量%, 在低于或等于 30℃ 的温度下进行搅拌使苯乙烯和二甲苯或者甲苯发生反应的方法。该方法在反应结束后的催化剂去除时, 用 NaOH 中和酸, 因此副生成 Na₂SO₄, 需要在中和水洗的后处理中花费

大的费用的同时，需要防止装置的腐蚀、防止由废水引起的环境污染。

为了克服这些问题，开发了使用二氧化硅-氧化铝或沸石等固体酸催化剂，用苯乙烯使二甲苯烷化而合成 PXE 的方法。特开昭 53-135959 号公报提出了使用苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯的至少一种的苯乙烯类使侧链烷基的碳原子数 1~4 的烷基苯发生烷化的方法中，在已控制组成、细孔径和比表面积的二氧化硅-氧化铝固体酸催化剂层中，于温度 100~200℃用液相连续地供给烷基苯和苯乙烯类进行烷基苯的烷化的方法。该方法没有像浓硫酸催化剂法那样的后处理问题，但由于苯乙烯的低聚物化生成物将催化剂的活性点密闭，而发生急速的催化剂失活，因此频繁的催化剂赋活操作就成为必要。

在 Chem. Commun. 2000 年，1695-1696 页中记载了作为催化剂使用离子性液体和三氟甲基磺酸铈，使芳香族化合物烷化的方法。这里，作为离子性液体，使用 [emim][SbF₆]、[emim][BF₄]、[emim][OTf] 或 [bmim][PF₆]，这些化合物有发生分解而产生 HF 等酸的危险。这使离子性液体的再使用变得困难，由生成的酸引起的腐蚀成为问题。再有，在该反应中，离子性液体不作为催化剂，而作为溶剂发生功能，当过程化时大量的离子性液体就成为必要。再者，这里，[emim]⁺表示 1-乙基-3-甲基咪唑鎓盐阳离子，[bmim]⁺表示 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐阳离子。

由利用弗里德尔-克拉夫茨反应的芳香族化合物的链烯引起的烷化反应，在化学工业中是最重要的反应之一，作为最典型的例子，有使苯和碳原子数大于或等于 2 的脂肪族烯烃发生反应，制造乙基苯、辛基苯等烷化芳香族烃。这些烷化芳香族烃作为苯乙烯原料或表面活性剂原料是有用的。

由利用弗里德尔-克拉夫茨反应的芳香族化合物的链烯引起的烷化反应，往往使用像通常的无机酸那样的质子酸、像 AlCl₃ 或 BF₃ 那样的路易斯酸、沸石等固体酸催化剂进行。但是，除了使用固体酸催化剂的场合外，有大量地产生废酸等废弃物这样的问题。另一方面，使用固体酸催化剂的方法，在反应收率和催化剂寿命上往往存在问题，

特别在链烯的分子量大的情况下成为问题。

另外，特表平 8-508754 号公报提出了在离子性液体的存在下，使芳香族烃和烯烃发生反应进行烷化时，作为离子性液体使用 a) 式 R_nMX_{3-n} (R 是烷基、M 是 Al 或者 Ga, X 是卤素, n 是 0~2) 的化合物和 b) 烃基取代卤化咪唑鎓盐、烃基取代卤化吡啶鎓盐，具体地说，限于教导乙基苯的制造。

特开平 11-199525 号公报记载了以 $Sc(OTf)_3$ 那样的稀土元素的三氟甲基磺酸盐化合物作为催化剂，使芳香族化合物进行烷化的方法，教导三氟甲基磺酸盐化合物作为弗里德尔-克拉夫茨反应催化剂是有效的。特表 2001-509134 号公报记载了使用以在离子性液体中溶解氯化铝那样的路易斯酸的催化剂，使芳香族化合物进行烷化的方法。这里，作为离子性液体，其碱例示出季铵盐、咪唑啉盐、吡啶鎓盐、铊盐或者磷鎓。

另一方面，以硝基苯为代表的硝化芳香族化合物，在硫酸那样的催化剂存在下，使浓硝酸和芳香族化合物发生反应而得到。但是，在这样的反应中生成大量的废酸，而产生环境上的问题。作为催化剂，除了硫酸以外，已知有是路易斯酸的三氟化硼和固体酸催化剂，但在废催化剂的处理等上存在问题。

作为可能再使用的催化剂，在 Chem. Commun. 1996 年，469-470 页中记载了使用乙酸酐和沸石硝化的方法，但在乙酸酐的处理等上存在问题。另外，在 Chem. Commun. 1997 年，613-614 页中记载了使用镧系元素(III)三氟甲基磺酸盐催化剂的硝化方法，但需要使用二氯甲烷等有害的溶剂。

可是，在 J. Org. Chem. 2001 年，66 卷，35-40 页中公开了作为离子性液体使用 [emim] [X] (这里，emim 表示 1-乙基-3-甲基咪唑鎓盐，X 表示 CF_3COO 、 NO_3 、 Al_xCl_y 、 BF_4 、 PF_6 、 OTf)，使芳香族化合物进行硝化的方法，但除了必须使用作为催化剂的路易斯酸以外，作为硝化剂使用硝酸酯或盐。

接着，贝克曼重排反应，例如通过使用像硫酸、发烟硫酸、氯磺

酸、氟化氢、多磷酸、五氯化磷和类似物质那样的强酸处理酮肟、醛肟来进行。例如，在使用硫酸或者发烟硫酸时，在重排反应后得到硫酸酰胺复合物，此时要求的酰胺通过在通常的氨中中和反应混合物可以取出，在该过程中副生成大量的硫酸铵。

在使用贝克曼重排反应的工业的应用例中，有从像环己酮肟那样的酮肟制造像 ϵ -己内酰胺那样的内酰胺的方法。该 ϵ -己内酰胺等内酰胺类是尼龙的原料，是工业上重要的材料。 ϵ -己内酰胺通过使用发烟硫酸的环己酮肟的贝克曼重排反应进行工业生产，副生成大量的硫酸铵，因此希望开发不副生成硫酸铵的方法。

特开平 09-3041 号公报提出了以 ϵ -己内酰胺为原材料，在氨、氢、水蒸汽的存在下，使用金属氧化物催化剂，通过气相反应，不副生成硫酸铵的方法，特开平 09-241236 号公报提出了以环己酮肟为原材料，在气相下通过和 β 型沸石接触，不副生成硫酸铵的方法，特许第 3254751 号公报提出了以环己酮肟为原材料，使用高二氧化硅沸石催化剂，在气相下通过贝克曼重排反应，不副生成硫酸铵的方法，但是在高温下的气相反应和固体酸催化剂的再生中都需要能量，因此希望开发可能在更低温度下反应、能够容易再循环的方法。

