



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114702391 B

(45) 授权公告日 2024.09.03

(21) 申请号 202111546624.X

C07C 211/35 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.17

B01J 29/89 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114702391 A

(56) 对比文件

CA 2829026 A1, 2012.09.13

CN 111517965 A, 2020.08.11

(43) 申请公布日 2022.07.05

审查员 韩卫祥

(73) 专利权人 青岛科技大学

地址 266042 山东省青岛市市北区郑州路  
53号

(72) 发明人 肖正光 岳涛 徐婷 吴耀寰

唐晓婵 王瑞菲

(74) 专利代理机构 济南信友知识产权代理事务

所(普通合伙) 37420

专利代理师 卜娟

(51) Int. Cl.

C07C 209/56 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用双氧水,溴化钠,环丙酰胺作为原料的霍夫曼重排制备环丙胺的方法。其具体步骤如下:低温环境下将环丙酰胺,溴化钠溶于水中,加入催化剂、双氧水与液碱进行反应,而后加热进行脱羧,蒸馏获得产品。解决了现有工艺中氯气,液溴等危害环境的试剂的使用,母液可回收套用减少成本。

1. 一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - (a) 将环丙酰胺与溴化钠溶于水制成溶液a;
  - (b) 将步骤(a)的溶液降温至 $0^{\circ}\text{C}$ ,将催化剂、双氧水与液碱一同加入反应溶液a中,保温 $-20-50^{\circ}\text{C}$ ,反应 $10\text{min}-2\text{h}$ ,获得反应溶液b;
  - (c) 将反应溶液b加热至 $50-90^{\circ}\text{C}$ ,同时蒸馏获得产品;其中步骤(b)中催化剂为一种正交晶系的钛硅分子筛TS-1;  
其中步骤(b)中催化剂与环丙酰胺的质量比为1:250。
2. 根据权利要求1所述的一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法,其特征在于,其中步骤(a)中环丙酰胺与溴化钠物质的量之比为1:1.0-3.0。
3. 根据权利要求1所述的一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法,其特征在于,其中步骤(b)中环丙酰胺与双氧水物质的量之比为1:1.0-3.0。
4. 根据权利要求1所述的一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法,其特征在于,其中步骤(b)中环丙酰胺与液碱物质的量之比为1:2.0-5.0。

## 一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学领域,特别是设计一种利用双氧水进行霍夫曼重排反应制备环丙胺的方法。

### 背景技术

[0002] 环丙胺作为一种三元环的脂肪胺是合成喹诺酮类抗菌药的重要中间体或原料,也可用于除草剂、杀虫剂中,应用十分广泛,随着环丙胺下游产品需求量的增加,环丙胺的市场潜力十分巨大。目前工业上在合成环丙胺的最后一步中主要分为两类,即催化加氢反应和霍夫曼重排反应。而催化加氢通常原料成本较高,对设备要求较高,反应条件苛刻,因此霍夫曼重排制环丙胺仍为目前工业生产中的主流工艺。

[0003] 霍夫曼重排反应作为经典化学反应,在工业生产中大多数仍采用次氯酸钠和氢氧化钠进行反应,该种条件下霍夫曼重排存在众多副反应,如酰胺的水解生成羧酸,酰胺过度氧化导致的酰基脲的生成。次氯酸钠的制备通常需要利用氯气,而氯气的运输存在一定的问题,大大限制了工业生产,且利用次氯酸钠进行反应必定会导致废盐的大大提高,一分子次氯酸钠带来至少两分子氯化钠,氯化钠废盐问题也制约了企业的生产。

[0004] 为解决上述反应中的问题,已有一些专利提出连续化生产环丙胺的方法。专利CN108129330A提出了一种利用次氯酸钠与氢氧化钠混合液通入低温管式反应器而后进入精馏塔进行反应的方式,尽量避免酰胺的水解过程,但由于精馏塔中存在反混的问题,反应过程较难控制。专利CN109836334A提出了一种利用微通道反应器实现连续化生产的新方式,获得收率较高,但仍采用次氯酸钠作为氧化剂,废盐问题仍未能得到解决。

[0005] 虽然以上专利均可以实现环丙胺的制备,但次氯酸钠作为氧化剂带来的废盐废水问题仍不能得到很好的解决,因此开发一种原子利用率高,同时绿色环保的新方法可以突破现有霍夫曼重排反应的局限性,广泛应用于工业生产当中。

