



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 101 278** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 07 D 201/04, C 07 C 227/22,
B 01 J 39/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93034459/04, 29.06.1993
(30) Приоритет: 30.06.1992 NL 9201160
(46) Дата публикации: 10.01.1998
(56) Ссылки: GB, патент, 1342550, кл. C 07 D 201/04, 1974.

(71) Заявитель:
ДСМ Н.В. (NL)
(72) Изобретатель: Петрус Йозеф Хубертус
Томиссен[NL],
Хубертус Йоханнес Мехтилда Босман[NL]
(73) Патентообладатель:
ДСМ Н.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПРЕВРАЩЕНИЯ КЕТОКСИМА ИЛИ АЛЬДОКСИМА В СООТВЕТСТВУЮЩИЙ АМИД

(57) Реферат:
Использование: получение амидов из кетоксимов или альдоксимов перегруппировкой Бекмана. Сущность изобретения: амид получают перегруппировкой Бекмана в растворе сульфоксида, предпочтительно диметилсульфоксида, с использованием гетерогенного сильноокислого катализатора, включающего носитель с сульфированными бензольными кольцами, которые также

содержат одну или более электроноакцепторных групп. Остальные заместители представляют собой С₁-С₅-алкил или арилалкил. Электроноакцепторной группой служит нитрогруппа, галоген или сульфокислотная группа. В качестве оксима используют циклический кетоксим С₆-С₁₂. Носителем в катализаторе является сульфированная полистиролдивинилбензольная смола. 11 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 101 278 C1

RU 2 101 278 C1



(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 101 278**⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 D 201/04, C 07 C 227/22,**
B 01 J 39/04

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93034459/04, 29.06.1993

(30) Priority: 30.06.1992 NL 9201160

(46) Date of publication: 10.01.1998

(71) Applicant:
DSM N.V. (NL)

(72) Inventor: Petrus Jozef Khubertus
Tomissen[NL],
Khubertus Jokhannes Mekhtilda Bosman[NL]

(73) Proprietor:
DSM N.V. (NL)

(54) METHOD OF CONVERSION OF KETOXIME OR ALDOXIME TO THE CORRESPONDING AMIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: amide is obtained by Beckman rearrangement in sulfoxide solution, preferably, in dimethylsulfoxide using heterogeneous strong acid catalyst containing a carrier with the sulfonated benzene rings that have one or more electron-accepting groups also. Other

substituents are C₁-C₅-alkyl or arylalkyl. Nitro-group, halogen or sulfoacid group can be used as an electron-accepting group. Cyclic C₆-C₁₂-ketoxime is used as an oxime. Sulfonated polysyrenedivinylbenzene resin is used as a carrier in catalyst. EFFECT: improved method of conversion. 12 cl, 1 tbl

RU 2 101 278 C 1

RU 2 101 278 C 1

Изобретение относится к получению амидов из кетоксимов или альдоксимов перегруппировкой Бекмана.

Осуществляют способ превращения кетоксима или альдоксима в соответствующий амид, при котором раствор оксима в органическом растворителе вводят в контакт с сильно кислым катализатором. Изобретение относится в особенности к способу превращения циклического кетоксима в соответствующий лактам (циклический амид).

Известен способ (патент Великобритании В-1342550), в котором оксим циклогексанона в диметилсульфоксиде (ДМСО) в качестве растворителя вводят в контакт с сильно кислым катализатором. Этот катализатор представляет собой сульфированную полистиролдивинилбензолную смолу и действует как ионообменник.

В промышленном масштабе превращение циклических кетоксимов в соответствующие лактамы, согласно перегруппировке Бекмана для получения ϵ -капролактама и оксима циклогексанона обычно осуществляют в гомогенной, очень кислой жидкой фазе, используя, например, олеум, необязательно растворенный в жидком диоксиде серы.

Содержащую лактам реакционную смесь затем нейтрализуют с помощью аммиачной воды, и лактам отделяют от образовавшегося раствора сульфата аммония. Следующей стадией является регенерация сульфата аммония из не содержащего лактама раствора путем кристаллизации.