在 Tetrahedron lett. 2001 年，42 卷，403-405 页报道了在酮肟的贝克曼重排反应中，作为催化剂使用的是离子性液体的正丁基吡啶鎓-四氟合硼酸盐和 PCl_5 ，就能定量地合成 ϵ -己内酰胺。但是，在用水进行后处理时，副生成 HCl ，及作为助催化剂必需添加 PCl_5 ，从催化剂系的再生是困难来看、从工业的观点考虑，还不能说是能够充分满足的方法。

在 J. Am. Chem. Soc, 2002 年，124 卷，5962-5963 页中记载了使用阳离子部分具有 n -Bu 基和 $C_4H_9-SO_3H$ 结合在咪唑的 N 原子上的结构、阴离子部分是 CF_3SO_3 的离子性液体等，进行酯化反应或醇的脱水二聚化反应等的酸催化反应，但这些布朗斯台德酸性离子性液体不进行酮肟的贝克曼重排反应。

发明内容

本发明以提供作为弗里德尔-克拉夫茨反应的催化剂等有用的新颖的离子性液体为目的。另外的目的以提供由使用离子性液体的弗里德尔-克拉夫茨反应引起的芳香族化合物的烷化反应方法为目的。另外，其他的目的以提供使用芳香族化合物的离子性液体的硝化反应方法为目的。再有，另一个目的以提供使用离子性液体或者其担载物的酮肟类的贝克曼重排反应方法为目的。再一个目的以提供烷基取代芳香族化合物、硝基取代芳香族化合物和内酰胺类的新颖的制造方法为目的。

本发明人等进行了锐意研究认为，像上述的布朗斯台德酸性离子性液体如果再和亚硫酸氯发生反应，就应该能转换成对空气、水是稳定的一种路易斯酸性离子性液体。于是，像上述的布朗斯台德酸性离子性液体和这样制作得到的路易斯酸性离子性液体，同时具有对空气和水的稳定性及酸性这样的特征，因而作为化学合成中的酸性催化剂被期待是有希望的催化剂。

因此，本发明人等对关于这样制作得到的离子性液体作为弗里德尔-克拉夫茨-烷化反应、硝化反应和贝克曼重排反应的催化剂利用的研讨，进行了锐意研究，发现都具有优良的反应性，而且是可能再使用的催化剂，从而完成了本发明。

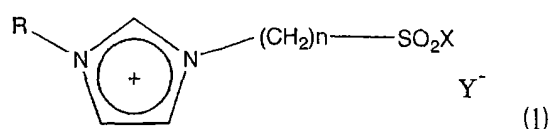
例如，发现在使用苯乙烯的二甲苯的烷化时，即使是比使用固体酸催化剂时的反应温度 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 更低的 70°C ，也有效地发生反应，而且是可能再使用的催化剂。于是，反应原料和生成物的哪一个也不和离子性液体混合，因此等于反应通过双液相系进行，具有生成物在反应后能够容易分离的好处。在本发明人等所知的范围，这是第一次以在空气和水中稳定的离子性液体作为催化剂使用的链烯引起的芳香族化合物弗里德尔-克拉夫茨-烷化反应的例子。但是，在仅以该离子性液体作为催化剂时发现，由于烯烃类的种类不同，也有反应不进行的情况，为了改进这种情况，又进行了各种研究发现，同时使用该离子性液体和三氟甲基磺酸盐化合物是有效的。

另外，即使关于硝化反应，也进行良好的硝化，于是，反应原料

和生成物的哪一个都不和离子性液体混合，因此就等于反应利用双液相系进行，具有生成物在反应后能够容易分离的好处。在本发明人等所知的范围，这是第一次以在空气和水中稳定的离子性液体作为催化剂使用的硝酸引起的芳香族化合物的硝化反应的例子。再有，关于各种酮肟的贝克曼重排反应，也进行良好的转变反应，生成内酰胺类。在本发明人等所知的范围，这是第一次以在空气和水中稳定的离子性液体作为催化剂使用的，助催化剂不作为必要的酮肟类的贝克曼重排反应的例子。

本发明提供以下述式(1)表示的离子性液体。

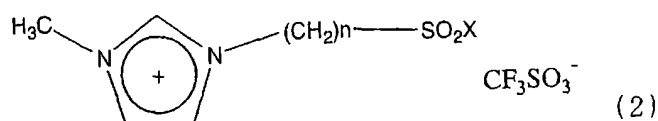
[化1]



(X表示卤原子或者羟基，Y⁻表示CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、或者I⁻，n表示2~16的整数，R表示甲基、烯丙基或者乙烯基。)

在本发明中，优选的离子性液体以下述式(2)表示。

[化2]



(X表示卤原子或者羟基，n表示3或者4的整数。)

另外，本发明提供芳香族化合物的烷化方法，其特征在于，在该离子性液体存在下，使芳香族化合物和烯烃类发生反应。

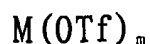
另外，本发明提供芳香族化合物的烷化方法，其特征在于，在该离子性液体和以M(OTf)_m

(M表示2价或3价的金属原子，Tf表示SO₂CF₃，m表示2或3的

整数)表示的三氟甲基磺酸盐化合物存在下,使芳香族化合物和烯烃类发生反应。

本发明还提供烷基取代芳香族化合物的制造方法,其特征在于,包括在该离子性液体存在下,使芳香族化合物和烯烃类发生反应的过程。

另外,本发明提供烷基取代芳香族化合物的制造方法,其特征在于,包括在该离子性液体和以



(M表示2价或者3价的金属原子,Tf表示 SO_2CF_3 ,m表示2或者3的整数)表示的三氟甲基磺酸盐化合物存在下,使芳香族化合物和烯烃类发生反应的过程。

本发明也提供芳香族化合物的硝化方法,其特征在于,在该离子性液体存在下,使芳香族化合物和硝酸发生反应。

另外,本发明是以包括在该离子性液体存在下,使芳香族化合物和硝酸发生反应的过程为特征的硝基取代芳香族化合物的制造方法,另外,本发明提供硝基取代芳香族化合物的制造方法,该方法具有继使该芳香族化合物和硝酸发生反应的过程之后包括:使含有离子性液体的相和含有芳香族化合物的相从所得到的反应混合物进行相分离的过程,从含有芳香族化合物的相回收硝基取代芳香族化合物的过程,以及根据需要调整硝酸浓度后使含有离子性液体的相在芳香族化合物和硝酸的反应中再使用的过程。

此外,本发明提供贝克曼重排反应方法,其特征在于,在该离子性液体存在下,使肟类进行贝克曼重排。

再有,本发明是以包括在该离子性液体存在下,使酮肟类进行贝克曼重排的过程为特征的内酰胺类的制造方法,本发明还提供内酰胺类的制造方法,该方法具有继使该酮肟类进行贝克曼重排的过程之后包括:利用 CO_2 将反应混合物进行超临界萃取的附加过程,从萃取液回收内酰胺类的过程,以及在不被萃取而残留的离子性液体在酮肟类的贝克曼重排反应中再使用的过程。

