

Sposób otrzymywania amidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania amidów w reakcji przegrupowania Beckmanna oksymu o wzorze ogólnym I.

Reakcja przegrupowania Beckmanna prowadzi do otrzymania amidów z odpowiednich oksymów. Ma ona duże znaczenie przemysłowe, a najbardziej rozpowszechnionym produktem otrzymywanym tą metodą jest ϵ -kapolaktam (ϵ -kl), który w wyniku polimeryzacji przekształcany jest do nylonu-6 oraz nylonu-6,6. ϵ -kl stosowany jest do produkcji włókien, tkanin, żywic, wykładzin, farb czy lakierów.

Ciecze jonowe są to związki zbudowane z dużego, organicznego kationu oraz małego organicznego lub nieorganicznego anionu, które topią się w temperaturze poniżej 100°C. Wykorzystywane są one jako alternatywne rozpuszczalniki oraz selektywne katalizatory. Jedną z właściwości cieczy jonowych jest ich kwasowość, która może być zlokalizowana w kationie i/lub anionie cieczy oraz może posiadać charakter Brønsteda i/lub Lewisa. Szczególną grupę cieczy jonowych o charakterze kwasu Brønsteda stanowią protyczne ciecze jonowe (PILs). Otrzymywane są w wyniku bezpośredniego przeniesienia protonu z kwasu Brønsteda do zasady Brønsteda. Zasadę może stanowić dowolna trzeciorzędowa amina (1-metyloimidazol, trietyloamina), a pośród kwasów najczęściej stosowane są kwas octowy, siarkowy i trifluorometanosulfonowy. W zależności od molowego udziału kwasu w strukturze PIL, tworzą się dimeryczne lub oligomeryczne aniony w postaci klastrów połączonych ze sobą wiązaniami wodorowymi $[A(HA)_\chi]^-$ gdzie χ to udział molowy kwasu w strukturze cieczy jonowej (K. Matuszek i inni, *Green Chem.*, **2014**, 16, 3463; K. M. Johansson i inni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 2972).

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania amidów, który pozwoli na produkcję tych związków w sposób bardziej efektywny ekonomicznie, zmniejszy ilość otrzymywanych produktów ubocznych oraz usprawni węzeł wydzielenia produktów.

Reakcja przegrupowania Beckmanna oksymów do amidów wymaga zastosowania kwasowego katalizatora. Spośród dotychczas używanych można wyróżnić związki o charakterze kwasów Lewisa w tym chlorki metali ($AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, $ZnCl_2$) i chlorometaliczne ciecze jonowe (R. Kore i inni, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 376, 90), a także związki o charakterze kwasów Brønsteda w tym kwas siarkowy. Kwasowe ciecze jonowe zostały dotychczas opisane w literaturze jako katalizatory reakcji przegrupowania

Beckmanna. Spośród najaktywniejszych można wyróżnić wodorosiarczanowe ciecze jonowe (R. Turgis i inni, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1403), tetrafluoroboranowe (S. Guo i inni, *Green Chem.*, **2006**, 8, 296), azotanowe (V) oraz ciecze jonowe funkcjonalizowane grupą SO₃H w kationie (X. Liu i inni, *Helv. Chim. Acta*, **2009**, 92, 1014).

Sposób otrzymywania amidów według wynalazku polega na tym, że związki te otrzymuje się, w obecności 5-1000% molowych protycznej wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o oligomeryczny anion o wzorze ogólnym $2 [X]^+[(HSO_4)(H_2SO_4)_x]^-$ gdzie $x = 0, 1, 2$ lub 3 , a X oznacza kation N-alkilimidazoliowy (N-Aim), N,N,N-trialkiloamoniowy (tAa), *orto*-alkilopirydyniowy (*o*-Apir), *meta*-alkilopirydyniowy (*m*-Apir), *para*-alkilopirydyniowy (*p*-Apir), N-alkilpirolidyniowy (Rpyr), gdzie alkil oznacza łańcuch węglowodorowy zbudowany z 1-20 atomów węgla, w temperaturze 50–130°C w czasie 5 minut – 24 h, po czym produkt ekstrahuje się z warstwy cieczy jonowej octanem etylu i suszy.

Proponowana metoda pozwala na uzyskanie wysokich wydajności i selektywności w krótkim czasie bez konieczności stosowania dodatkowego rozpuszczalnika, natomiast w wyniku reakcji nie powstają produkty odpadowe. Po oddzieleniu cieczy jonowej od produktu i po osuszeniu może ona zostać ponownie zastosowana. Ponadto sposób według wynalazku stwarza nowe możliwości syntezy amidów wobec cieczy jonowej jako katalizatora i rozpuszczalnika.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1

Metoda syntezy protycznej wodorosiarczanowej cieczy jonowej [N-mpyr]⁺[(HSO₄)(H₂SO₄)₂]⁻

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 ml wprowadza się 2,24g N-metylopirolidyny, po czym miesza się zasadę w łaźni lodowej stopniowo wkraplając odpowiednią ilość kwasu siarkowego (8,16g). Następnie układ reakcyjny miesza się przez okres 1h w temperaturze 50°C. Tak otrzymaną ciecz jonową suszy się pod próżnią w temperaturze 50°C przez 8 godzin.

Przykład 2

Metoda syntezy ε-kaprolaktamu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 1,5 mmola [N-mpyr]⁺[(HSO₄)(H₂SO₄)₃]⁻, a następnie dodaje 0,1g oksymu cykloheksanonu. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 110°C przez 30 minut. Po zakończeniu reakcji powstały ε-kaprolaktam ekstrahuje się octanem etylu (5 x 5 ml). Po odparowaniu octanu etylu otrzymuje się produkt z wydajnością 90 %.

Przykład 3

Metoda syntezy ϵ -kapolaktamu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 1,5 mmola [N-mim]⁺[(HSO₄)(H₂SO₄)₃]⁻, a następnie dodaje 0,1g oksymu cykloheksanonu. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 110°C przez 20 minut. Po zakończeniu reakcji powstały ϵ -kapolaktam ekstrahuje się octanem etylu (5 x 5 ml). Po odparowaniu octanu etylu otrzymuje się produkt z wydajnością 96 %.

Przykład 4

Metoda syntezy benzanilidu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 1,5 mmola [2-pic]⁺[(HSO₄)(H₂SO₄)₃]⁻, a następnie dodaje 0,1g oksymu benzofenonu. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 90 °C przez 120 min. Po zakończeniu reakcji powstały benzanilid ekstrahuje się octanem etylu (5 x 5 ml). Po odparowaniu octanu etylu otrzymuje się produkt z wydajnością 92 %.

Przykład 5

Metoda syntezy N-metyloacetamidu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadza się 1,5 mmola [N-mim]⁺[(HSO₄)(H₂SO₄)₃]⁻, a następnie dodaje 0,1g oksymu acetonu. Zawartość kolby miesza się w temperaturze 100°C przez 460 min. Po zakończeniu reakcji powstały N-metyloacetamid ekstrahuje się octanem etylu (5 x 5 ml). Po odparowaniu octanu etylu otrzymuje się produkt z wydajnością 88 %.

Rzecznik Patentowy
mgr inż. Katarzyna Dorkowy