Это означает, что при получении ϵ -капролактама образуется большое количество сульфата аммония, например 1,7-1,9 т $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на тонну лактама, если превращение осуществляют в олеуме. Такое количество побочного продукта рассматривается как нежелательное ввиду увеличивающихся трудностей, с которыми встречаются при продаже сульфата аммония, и сопутствующих проблем загрязнения окружающей среды, и по этой причине уже некоторое время стремятся к способам осуществления превращения оксимов в лактамы без образования побочного продукта сульфата аммония.

Известен также способ осуществления превращения при высоких температурах в газовой фазе в присутствии твердого кислого катализатора, такого как оксид бора на диоксиде кремния (патент ФРГ В-2053065), но этот способ технически и экономически менее привлекателен, так как осуществление способа в газовой фазе вместе жидкой фазы связано с наличием большого объема, следствием которого является то, что расходы на оборудование и повышенные издержки высокие по сравнению с жидкофазным способом. Кроме того, высокая температура в случае способа в газовой фазе неблагоприятна для качества получаемого лактама.

В вышеуказанном патенте Великобритании В-1342550 предложено осуществлять превращение оксима в соответствующий лактам под действием сильноокислого ионообменника в H^+ -форме, причем ионообменник контактирует с растворенным в растворителе оксимом. В противоположность этому, при превращении оксимов в лактамы в гомогенной среде

олеума, необязательно растворенного в жидком диоксиде серы, образующийся лактам выделяют путем нейтрализации кислоты аммиаком. В случае применения очень кислого ионообменника в такой нейтрализации нет необходимости, так как не используют никакого олеума. Однако селективность по лактаму и превращение оксима, относящиеся к известному способу (патент Великобритании В-1342550), довольно невысокие для этого способа по сравнению с вышеуказанным способом перегруппировки с использованием олеума.

Целью настоящего изобретения является разработка усовершенствованного способа с высокой селективностью по лактаму и высокой производительностью по лактаму путем перегруппировки циклических кетоксимов в соответствующие лактамы с использованием ионообменников.

Эта цель достигается путем контактирования раствора оксима в растворителе с гетерогенным, очень кислым катализатором, причем гетерогенный катализатор представляет собой носитель с сульфированными бензольными кольцами, и также сальдированные бензольные кольца содержат электроноакцепторную группу.

Найдено, что наличие электроноакцепторных групп в сульфированном бензольном кольце оказывает положительное влияние на селективность по лактаму и производительность по лактаму.

Примеры кетоксимов или альдоксимов, которые могут быть использованы согласно настоящему изобретению, включают ненасыщенные и насыщенные, замещенные или незамещенные алифатические кетоксимы или альдоксимы или циклические кетоксимы с 2-30 C-атомами, такие как оксим ацетона, ацетальдоксим, бензальдоксим, пропанальдоксим, бутанальдоксим, оксим бутанона, оксим бутен-1-она, оксим циклопропана, оксим циклогексанона, оксим циклооктана, оксим циклододекана, оксим циклопентена, оксим циклододекана, оксим 2-фенил-циклогексанона, оксим циклогексенона.

В качестве сырья для способа согласно изобретению предпочтительно используют циклический кетоксим. Предпочтительно циклический кетоксим содержит 5-12, в особенности 6-12 C-атомов. Примерами пригодных циклических кетоксимов являются оксимы циклогексанона, циклооктана и циклододекана.

Эта спецификация и примеры базируются в особенности на оксime циклогексанона ввиду того, что в этом варианте образуется интересный с коммерческой точки зрения ϵ -капролактam.

Возможными растворителями могут быть любые неорганические или органические растворители или смеси обоих.

Кетоксим предпочтительно растворяют в органическом растворителе. Возможными органическими растворителями (патент Великобритании В-1342550) являются толуол, диметилформамид и смеси уксусного ангидрида, толуола и циклогексана. Наиболее пригодным растворителем являются органический сульфоксид общей формулы R^1SOR^2 , где R^1 и R^2 обозначают

C₁-C₂-алкильные или C₆-C₁₂-арильные группы. Из этой группы органических сульфоксидов предпочтительно используют диметилсульфоксид (ДМСО), так как это вещество получают в промышленном масштабе, и оно может быть приобретено по недорогой цене.