以下说明本发明的离子性液体。

本发明的离子性液体以上述式(1)表示。式(1)中, X表示卤原子或者羟基, 但优先选择的是氯原子。Y⁻是CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、或者I⁻, 但优先选择的是CF₃SO₃⁻、PF₆⁻、Cl⁻, 更优先选择的是CF₃SO₃⁻。n是2~16的整数, 但优先选择的是3~8的整数, 更优先选择的是3或者4的整数。

其中作为优先选择的离子性液体有下述的3a、4a、3b和4b, 这些在上述式(2)中, n和X是以下的意思。

3a: n = 3, X = OH

4a: n = 4, X = OH

3b: n = 3, X = Cl (熔点: 219.8K±1.3K)

4b: n = 4, X = Cl (熔点: 211.8K±2.4K)

3a和4a具有作为布朗斯台德酸的性质, 3b和4b具有作为路易斯酸的性质。

另外, 同样作为优先选择的离子性液体有下述2A和2B, 这在上述式(1)中, R是甲基, 而且n、X和Y⁻是以下的意思。再者, 该2A和2B具有作为路易斯酸的性质。

2A: n = 2, X = Cl, Y⁻ = Cl⁻

2B: n = 2, X = Cl, Y⁻ = PF₆⁻

再有, 同样作为优先选择的离子性液体有下述3C, 这在上述式(1)中, R是烯丙基, 而且n、X和Y⁻是以下的意思。再者, 该3C具有作为路易斯酸的性质。

3C: n = 3, X = Cl, Y⁻ = CF₃SO₃⁻

本发明的离子性液体, 可以通过应用在 Chem. Commun. 2000 年, 1695 - 1696 页等中公知的反应来得到。

例如, 首先N-甲基咪唑和1, 3-丙磺酸内酯或者1, 4-丁烷磺丙酯发生反应, 合成(CH₂)_n-SO₃⁻结合在咪唑环构成N上的两离子性化合物。再有, n是3或者4。接着, 使等摩尔的CF₃SO₃H和该两离子性化合物发生反应, 形成由(CH₂)_n-SO₃H结合在咪唑环上的阳离子和以

CF_3SO_3^- 表示的阴离子构成的上述 3a 或者 4a 的离子性液体。通过亚硫酸氯和该离子性液体反应得到上述 3b 或者 4b 的离子性液体。再者，3a 或者 4a 的离子性液体也可通过使 3b 或者 4b 的离子性液体的水解来得到，但成为平衡反应。变更阴离子源，用和上述相同的方法也能够得到具有其他的阴离子的离子性液体。

另外，关于结合在咪唑环构成 N 上的 $(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$ ，在 $n = 2$ 和 $5 \sim 16$ 的情况下，例如通过 N-甲基咪唑和 $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{Cl}$ 发生反应就能够得到。再有，在上述中，代替 N-甲基咪唑，使用 N-烯丙基咪唑或 N-乙烯基咪唑，能够得到上述式 (1) 中的 R 是烯丙基或乙烯基的离子性液体。

所得到的离子性液体可以利用 NMR 测定等进行鉴定。

该离子性液体是对空气和水稳定的酸性离子性液体，是具有一种稳定的功能的离子性液体，作为用途不限于烷化反应催化剂、硝化反应催化剂和贝克曼重排反应催化剂或者这些的反应溶剂，能够在其他的许多反应催化剂、反应溶剂等中利用。

接着，说明使用本发明的离子性液体的芳香族化合物的烷化反应方法和烷基取代芳香族化合物的制造方法。再者，烷化在包括芳烷化的意义上使用。本发明的烷化反应有作为催化剂使用离子性液体的方法和与离子性液体一起使用三氟甲基磺酸盐化合物的方法。首先，说明前者。

在作为催化剂使用离子性液体的烷化反应方法中，作为被烷化的芳香族化合物，有苯或烷基苯等，但优先选择具有 1 个或者 2 个甲基的甲基苯类，更优先选择二甲苯。

作为成为烷化剂的烯烃类，可举出芳香族烯烃，但可以是乙烯基苯或者烷基取代乙烯基苯等芳香族乙烯系化合物，优先选择的是苯乙烯或者具有 1 个或者 2 个甲基的甲基苯乙烯类，更优先选择的是苯乙烯。

在该烷化反应中生成的化合物，是像以 $[\text{Ar}-\text{CH}(\text{CH}_3)]_a-\text{Ar}'$ 表示的多环化合物，由于发生反应的芳香族化合物和芳香族乙烯系化合物等

烯烃类的摩尔比不同而不同,可以是在1个芳香族化合物中1~3个芳香族乙烯系化合物等的烯烃类发生取代的化合物,这往往被作为取代数a不同的化合物的混合物得到。再者,在上述式中,Ar是从芳香族乙烯系化合物除去乙烯基的芳香基,Ar'是从芳香烃除去a个氢的芳香基。再者,作为芳香族乙烯系化合物,如果使用 α -甲基苯乙烯,为了上述CH(CH₃)成为C(CH₃)₂,根据所使用的原料该式发生变化则容易被理解。

烷化反应条件根据目的生成物的种类等发生变化,因此不是一定的,但反应温度可以是30~100℃,反应时间可以是0.2~10小时左右。另外,芳香族化合物:烯烃类的摩尔比可以是10:1~1:2,优先选择可以是5:1~1:1左右的范围。如果烯烃类过剩,就容易生成芳香族乙烯系化合物等烯烃类的单独聚合物。另外,本发明的离子性液体作为催化剂发挥作用,因此没有必要使用另外的催化剂,但如果是所要求的,也可以使用。离子性液体的使用量,是为反应原料的芳香族化合物和烯烃类的合计量的0.5~20倍(重量),优先选择可以是1~10倍左右。再者,该反应中,上述离子性液体3a、4a、3b和4b的哪一个都作为优良的催化剂发挥作用,但离子性液体3a和4a显示更优良的作用。

接着,说明和离子性液体一起使用三氟甲基磺酸盐化合物的烷化反应。作为优先选择的离子性液体有上述3a、4a、3b和4b,更优先选择的是3b和4b。

和上述离子性液体一起使用的三氟甲基磺酸盐化合物是以M(OTf)_m表示的、在上述文献等中公知的化合物,如果作为以往的烷化催化剂或者弗里德尔-克拉夫茨催化剂是公知的催化剂,是可以使用的。在上述式中,M表示2价或者3价的金属原子,但优先选择是稀土类金属,更优先选择是钪。m对应于金属原子M的原子价。Tf是SO₂CF₃。

离子性液体和三氟甲基磺酸盐化合物的使用比例,由于反应原料的烯烃类化合物的种类不同而不同,但相对1摩尔离子性液体,三氟

甲基磺酸盐化合物可以是 0.1~10 摩尔, 优先选择可以是 0.2~5 摩尔左右的范围。

关于作为该反应的原料使用的芳香族化合物和烯烃类加以说明。

作为原料使用的芳香族化合物, 优先选择是苯、萘、蒽、葱、菲、芘、苊或者它们的取代物, 特别是它们的烷基取代物。另外, 芳香族化合物也可以是吡啶、喹啉等杂环化合物或者其取代物。更优先选择的是苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等苯或者碳原子数 1~6 的低级烷基进行 1~2 个取代的低级烷基取代苯。