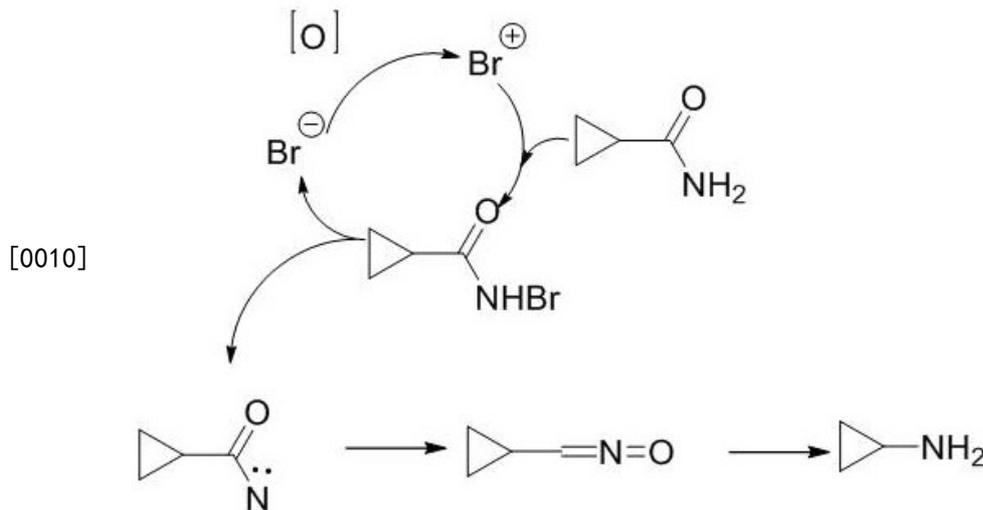
### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种霍夫曼重排反应的新方法。

[0007] 对于霍夫曼重排反应的研究,我们发现霍夫曼重排过程中,次氯酸钠或次溴酸钠的应用主要为提供氯正,或溴正离子。因此如果存在一种可以原位生成溴正离子或氯正离子的氧化剂,就可以实现卤素原子的循环利用。因此我们设计利用溴化钠与双氧水体系原位生成溴正离子的方式进行反应。

[0008] 但经过实验验证发现,双氧水并不能直接引发反应,因此我们引入了一种正交晶系的钛硅分子筛TS-1,其中的双钛可以有效提高氧化活性,同时具有良好的回收率。

[0009] 具体其机理如下:



[0011] 其中溴正离子以次溴酸根的形式存在,而副产溴化钠可以循环使用,因此母液可以进行套用,大大减少了废盐的生成。

[0012] 为实现上述目的,本发明的方案为:

[0013] 一种利用双氧水进行霍夫曼重排制环丙胺的方法,包括以下步骤:

[0014] (a) 将环丙酰胺与溴化钠溶于水制成溶液a;

[0015] (b) 将步骤(a)的溶液降温至0℃,将催化剂、双氧水与液碱一同加入反应溶液a中,保温-20-50℃,反应10min-2h,获得反应溶液b;

[0016] (c) 将反应溶液b加热至50-90℃,同时蒸馏获得产品。

[0017] 步骤(a)中环丙酰胺与溴化钠物质的量之比为1:1.0-3.0。

[0018] 步骤(b)中环丙酰胺与双氧水物质的量之比为1:1.0-3.0。

[0019] 其中步骤(b)中环丙酰胺与液碱物质的量之比为1:2.0-5.0。

[0020] 其中步骤(b)中催化剂为一种正交晶系的钛硅分子筛TS-1。

[0021] 其中步骤(b)中催化剂与环丙酰胺的质量比为1:250。

### 具体实施方式

[0022] 实施例1:

[0023] 将环丙酰胺300g (3.5 mol) 与溴化钠725g (7.0 mol) 溶于水中,降温至0摄氏度,加入催化剂正交晶系的钛硅分子筛TS-11.2g,向其中滴加双氧水(27%) 444g (7.0 mol) 与氢氧化钠水溶液(32%) 725g (7.0 mol),保温反应1小时,而后升温至70摄氏度,同时进行蒸馏,获得环丙胺110g (1.9 mol),收率54%。

[0024] 将上述母液过滤,回收催化剂,同时浓缩除水,冷却后结晶,过滤掉碳酸钠获得滤液作为母液。

[0025] 实施例2:

[0026] 将环丙酰胺300g (3.5 mol) 溶于母液中,降温至0摄氏度,加入催化剂正交晶系的钛硅分子筛TS-11.2g,向其中滴加双氧水(27%) 444g (3.5 mol) 与氢氧化钠水溶液(32%) 725g (7.0 mol),保温反应1小时,而后升温至70摄氏度,同时进行蒸馏,获得环丙胺125g (2.2 mol),收率61%。

[0027] 将上述母液浓缩除水,冷却后结晶,过滤掉碳酸钠获得滤液作为母液。

[0028] 实施例3:

[0029] 将环丙酰胺300g (3.5 mol) 溶于母液中,降温至0摄氏度,加入催化剂正交晶系的钛硅分子筛TS-11.2g,向其中滴加双氧水 (27%) 444g (3.5 mol) 与氢氧化钠水溶液 (32%) 725g (7.0 mol),保温反应1小时,而后升温至90摄氏度,同时进行蒸馏,获得环丙胺131g (2.3 mol),收率64%。

[0030] 将上述母液浓缩除水,冷却后结晶,过滤掉碳酸钠获得滤液作为母液。

[0031] 实施例4:

[0032] 将环丙酰胺300g (3.5 mol) 溶于母液中,降温至0摄氏度,加入催化剂正交晶系的钛硅分子筛TS-11.2g,向其中滴加双氧水 (27%) 577g (4.6 mol) 与氢氧化钠水溶液 (32%) 725g (7.0 mol),保温反应1小时,而后升温至90摄氏度,同时进行蒸馏,获得环丙胺134g (2.3 mol),收率66%。

[0033] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。