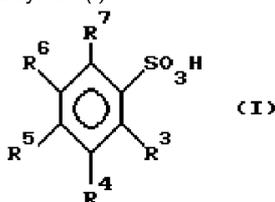
Не придавая значения стоимости, здесь также могут быть использованы другие органические сульфоксиды, такие как диэтилсульфоксид, дибутилсульфоксид, дивинилсульфоксид и дифенилсульфоксид.

Концентрация оксима в органическом растворителе как правило составляет 0,1-40 мас. и предпочтительно 0,5-30 мас. и наиболее предпочтительно 1-20 мас.

Катализатор состоит из носителя, комбинированного с сульфированными бензольными кольцами, причем сульфированные бензольные кольца модифицированы электроноакцепторной группой. Катализатор обладает способностью к обмену ионов. Ионообменная емкость выражается в мг-экв. Н⁺ на грамм сухого катализатора.

Катализатор согласно изобретению обычно имеет емкость 0,1-6 мг-экв. Н⁺ на грамм сухого катализатора.

Модифицированные бензольные кольца могут быть описаны следующей общей формулой (I):



где R³, R⁷ независимо друг от друга обозначают одну или более электроноакцепторных групп, выбираемых из нитрогруппы (-NO₂), галогена (-Cl, -Br, -F, -I), сульфокислотной группы (-SO₃H), гидроксильной, алкоксильной или циано (-C≡N)-группы, причем остальные группы обозначают водород, алкил или арилалкил, где по меньшей мере одна группа обозначает: -R-P (формула (II)) или -P (формула (III)), где R может быть замещенным или незамещенным C₁-C₅-алкилом или замещенным или незамещенным C₆-C₁₂-арилом или арилалкилом и где P представляет собой часть органического или неорганического носителя.

Предпочтительно электроноакцепторной группой является -Cl, -F, -SO₃H-группа или -NO₂-группа. R в формуле (II) также может иметь электроноакцепторную способность за счет введения электроноакцепторных групп в R.

Предпочтительно бензольное кольцо содержит 1-3 электроноакцепторные группы, и в особенности 1-2 электроноакцепторные группы.

Носитель представляет собой материал, который является твердым в условиях способа и который нерастворим или едва растворим в используемом растворителе. Носитель может быть органического или неорганического происхождения.

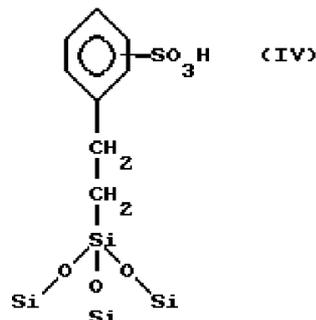
Примерами органического носителя P являются (линейные) карбоцепные полимеры, такие как полиэтилен, полипропилен и

полибутадиен. Обычно в бензольном кольце присутствуют одна или две -P- или -R-P-группы. Примерами пригодных смол являются полистирол (одна -P-группа, где P есть полиэтилен), полидивинилбензол (две -P-группы, где P есть полиэтилен) и смеси этих смол, в которых присутствуют бензольные кольца с одной и с двумя -P-группами, такие как полистиролдивинилбензольная смола. Эти смолы имеются в продаже и могут быть легко сульфированы, например, с помощью олеума.

R в формуле (II) может обозначать метильную, этильную, пропильную или фениленовую группу. R может быть также другим бензольным сульфированным кольцом, соединенным с бензольным кольцом формулы (I) через формильную группу (патент ФРГ А-3544210).

Предпочтительным вариантом согласно изобретению является сульфированная полистиролдивинилбензольная смола, в которой сульфированное бензольное кольцо также содержит электроноакцепторную группу. Такой ионообменник с хлором или бромом в качестве электроноакцепторных групп описан в патенте США А-4 269 943. Если эта сульфированная полистиролдивинилбензольная смола, модифицированная электроноакцепторными группами, используется в качестве катализатора, то ионообменник неожиданно проявляет более длительную стабильность в течение перегруппировки оксимов в лактамы, чем ионообменник из уровня техники. Дополнительное преимущество повышенной стабильности ионообменника согласно изобретению заключается в том, что с ним можно работать при более высоких температурах, так что дополнительно увеличивается производительность. Производительность здесь выражается количеством лактама, получаемого на активном каталитическом центре и в единицу времени. Количество активных каталитических центров на грамм катализатора выражается в экв. Н⁺ на грамм катализатора и имеет такую же, как и указанную ранее, емкость.