作为烷化剂使用的烯烃类, 优先选择的是乙烯、丁烯、辛烯、十二碳烯等碳原子数 2~20 的脂肪族烯烃, 但更优先选择的是碳原子数 4~15 的脂肪族单烯烃。另外, 烯烃类也可以是乙烯基苯或者烷基取代乙烯基苯等的芳香族烯烃。另外, 脂环式烯烃类也是优先选择的。

在该烷化反应中生成的化合物是烷基取代芳香族化合物, 虽然也取决于反应条件, 但主成分是单烷基取代芳香族化合物。但是, 通过调整反应条件, 得到二烷基取代芳香族烃等的聚烷基取代芳香族烃或者芳香族化合物也是可能的。以单烷基取代芳香族化合物为目的时, 相对烯烃类可以过剩地使用芳香族化合物。

该烷化反应条件, 根据目的生成物的种类等发生变化, 因此不是一定的, 但反应温度可以是 30~100℃, 反应时间可以是 0.2~10 小时左右。另外, 芳香族化合物: 烯烃类的摩尔比可以是 10:1~1:2, 优先选择可以是 5:1~1:1 左右的范围。离子性液体的使用量, 相对反应原料的烯烃类, 可以是其 0.01~1 倍摩尔、优先选择可以是 0.02~0.2 倍摩尔左右, 三氟甲基磺酸盐化合物的使用量也可以大致是该范围。

接着, 说明硝化反应方法和硝基取代芳香族化合物的制造方法。

本发明中使用的离子性液体以上述式(1)、优先选择以上述式(2)表示。X 优先选择是羟基, Y⁻ 优先选择是 CF₃SO₃⁻、PF₆⁻、Cl⁻, 更优先选择是 CF₃SO₃⁻, n 优先选择 3~8, 更优先选择是 3 或者 4。具体地说, 有上述 3a 和 4a。

该离子性液体, 作为硝化反应的催化剂和溶剂发挥作用。硝化反

应的原料是芳香族化合物和硝酸。作为硝化反应的催化剂和溶剂，由于单独使用上述离子性液体，其再使用变得容易。但是，根据需要，也可以使用其他的催化剂或者溶剂。

作为硝化反应的原料的芳香族化合物，使用在可能硝化位置的芳香族环构成碳上具有可能取代的氢的芳香族化合物。优先选择的可举出苯、萘、蒽等无取代的1~3环芳香族烃，联苯、三联苯、二苯甲烷等2~3环芳香族烃，二苯甲酮、二苯砜、二苯醚等2~3环芳香族化合物、以及在这些化合物中1~4个烷基、卤素等进行取代的取代芳香族化合物。更优先选择的是苯、单烷基苯或者一卤苯。这里，作为烷基，优先选择的可举出碳原子数小于或等于6的低级烷基。

但是，如上所述，本发明是以在硝化反应中使用的离子性液体为特征的，因此在作为公知的硝化原料的芳香族化合物中广泛应用是可能的。

作为成为硝化剂的硝酸，优先选择的是大于或等于50重量%的浓硝酸，但即使是30重量%左右，反应也进行。从操作的容易程度、反应性等方面来说，35~70重量%左右的硝酸是有利的。再者，在以二硝化以上的多硝化为目的场合，优先使用更高浓度的硝酸是理所当然的。

离子性液体的使用量，相对芳香族化合物是2~30mol%，优先选择是4~15mol%左右。硝酸的使用量，相对芳香族化合物是1~5倍摩尔，优先选择是1~3倍摩尔左右。

硝化反应条件，由于反应原料不同而不同，但在使用苯或单烷基苯进行单硝化的场合，选择50~120℃，优先选择60~100℃并为芳香族化合物的沸点以下是有利的。反应时间，由于反应原料或反应温度等不同而不同，但1~30小时，优先选择是2~20小时左右是适当的。

再者，在以大于或等于二硝化的多硝化为目的场合，使用更高浓度的硝酸，使用更多量的硝酸，应该优先采用更高的反应温度或者更长的反应时间。

反应初期，存在含有硝酸的离子性液体相和芳香族化合物相的两

相，将其搅拌使反应进行。反应一进行，就生成硝化芳香族化合物而在存在于芳香族化合物相中的同时，副生成水，离子性液体相的硝酸浓度就降低。反应结束后，通过停止搅拌，分成离子性液体相和芳香族化合物相的双液层，因此可以利用层分离容易地将两者分离。再者，根据需要，加入为了使层分离容易的溶剂等也是可能的，但后处理的负荷增加。

利用层分离等分离的芳香族化合物相含有硝基取代芳香族化合物，因此将其分离或者精制，来回收硝基取代芳香族化合物。在原料芳香族化合物的反应率不到 100% 时，含有未反应的原料芳香族化合物，因此它能够再使用。在以单硝基取代芳香族化合物为目的的场合，原料芳香族化合物的反应率可以是 50~95% 左右。

另一方面，被分离的离子性液体相含有离子性液体和浓度降低的硝酸，由于几乎没有离子性液体的变性或者损失，因此再使用被分离的离子性液体相。即使硝酸浓度已降低，如果再使用是可能的，也能够原封不动地再使用被分离的离子性液体相。在硝酸浓度降低至一定值以下时，进行浓硝酸的追加、浓缩、再生等处理。

接着，说明贝克曼重排反应。

本发明中使用的离子性液体以上述式(1)，优先选择以上述式(2)表示。式(1)中，X 优先选择是卤原子，更优先选择是氯原子，n 优先选择是 3 或者 4。作为具体的优先选择的离子性液体，有上述 3b 和 4b。

本发明中使用的离子性液体，也可以原封不动地使用液体，但可以在担载物上担载离子性液体使用。在担载物上担载或者结合的场合，例如使离子性液体溶解在 THF 等低沸点溶剂中，在其中浸渍比表面积较大的担载物就能够得到。在此场合，根据需要，也可以设置除去低沸点溶剂的干燥过程，但在也成为重排反应中使用的溶剂的情况下，就少有此必要。在结合在担载物上的场合，例如像 Tetrahedron Lett. 26, 3361 (1985) 中所所述的那样，有预先修饰担载物的表面，和离子性液体进行化学结合的方法。再者，作为担载物有固体酸性催化

剂等的酸性担载体或多孔质担载体，如果是多孔质的固体，就都能够使用。作为比表面积优先选择大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。具体地例示出沸石、二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、沸石、粘土矿物(蒙脱石等)、担载体型杂多酸催化剂等。另外，一般叫做二氧化硅-氧化铝等固体酸催化剂的物质或固体碱性催化剂等也能够使用，在固体酸催化剂的情况下，也能够期待离子性液体的酸催化剂效果的相乘效果。在这些固体的担载体上担载体或者结合离子性液体的担载体催化剂，具有和生成物的分离变得容易等的好处。离子性液体的担载体量可以是1~70重量%，优先选择可以是5~30重量%的范围。

