

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D225/02

C07D223/10 C07D211/74



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99120709.2

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188398C

[22] 申请日 1999.9.21 [21] 申请号 99120709.2

[30] 优先权

[32] 1998.9.21 [33] FR [31] 98/11733

[71] 专利权人 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

审查员 耿文军

[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 4 页

[54] 发明名称 从相应的环脂肪族酮肟制备内酰胺的方法

[57] 摘要

本发明的目的是在酸的存在下，通过根据贝克曼反应进行重排作用从相应的环脂肪族酮肟制备包含 6-12 个碳原子的内酰胺的方法，所述方法的特征在于使用甲磺酸。

ISSN 1008-4274

1. 在酸的存在下,通过根据贝克曼反应进行重排作用从相应的环脂肪族酮肟制备己内酰胺和 ω -十二碳内酰胺的方法,其特征在于使用甲磺酸。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所用的环脂肪族酮肟是在甲磺酸中包含10-40重量%肟的溶液的形式。

3. 根据权利要求2的方法,其特征在于所述溶液包含25-35重量%的肟。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在于甲磺酸的重量百分比为70-90重量%。

5. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在于所述反应在120-180 $^{\circ}$ C的温度下进行。

6. 根据权利要求4的方法,其特征在于所述反应在120-180 $^{\circ}$ C的温度下进行。

7. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其特征在于所述反应在雷诺数大于10000的搅拌下进行。

8. 根据权利要求4的方法,其特征在于所述反应在雷诺数大于10000的搅拌下进行。

9. 根据权利要求5的方法,其特征在于所述反应在雷诺数大于10000的搅拌下进行。

10. 根据权利要求6的方法,其特征在于所述反应在雷诺数大于10000的搅拌下进行。

从相应的环脂肪族酮肟制备内酰胺的方法

5 本发明涉及用作聚酰胺基底单体的内酰胺的制备方法。更具体地说，本发明涉及通过根据贝克曼反应的重排作用从相应的环脂肪族酮肟中制备内酰胺的方法，在该方法中使用了甲磺酸。

人们对通过酸性试剂将酮肟转化为相应的取代酰胺的贝克曼重排反应的认识已有很长的历史。

10 人们在从环状酮肟中工业生产内酰胺、更具体地是为了生成分别是聚酰胺-6和聚酰胺-12的基底单体的己内酰胺和 ω -十二碳内酰胺中利用了该反应。

在进行贝克曼重排反应中，人们提出使用了各种酸性试剂。

15 人们已公开了单独使用硫酸(参照 DE-B-15 45 653 和 FR-A-2 417 501)或硫酸与三氟乙酸的混合物(参照 JP-A-51034185)或硫酸与三氧化硫和氯磺酸的混合物(参照 JP-A-57031660)。

人们也提出使用磷酸(参照 CH-A-530402 和 JP-A-62149665)或多磷酸(参照 DE-B-1 545 617)。

20 人们也公开了使用乙酸(参照 CH-A-394212)、乙酸与氰尿酸的混合物(参照 JP-B-71023740)、乙酸与丙酮的混合物(参照 JP-A-51004163)、乙酸和丙酮及氟化催化剂的混合物(参照 JP-A-51004164)以及乙酸或乙酸酐和氢氟酸的混合物(参照 US-A-3 609 142)。

25 最后人们提出还使用盐酸与极性有机溶剂(参照 DE-A-1620478)，或盐酸与催化剂如金属盐(参照 US-A-3 904 608)，或二氧化硅与氧化铝的混合物。