Примерами неорганических носителей являются уголь и оксиды металлов со свободными OH-группами, такие как SiO₂, Al₂O₃, ZnO, TiO₂ и MgO. Связь между сульфированным бензольным кольцом и носителем может быть однократной химической связью (прямой или, например, через алкильную группу), примером неорганического носителя, комбинированного с сульфированными бензольными кольцами, является SiO₂, связанный с сульфированным бензольным кольцом через алкильную группу



Для приемлемой скорости реакции

желательна температура 75 200°C и предпочтительно 110 150°C.

Как вариант способа согласно изобретению более предпочтителен непрерывный способ, чем периодическое производство, ибо при непрерывном способе достигают более высокого превращения оксима и более высокого выхода лактама. Предпочтительно используют реактор с неподвижным слоем, но также можно использовать реактор с непрерывным перемешиванием.

Изобретение поясняется на основе следующих примеров, не ограничивающих его объема охраны.

В примерах используется ряд терминов, которые ради ясности объясняются ниже:

$$\begin{aligned} \text{превращение оксима } \langle \% \rangle &= \\ &= \frac{\text{моль прореагировавшего оксима}}{\text{моль исходного оксима}} \times 100 \% \\ \text{селективность по лактаму } \langle \% \rangle &= \\ &= \frac{\text{моль полученного лактама}}{\text{моль прореагировавшего оксима}} \times 100 \% \\ \text{селективность по циклогексанону } \langle \% \rangle &= \\ &= \frac{\text{моль полученного циклогексанона}}{\text{моль прореагировавшего оксима}} \times 100 \% \end{aligned}$$

Выход лактама (%) селективность по лактаму x превращение оксима / 100%

Ионообменная емкость выражена в мг-экв. Н⁺ на грамм сухого ионообменника.

В примерах используется продажная полистиролдивинилбензолная смола фирмы Rohm и Haas.

Используемыми ионообменниками являются:

Amberlyst 15 (Amberlyst торговое название фирмы Rohm и Haas): сульфированная полистиролдивинилбензолная смола в качестве стандартного материала;

Amberlyst 17: сульфированная полистиролдивинилбензолная смола, модифицированная хлором;

Amberlyst 35: сульфированная полистиролдивинилбензолная смола, модифицированная второй сульфокислотной группой на бензольном кольце.

Пример I. Ионообменник Amberlyst 17, емкость которого составляет 3,26 мг-экв. Н⁺ на грамм сухого катализатора, предварительно обрабатывают путем последовательных промывок с помощью 5н. HCl, воды и ДМСО.

Концентрация исходного оксида циклогексанона составляет 5 мас. в ДМСО. Содержимое реактора образовано 0,25 л этой смеси и количеством ионообменника, как указано в таблице. Температура составляет 115°0, скорость мешалки составляет 2000 об./мин, и время реакции 3 ч. Производительность по ε-капролактаму составляет 0,76 моль ε-капролактама на эквивалент Н⁺ в час. Некоторые другие результаты суммированы в таблице.

Пример II. Повторяют пример I, но с Amberlyst 35, емкость которого составляет 5,05 мг-экв. Н⁺ на грамм сухого катализатора. Результаты представлены в таблице.

Пример III. При комнатной температуре 5 г сухого Amberlyst 15 в качестве ионообменника, который предварительно был высушен в вакууме при 60°C, добавляют 5-ю порциями (с интервалами в 15 мин) к смеси 41,5 г 65%-ной HNO₃ и 73,6 г H₂SO₄ (в

дальнейшем обозначается как нитрующая кислота) в круглодонной колбе емкостью 250 мл. Реакционную смесь затем нагревают до 95°C, после чего смесь выдерживают при этой температуре в течение 10 мин. Потом смесь медленно охлаждают до комнатной температуры в течение 2 ч, после чего ионообменник отфильтровывают от нитрующей кислоты и промывают 5 раз деминерализованной водой. Реакция промывной воды, затем перегоняемой, слабокислая (pH 6).

Полученный ионообменник имеет емкость 2,36 мг-экв. Н⁺ на грамм сухого катализатора.

Пример IV. Повторяют пример I, но теперь используют ионообменник, полученный в примере III. Результаты представлены в таблице.