作为原料使用的脎类有饱和和不饱和、取代或者非取代的碳原子数2~12的脂肪族酮脎或者醛脎或者环状酮脎，但优先选择的是环状酮脎。作为脎类的例子有丙酮脎、乙醛脎、苯醛脎、丙醛脎、丁醛脎、丁酮脎、丁烯-1-酮脎、环丙酮脎、环己酮脎、环辛酮脎、环十二烷酮脎、环戊酮脎、环十二碳烯酮脎、2-苯基环己酮脎、环己烯酮脎、2-甲基-2-戊酮脎等，但优先选择环己酮脎。

本发明的贝克曼重排反应生成对应于原料脎的酰胺，但在使用环状酮脎时，生成环状的内酰胺。特别地，工业上有用的内酰胺是 ϵ -己内酰胺。

贝克曼重排反应条件由于使用的酮脎类或目的生成物的种类等不同而变化，因此不是一定的，但反应温度是0~100℃，更优先选择是10~80℃，最优先选择是10~50℃。在不到0℃时，要达到所要求的转化率需要时间。另外，在高于100℃的温度，离子性液体或者担载体与反应有关，生成物往往变得复杂。反应时间由于原料、反应温度不同而不同，可以设定成为达到所要求的转化率那样。通常可以是1分钟~24小时左右。在以 ϵ -己内酰胺作为目的生成物的情况下，反应温度可以是0~50℃，反应时间可以是0.1~10小时左右。如果反应温度过高，反应液就成为黑色，副产物的生成增加。

离子性液体的使用量，由于其他的条件不同也不同，但通常相对脎，可以是0.01~20倍(重量)，优先选择可以是0.05~10倍左右。

离子性液体的使用量，不管是理论量的等摩尔量附近（0.5~2 倍摩尔），或者是比理论量的等摩尔量附近充分少的催化剂量附近（0.05~0.5 倍摩尔），反应都良好地进行。离子性液体作为反应催化剂发挥作用，但如果使用大于或等于 0.1 倍摩尔量左右的离子性液体，也作为溶剂发挥作用，因此没有必要特别的反应溶剂。但是，以离子性液体作为固形的担载物使用的场合或离子性液体的使用量少时反应温度低不溶解原料或者目的物或者两者的场合，希望使用反应溶剂。该反应溶剂从溶解脞和目的物的酰胺的溶剂中选择。作为这样的溶剂，除了举出的苯等，使用超临界 CO₂ 也是可能的。超临界 CO₂，如后面所述，在反应混合物的分离中也可能使用，因此根据使用担载物等的条件而变得有利。

该反应结束后，在以液体的原样使用离子性液体的场合，反应混合物作为溶解目的物的溶液被回收。再者，也往往含有未反应原料或副产物。然后，通过该反应混合物萃取等的操作，回收是目的物的酰胺。在担载离子性液体或者使离子性液体化学结合时，通过过滤、蒸馏等操作也能够回收是目的物的酰胺。

希望将溶解目的物的离子性液体回收再使用。有利的是，使用 CO₂ 对溶解目的物的离子性液体进行超临界萃取。在此场合，像 ε-己内酰胺这样的目的物被萃取出，而离子性液体不被萃取而残留。但是，溶解目的物的离子性液体多是高粘度，因此更有利的是，同时和 CO₂ 一起使用为了使粘度降低的辅助萃取溶剂。作为这样的辅助萃取溶剂，可例示出水、乙醇、氯仿、四氯化碳等溶剂，但在最不降低回收的离子性液体的活性这点上优先选择氯仿。在进行使用 CO₂ 的超临界萃取的场合，离子性液体既可以是其自身，也可以是担载物。萃取条件，在 50℃、125MPa 时是 3 小时，CO₂ 使用量，在 25℃、0.1MPa 时，是 10~100L，优先选择是 24~82L 左右。

通过进行这样的超临界萃取，完成目的物的回收和离子性液体的回收，离子性液体的再使用成为可能。

在从环己酮脞合成 ε-己内酰胺时，希望相对 1 摩尔环己酮脞，存

在 0.1~2 摩尔的离子性液体, 在 10~50℃发生反应而进行贝克曼重排, 使大于或等于 98%发生反应。然后, 和 CO₂一起同时使用用于使粘度降低的辅助萃取溶剂, 对这样得到的反应混合物进行超临界萃取, 将ε-己内酰胺萃取, 希望再使用不被萃取而残留的离子性液体。再使用的次数也取决于反应条件, 但如果尽可能地抑制副产物的生成, 大于或等于 5 次, 优先选择大于或等于 10 次的再使用就成为可能。

具体实施方式

实施例 1

以 1:1 的摩尔比边搅拌边混合 1-甲基咪唑和 1,4-丁烷磺内酯, 在室温搅拌 24 小时进行反应。此时, 以 100%的收率得到白色晶体。接着, 将该白色晶体粉碎后, 用乙醚洗涤数次, 以 1:1 的摩尔比混合已洗涤的晶体和 CF₃SO₃H, 在 60℃反应 24 小时, 得到在式 (2) 中 n=4、X=OH 的离子性液体 4a。接着, 使该离子性液体在回流状态(约 80℃)一点一点地加入亚硫酸氯进行反应, 得到在式 (2) 中 n=4、X=Cl 的离子性液体 4b。

以下表示从离子性液体 4a 得到离子性液体 4b 的更有利的方法。

在 50ml 的两头烧瓶中放入 0.12mol 的亚硫酸氯, 边用电磁式搅拌器搅拌边进行回流。在回流条件下, 慢慢地滴入 0.1mol 的上述离子性液体 4a, 再继续搅拌 8 小时。反应结束后, 通过蒸馏除去未反应的亚硫酸氯, 得到成为粗制品的液体。使该液体冷却后, 为了除去微量残存的亚硫酸氯, 用蒸馏水进行 2 次洗涤。接着, 在 50℃将该制品进行 2 小时抽真空, 得到精制的离子性液体 4b。

实施例 2

使用离子性液体 3a、4a、3b 和 4b。为了比较, 同时研究是众所周知的离子性液体的 BMImBF₄和 BMImPF₆。在实验中, 在具备电磁搅拌器的 10ml 试管中装入离子性液体和对二甲苯(30mmol)和苯乙烯, 在 70℃进行 1~5 小时反应。使苯乙烯对离子性液体的摩尔比达到 10, 芳香族烃对苯乙烯的摩尔比达到 9:1~3:1。反应结束后, 分离上层的有机物层, 使用 FID 气相色谱法(岛津 GC-14A, ULBON HR-52 毛细