迄今为止在工业上最常用的是硫酸。然而硫酸也不是没有缺点。

我们知道，在重排反应的温度条件下(高于 135°C)硫酸是促进水解副反应的因素之一。一方面，初始环脂肪族酮肟发生水解转化为

酮，另一方面，最终的内酰胺发生水解转化为氨基酸。这使得内酰胺的产量降低，同时给内酰胺随后的分离及提纯的步骤增加额外的难度。

5 当所处理的肟包含来自前一步骤的残余氯化溶剂、特别是在当包括环烷烃的光亚硝化作用时，出现了两种副反应。

第一个副反应使硫酸发生部分分解释放出二氧化硫。在各种包含未反应环烷烃的有机相的循环操作期间，二氧化硫的含量增加，其结果导致光亚硝化反应速度减慢。

10 第二个副反应使残余的氯化溶剂分解为对人体有毒害性的光气。

最后，所有通过工业化方法产生的包含硫酸的废水只能以漫长、艰难和昂贵的处理为代价进行循环利用。

我们现已发现，通过用甲磺酸代替硫酸，上述各种缺点可以得到克服，因而有助于改进工厂的获利能力。

15 因此本发明的目的是提供一种用于根据贝克曼反应通过重排作用从相应的环脂肪族酮肟中制备包含 6-12 个碳原子的内酰胺的新方法，该方法的特征在于所用的酸是甲磺酸。

贝克曼重排反应通常在加热及剧烈搅拌下进行操作的反应器内进行。

20 一般将环脂肪族酮肟以甲磺酸中包含 10-40% (重量) 肟、优选 25-35% (重量) 肟的溶液的形式导入到反应器中。

25 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包含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，这个体积可以变化很大。

甲磺酸的重量百分比一般为 70-90% (重量)、优选为 95-99% (重量)。

所述反应一般在 120-180℃、优选为 140-160℃ 的温度下进行，在反应器内的停留时间为 2 分钟-1 小时、优选为 15-30 分钟。

重排反应在剧烈的搅拌下进行。在本发明中，术语“剧烈搅拌”意指根据下式计算的雷诺数(Re)大于 10000 的搅拌：

$$5 \quad \text{Re} = l^2 n \rho / \mu$$

其中：

l 为搅拌组件的直径

n 为每秒钟转数

ρ 为反应混合物的密度

10 μ 反应混合物的粘度。

反应结束后在甲磺酸中回收内酰胺。通常使该溶液进行本领域技术人员所众所周知的一个或一个以上分离及提纯的步骤。为了使所回收的甲磺酸能在过程中进行循环，例如通过简单的蒸馏就可以很容易地对其进行提纯。

以下各实施例可以对本发明进行说明。

实施例 1

20 用 1 小时，将 231 克在甲磺酸中包含 31% (重量) 环十二烷酮肟 (0.363 摩尔) 的溶液加入到 100 克 90% (重量) 的甲磺酸中，该酸保持在 120℃ 并搅拌 (Re > 10000)。为了使重排反应进行完全，将反应混合物加热至 135-140℃ 1 小时。

反应结束后回收了 70.9 克 ω -十二碳内酰胺 (收率：99%)。未发现痕量由 ω -十二碳内酰胺水解所生成的氨基酸。

25

实施例 2 (比较实施例)

用 1 小时，将 250 克在硫酸中包含 30% (重量) 环十二烷酮肟 (0.38 摩尔) 的溶液加入到 100 克 98% (重量) 的硫酸中，该酸保持在 120℃ 并搅拌 (Re > 10000)。

在 135-140℃ 下反应 1 小时后回收了 73.12 克 ω -十二碳内酰胺(收率: 97.5%)。

此外, 反应混合物还包含 1.125 克环十二烷酮和 0.75 克 12-氨基十二酸。

5 产生了 1.44 克二氧化硫。重排反应气体中包含光气。

实施例 3

用 1 小时, 将 225 克在甲磺酸中包含 35% (重量) 环己酮肟(0.697 摩尔)的溶液加入到 100 克 90% (重量) 的甲磺酸中, 该酸保持在 120
10 °C 并搅拌($Re > 10000$)。为了使重排反应进行完全, 将反应混合物加热至 135-140°C 1 小时。

反应结束后回收了 77.96 克己内酰胺(收率: 99%)。未发现痕量由己内酰胺水解所生成的氨基酸。

15 实施例 4 (比较实施例)

用 1 小时, 将 228 克在硫酸中包含 35% (重量) 环己酮肟(0.706 摩尔)的溶液加入到 100 克 98% (重量) 的硫酸中, 该酸保持在 120°C 并搅拌($Re > 10000$)。

20 在 135-140°C 下反应 1 小时后回收了 78.2 克己内酰胺(收率: 98%)。

此外, 反应混合物还包含 1.125 克环十二烷酮和 0.75 克 12-氨基十二酸。

产生了 1.4 克二氧化硫。重排反应气体中包含 20 ppm 的光气。