Пример V. Повторяют пример I, но при температуре 150°C. Соотношение между оксимом циклогексанона и эквивалентами Н⁺ составляет 4,1 во время t 0. Производительность по ε-капролактаму составляет 1,07 моль лактама на эквивалент Н⁺ в час. Результаты представлены в таблице.

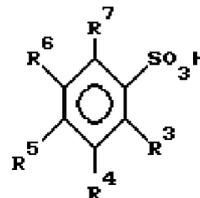
Пример VI. В реакторе с перемешиванием 1,5 кг смеси, как полученная в примере I, в течение 2 мин вводят в контакт с 10 г воды, которая содержит фосфорную кислоту и имеет pH 1,8, при температуре 100°C. Оксим циклогексанона гидролизуется на 100% в циклогексанон и гидроксиламин. Посредством периодической отгонки воду отгоняют под давлением 50 мм рт.ст. Перегонку продолжают при пониженном давлении (15 мм рт. ст.). Циклогексанон и 16,1 г ε-капролактама получают из раствора ДМСО.

Сравнительный пример А. Повторяют пример I, но используют Amberlyst-15, который имеет емкость 4.11 мг-экв. Н⁺ на грамм сухого катализатора. Производительность по ε-капролактаму составляет 0,25 моль лактама на эквивалент Н⁺ в час. Некоторые другие результаты представлены в таблице.

Формула изобретения:

1. Способ превращения кетоксима или альдоксима в соответствующий амид, при котором раствор оксима в растворителе вводят в контакт с гетерогенным сильноокислым катализатором, отличающийся тем, что гетерогенный катализатор представляет собой носитель с сульфированными бензольными кольцами, причем сульфированные бензольные кольца также содержат электроноакцепторную группу.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что бензольные кольца имеют общую формулу



где R³ R⁷, независимо друг от друга, одна или более электроноакцепторных групп, причем остальные группы обозначают водород, алкил или арилалкил и по меньшей мере одна из групп R³ R⁷ обозначает -R-P

или -P, где R замещенный или незамещенный C₁ - C₅-алкил или замещенный, или незамещенный C₆ - C₁₂-арил, или арилалкил, P часть органического или неорганического носителя.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что носитель имеет органическое происхождение.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что часть бензольных колец содержит одну, а часть бензольных колец содержит две -P-группы, где P линейная углеродная цепь, образованная сульфированной полистиролдивинилбензольной смолой.

5. Способ по любому из пп.1 4, отличающийся тем, что электронакцепторной группой может быть нитрогруппа (NO₂), галоген (-Cl, -Br, -F, -J) или сульфокислотная группа (SO₃H).

6. Способ по любому из пп.1 5, отличающийся тем, что растворителем является органический растворитель.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что органическим растворителем является органический сульфоксид общей формулы R¹SOR², где R¹ и R² C₁ - C₅-алкильные или C₆ - C₁₂-арильные группы.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что органическим сульфоксидом является диметилсульфоксид.

9. Способ по любому из пп.1 8, отличающийся тем, что превращение происходит при температуре выше 75°C.

10. Способ по любому из пп.1 9, отличающийся тем, что оксимом является циклический кетоксим.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что циклический кетоксим содержит 6-12 атомов углерода.

12. Способ по п.10, отличающийся тем, что циклическим кетоксимом является оксим циклогексанона.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Таблица

Пример	моль оксима экв. Н ⁺ во время t=0	превращение оксима, %	селективность ^{2/}		выход лактама %	производительность ^{1/} по лактаму
			по лактаму, %	по анону, %		
I	3,3	74,4	88,1	11,9	65,5	0,76
II	3,7	46,3	81,9	18,1	37,9	0,53
IV	4,0	55,1	87,5	12,5	48,2	0,65
V ^{3/}	4,1	93,1	83,9	16,1	78,1	1,07
A	4,0	54,6	34,2	13,8	18,7	0,25

Активность катализатора в течении t=3 ч и при 115°C. ^{1/} производительность по Σ - капролактаму /лактаму/, выраженная в молях Σ - капролактама на эквиваленты Н⁺ в час ^{2/} анон = циклогексанон, лактам = Σ - капролактама ^{3/} T = 150°C

RU 2101278 C1

RU 2101278 C1