管柱 25mm×0.32mm) 进行分析。

在表 1 中示出由各种反应条件下的苯乙烯产生的对二甲苯的弗里德尔-克拉夫茨-烷化反应的结果。在所有的这些例子中, 检测出 2 个主生成物, 即一苯乙烯化物和二苯乙烯化物。它们哪一个都是工业上希望的物质。已清楚在使用是路易斯酸性离子性液体的 3b 或者 4b 使对二甲苯和苯乙烯发生反应时(实验号 1~6), 对二甲苯和苯乙烯的反应良好地进行, 是有效的催化剂。但是, 侧链长的路易斯酸性离子性液体 4b, 除了看到苯乙烯转化率低以外, 对生成物分布也带来明显的影响。

另一方面, 用是布朗斯台德酸性离子性液体的 3a 或者 4a 进行处理时(实验号 7~15), 在 70℃ 反应 5 小时后也达到充分的苯乙烯化。这是因为在这些离子性液体分子中存在像硫酸那样的活性部位。

在众所周知的中性的离子性液体中发生反应时(实验号 16~17), 在这些离子性液体中没有在烷化反应中必要的酸性点, 因此当然原封不动, 完全没有观察到反应。

在表 1 中示出反应结果。实验号 1~6 和 7~15 是实验例。

表 1

实验号	离子性液体	二甲苯/ 苯乙烯比	反应时 间(h)	转化率 (%)	选择率(%)	
					一苯乙烯化物	二苯乙烯化物
1	3b	3	1	72.1	83.6	16.4
2	3b	3	2	90.4	85.1	14.9
3	3b	3	3	93.8	84.3	15.7
4	3b	3	4	96.8	86.1	13.9
5	3b	3	5	97.3	87.8	12.2
6	4b	3	5	63.8	78.6	21.4
7	3a	3	5	97.4	83.8	16.2
8	4a	3	1	79.5	81.9	18.1
9	4a	3	2	89.6	79.1	20.9
10	4a	3	3	92.1	83.1	16.9
11	4a	3	4	96.9	82.1	17.9
12	4a	3	5	97.3	80.6	19.4
13	4a	6	5	96.7	90.5	9.5
14	4a	9	5	92.5	91.1	8.9
15	4a 5次循环使用	3	3	91.6	85.3	14.7
16	BMI ₂ BF ₄	3	5	0	0	0
17	BMI ₂ PF ₆	3	5	0	0	0

反应时间和对二甲苯对苯乙烯的摩尔比的两者，是对苯乙烯转化率和反应生成物的分配给予影响的重要因素。关于反应时间对烷化反应造成的影响，大体知道大部分的对二甲苯和苯乙烯的反应在2小时以内完成。另外，生成物分配率哪个反应都没有变化。关于对二甲苯/苯乙烯摩尔比的影响，随着摩尔比增加，苯乙烯转化率一点一点地降低，但是一苯乙烯化物的选择率大幅度地增加。认为在对二甲苯和苯乙烯的稀释溶液中，是一苯乙烯生成物和苯乙烯间的反应机会减少。

反应后，通过蒸馏，上层的生成物能够容易和离子性液体分离。而且，残留的离子性液体能够再利用。例如在相同的条件即使使用5次后，离子性液体4a也保持催化性能（实验号15）。这就意味着，该离子性液体在由苯乙烯引起的对二甲苯的烷化反应中具有再利用性。该再利用性表示作为工业用催化剂本发明的离子性液体的有利性。

实施例3

在催化剂中使用离子性液体4a，改变芳香族烃和链烯的种类，和实施例1相同地进行烷化反应。芳香族烃和链烯的种类及反应时间与其结果同时示于表2中。其他的条件，反应温度是70℃，芳香族烃30mmol，芳香族烃/链烯=3（摩尔比），链烯/离子性液体=10（摩尔比）。反应条件和结果示于表2中。

表2

实验号	芳香族烃	链烯	反应时间(h)	转化率(%)	选择率(%)	
					一苯乙烯基物	二苯乙烯基物
18	苯	苯乙烯	2	99.7	80.7	19.3
19	甲苯	苯乙烯	2	95.3	82.1	17.9
20	苯	己烯	5	<1	0	
21	苯	十二碳烯	5	<1	0	

大体上看出，本发明的离子性液体，对于由苯乙烯引起的苯或甲苯的烷化来说，也是有效的催化剂。可以推测在相同的条件，苯比甲苯或对二甲苯能够比较容易苯乙烯化。但是，非常引起兴趣的是，即使将酸性离子性液体催化剂4a应用于像苯和己烯或十二碳烯的长链链烯的烷化反应，也不发生反应。虽然理由还不清楚，但反应在两相方向进行，因此作为苯乙烯和长链链烯的活性度变化的理由，认为与

长链链烯向离子性液体中的溶解度减少有关吧。

实施例 4

在 10ml 的试管中加入 5.2mmol 的苯、2.6mmol 的烯烃、离子性液体(相当于烯烃的 5mol% 的量)和三氟甲基磺酸盐化合物(相当于烯烃的 5mol% 的量)。但是,在实验号 24 中,作为芳香族化合物,使用对二甲苯代替苯,使离子性液体和三氟甲基磺酸盐化合物的使用量,规定为分别相当于烯烃的 10mol% 的量。再者,加入的顺序没有限制。边搅拌反应液边在 70℃ 进行反应。反应在烃相(上层)离子性液体相(下层)的两相系进行。反应结束后,分离上层,进行组成分析。反应条件和结果示于表 3 中。

另外,表 3 中三氟甲基磺酸盐栏中的金属元素符号表示该金属的三氟甲基磺酸盐化合物。

表 3

实验号	烯烃	离子性液体	三氟甲基磺酸盐	反应时间 h	转化率%	选择率%
22	1-己烯	4a	Sc	4	97.6	69.8
23	1-己烯	4b	Sc	4	93.8	88.9
24	1-己烯	4b	Sc	12	98.8	93.4
25	十二碳烯	4b	Sc	24	64.9	67.8
26	环戊烯	4b	Sc	6	79.7	61.3
27	环己烯	4b	Sc	6	95.9	84.7
28	1-己烯	4a	-	5	<1	0
29	1-己烯	4b	-	5	<1	0
30	1-己烯	-	Sc	4	<1	0

实施例 5

在和实施例 4 相同的实验中,三氟甲基磺酸盐化合物使用三氟甲基磺酸铟、三氟甲基磺酸钇、三氟甲基磺酸镧或者三氟甲基磺酸铈。

在和离子性液体 4b 组合的使用中,在和实验号 23 相同的条件下进行实验,三氟甲基磺酸铟作为烷化催化剂显示最良好的结果,三氟甲基磺酸钇显示约 4% 的收率,三氟甲基磺酸镧和三氟甲基磺酸铈不显示活性。但是,预料通过变化烯烃的种类或反应条件来显示活性。

于是，三氟甲基磺酸铈通过和离子性液体并用，使芳香族化合物和烯烃，特别和长链烯烃或者环烯烃的反应良好地进行的催化作用优良。

实施例 6

使用离子性液体 3a 或者 4a 进行芳香族化合物的硝化。作为原料的芳香族化合物，使用以 R-Ar (但 Ar 表示苯基, R 表示 H 或者取代基) 表示的苯或者单取代苯。作为硝酸使用 62% 硝酸。典型的是，相对芳香族化合物使用 5~15mol% 的离子性液体，在带有电磁搅拌器的 50ml 的圆底烧瓶中放入 20mmol 芳香族化合物和 20~60mmol 的 62% 硝酸。此时，分离成芳香族化合物相和含有硝酸的离子性液体相的两层。接着，使温度达到 80℃，搅拌 12~22 小时进行反应。反应中，有机相成为黄色。反应结束后，用分液漏斗分离有机相，对其使用具备 FID 检测器的 GC 装置进行分析。

反应条件和反应结果示于表 4 中。在表 4 中，R 意味着上述 R-Ar 的 R，% 表示离子性液体的使用量 (mol%)，芳香族化合物/硝酸表示摩尔比，转化率表示芳香族化合物的转化率。

表 4

实验号	R	离子性液体	芳香族化合物/硝酸	反应时间 h	转化率 %	异构体生成比%		
						邻	间	对
31	H	3a (5%)	1/2	12	70.1			
32	H	4a (5%)	1/2	12	73.8			
33	H	3a (5%)	1/1	12	60.2			
34	H	3a (5%)	1/3	12	83.7			
35	H	3a (5%)	1/2	22	86.7			
36	H	3a (10%)	1/2	12	68.7			
37	H	3a (15%)	1/2	12	64.3			
38	Me	3a (5%)	1/2	12	93.2	43.6	4.9	52.5
39	Cl	3a (5%)	1/2	12	42.5	41.6	2.2	56.2
40	Br	3a (5%)	1/2	12	91.3	45.2	1.9	52.9
41	NO ₂	3a (5%)	1/2	12	<1			

从表 4 可知，作为离子性液体，4a 比 3a 转化率优良。另外可知，转化率的优良按离子性液体的使用量 5%、10%、15% 排序。可知转化率的优良按芳香族化合物/硝酸的摩尔比 1/3、1/2 和 1/1 排序。关于反应时间，可知 22 小时比 12 小时转化率优良。作为芳香族化合物在使用取代芳香族化合物的场合，可知许多场合也发生同样的反应，邻位异构体和对位异构体作为主成分而得到，但是由于取代基的种类不同，在转化率上也产生差别。

实施例 7

进行再使用离子性液体的实验。第一次的反应以和实施例 6 的实验号 31 相同的条件进行。反应结束后，层分离含有硝酸的离子性液体相。分离后的离子性液体的量大致和第一次反应中使用的量相同，但硝酸浓度降低。其全量原封不动地在第二次反应中使用，但此时的芳香族化合物/硝酸的摩尔比保持在 1/2。将此反复进行 5 次，测定转化率的变化。

结果示于表 5 中。

表 5

次数	芳香族化合物/硝酸	硝酸浓度 %	转化率 %
1	1/2	62	70.1
2	1/2	52	58.3
3	1/2	46	54.1
4	1/2	41	52.3
5	1/2	35	47.3

从表 5 不仅可知，分离后的离子性液体相不处理就原封不动地、不仅在第 2 次以后的硝化反应，而且在至第 5 次或者第 5 次以后的硝化反应中反复使用，都得到良好的转化率，而且可以预料通过反应条件的稍微变更，可得到实用上充分的转化率。可以说这表示在使反应反复进行的情况下，废弃物大幅度地降低，催化剂再生等的操作大幅度地降低。

实施例 8

在离子性液体的 THF 溶液中浸渍作为担载物是催化剂学会的参照催化剂的 JRC-SIO-9, 浸渍 1 小时后, 除去 THF, 通过干燥得到离子性液体担载物。JRC-SIO-9 的组成和物理性质如下。

SiO₂: 99.9%、Al: 2.3ppm、Ti: 小于或等于 0.1ppm、Ca: 0.5ppm、Fe: 3.9ppm、Na: 60ppm、Mg: 0.1ppm。填充密度: 0.49g/cm³ 细孔容积: 0.654 cm³/g、平均细孔径: 11.0nm、比表面积: 336 m²/g。另外, 离子性液体的担载量是 20 重量%。

使用离子性液体 3b 和 4b 以及像以上那样在担载物上担载离子性液体 4b 的离子性液体的担载物 4b²⁾。为了比较, 除了是众所周知的离子性液体的 BMImBF₄ 和 BMImPF₆ 以外, 也同时研究上述布朗斯台德酸性离子性液体 4a 和 3a。在实验中, 在具备电磁搅拌器的 10ml 试管中装入离子性液体和酮肟, 搅拌 3 分钟, 在 20~80℃ 反应 5 分钟~120 分钟。使酮肟对离子性液体的摩尔比达到 1~5。

另外, 使用 CO₂ 和作为辅助萃取溶剂的氯仿, 将反应结束后的反应混合物(粘性液体)交给利用 CO₂ 的超临界萃取。从萃取液回收 ε-己内酰胺, 回收不被萃取而残留的离子性液体, 在下次的反应中再使用。ε-己内酰胺大体上完全(大于或等于 95%)被萃取出。再使用回收的离子性液体, 使酮肟对离子性液体的摩尔比达到 1, 在 40℃ 反应 60 分钟。酮肟的转化率、内酰胺的选择率, 利用 FID 气相色谱法(岛津 GC-14A, ULBON HR-52 毛细管柱 25m×0.32mm) 进行分析。超临界萃取条件, 相对 1g 原料的肟类, 通过使 60℃、15MPa 的 CO₂ 流通 3 小时进行。在萃取中使用的 CO₂, 在 25℃、0.1MPa 条件下是约 24~82L。

各种反应条件下的酮肟的贝克曼重排反应的结果示于表 6 中。已知在全部这些例子中, 使用是路易斯酸性离子性液体的 3b 或者 4b 进行反应时(实验号 42~47), 反应良好地进行, 显示大于或等于 99% 的转化率, 选择率也是 99% 左右。另外知道, 使用被超临界萃取而回收再使用的离子性液体 4b¹⁾ 时(实验号 48), 虽然转化率发生某些降低, 但选择率是良好的, 离子性液体的再使用是可能的。再者, 使用对实验号 48 的反应混合物进行超临界萃取而回收的离子性液体 4b¹⁾

时的反应、和使用从该反应回收的离子性液体时的反应顺序地重复再使用，在相同的条件下使反应重复，但即使重复4次再使用，也是大致和实验号48相同的结果。还知道，使用离子性液体4b的担载物4b²⁾时（实验号49），反应良好地进行，显示大于或等于99%的转化率。

但是，使用是布朗斯台德酸性离子性液体3a和4a时或使用是众所周知的BmImBF₄和BmImPF₆的中性离子性液体时（实验号50~53），没有在贝克曼重排反应中必要的活性，因此完全未观察到反应。

反应条件和反应结果示于表6中。再者，表中摩尔比表示酮肟/离子性液体摩尔比，选择率表示内酰胺选择率。另外，CHOX表示环己酮肟，TOX表示四氢萘酮肟。

表6

实验号	反应条件					反应结果	
	离子性液体	酮肟	摩尔比	温度℃	时间min	转化率%	选择率%
42	3b	CHOX	1	20	15	99.6	>99
43	4b	TOX	1	20	15	99.2	>99
44	4b	CHOX	1	20	15	99.4	>99
45	4b	CHOX	3	40	60	>99	98.8
46	4b	CHOX	5	40	120	>99	98.2
47	4b	CHOX	5	80	5	>99	>99
48	4b ¹⁾	CHOX	1	40	60	71.3	95.6
49	4b ²⁾	CHOX	5	40	120	>99	96.8
50	BmImBF ₄	CHOX	3	40	60	<1	0
51	BmImPF ₆	CHOX	3	40	60	<1	0
52	3a	CHOX	3	40	60	<1	0
53	4a	CHOX	3	40	60	<1	0

实施例9

以5mmol链状肟作为原料，在1mmol路易斯酸性离子性液体4b中，在表7所示的条件下进行反应，得到表7所示的结果。

表 7

实验号	链状脲	反应温度 ℃	反应时间 分钟	收率 %	选择率 %
54	4-甲基-2-戊酮脲	50	240	>99	>99
55	4-甲基-2-戊酮脲	室温	20	75.7	>99
56	丙酮脲	50	150	71.9	>99
57	2-丁酮脲	50	150	>99	>99

大体知道，以结构式(1)表示的离子性液体或者其担载物，对于由各种酮脲类的贝克曼重排反应产生的内酰胺类合成反应来说也是有效的催化剂。在采用再使用的离子性液体时，虽然转化率发生某些减少的理由不清楚，但认为是由杂质的混入引起的，认为通过使反应条件、离子性液体的回收、精制最佳化，防止转化率降低或再利用次数的增加是可能的。

实施例 10

以 2:1 的摩尔比边搅拌边混合 1-甲基咪唑和 $\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$ ，在冰冷中反应 6 小时。利用乙醚萃取除去未反应的 1-甲基咪唑，再用乙醚洗涤数次，得到黑色的粘性液体。该粘性液体称做离子性液体 2A。再者，该粘性液体 2A，相当于上述式(1)中的 Y^- 的成分是 Cl^- 。

接着，以 1:2 的摩尔比混合所得到的黑色粘性液体和 HPF_6 ，在 60℃ 反应 24 小时。利用水洗涤(10 次左右)除去未反应的 HPF_6 和 Cl 根后，再用乙醚萃取至中性。用真空干燥机干燥所得到的晶体的结果，室温得到茶色的浆状晶体。该晶体称做离子性液体 2B。该晶体在室温是晶体但在 110℃ 是液体。

在具备电磁搅拌器的 10ml 试管中装入离子性液体 2A 和环己酮脲，并搅拌 3 分钟，在 110℃ 实施 5 小时贝克曼重排反应。在此，环己酮脲对离子性液体的摩尔比规定为 5。

反应结束后，使反应混合物溶解于乙醇中，利用 FID 气相色谱法(岛津 GC-14A, ULBON HR-52 毛细管柱 25m×0.32mm)进行分析时，环己酮脲的反应率和对 ϵ -己内酰胺的选择率如下。

反应率 20.1%

选择率 28.1%

除了代替离子性液体 2A 使用离子性液体 2B 以外，和上述同样地实施贝克曼重排反应。环己酮肟的反应率和对 ϵ -己内酰胺的选择率如下。

反应率 39.1%

选择率 9.2%

实施例 11

除了在实施例 1 中，代替 1-甲基咪唑使用 1-烯丙基咪唑，并且代替 1,4-丁烷磺内酯使用 1,3-丙磺酸内酯以外，使用相同的方法得到离子性液体 3C。

另一方面，使用硅胶 60 (70-230 目，Merck 公司制) 和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPS)，用 Tetrahedron Lett. 26, 3361 (1985) 所述的方法得到 MPS 修饰硅胶。

具体地说，在吡啶和甲苯的混合液 (混合比，吡啶:甲苯 = 1:1) (20ml) 中投入硅胶 60 (4.8g) 和 MPS (21ml)，在 90℃ 反应 24 小时。过滤后，用甲苯洗涤生成物，进行真空干燥，得到固体 (1)。所得到的固体中的 S 含量是 1.01mmol/g。

在乙腈中添加离子性液体 3C (3.2g)、固体 (1) (4.8g)、 α, α' -偶氮二异丁腈 (AIBN) (164mg)，在回流条件下进行 30 小时反应。反应结束后，过滤该固体，用甲醇洗涤，进行干燥。得到的固体称为离子性液体固定化催化剂 (1)。

向甲苯 (1.48g) 中添加离子性液体固定化催化剂 (1) (0.02g) 和环己酮肟 (0.018g)，在 100℃ 反应 7 小时。反应结束后，利用 FID 气相色谱法 (岛津 GC-14A, ULBON HR-52 毛细管柱 25m \times 0.32mm) 分析反应液时，环己酮肟的反应率和对 ϵ -己内酰胺的选择率如下。

反应率 35.5%

选择率 73.9%

另一途径，除了代替上述硅胶 60 使用颗粒硅胶 (日挥化学公司制: 二氧化硅参照催化剂 JRC-SIO-9) 以外，使用和上述相同的方法得到硅

胶的固体(2),从离子性液体 3C 和固体(2)制备成离子性液体固定化催化剂(2)。

向甲苯(1.48g)中添加离子性液体固定化催化剂(2)(0.92g)和环己酮肟(0.10g),在 110℃反应 7 小时。反应结束后,利用 FID 气相色谱法(岛津 GC-14A, ULBON HR-52 毛细管柱 25m×0.32mm)分析反应液时,环己酮肟的反应率和对ε-己内酰胺的选择率如下。

反应率 69.1%

选择率 48.2%

工业实用性

对空气和水是稳定的本发明的酸性离子性液体,是一种具有稳定的功能的离子性液体,作为使用酸性催化剂的反应的催化剂或者溶剂是有作用的。借助使用该酸性离子性液体的烷化反应、硝化反应、贝克曼重排反应,以比较温和的条件反应是可能的,分离也是容易的,成为再利用可能的催化剂。按照本发明,能够以高收率、高选择率得到工业上有用的烷基取代芳香族化合物、硝基取代芳香族化合物和ε-己内酰胺。另外,成为催化剂的离子性液体是路易斯酸,其再使用是可能的,因此抑制废弃物的发生,减轻装置的腐蚀等问题。