

二苯甲酮肟的 Beckmann 重排反应研究

邱道骥, 罗逾兰, 马振旄, 顾玮瑾, 王炳祥

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 报道不同路易斯酸性催化剂作用下二苯甲酮肟的 Beckmann 重排反应的结果, 即分别以 PCl_5 、 H_2SO_4 、 $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 、PPA、 $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O} - \text{AcOH}$ 为催化剂进行比较实验. 发现 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 是二苯甲酮肟进行 Beckmann 重排反应的理想催化剂之一.

[关键词] 二苯甲酮肟, 贝克曼重排, 路易斯酸催化

[中图分类号] O622.4 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2006)03-0050-03

Study on Beckmann Rearrangement Reaction of Diphenyl-Methanone Oxime

Qiu Daoji, Luo Yulan, Ma Zhenmao, Gu Weijin, Wang Bingxiang

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The Beckmann rearrangement reactions of diphenyl-methanone oxime in the presence of different Lewis acid catalyst such as PCl_5 , H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$, PPA and $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O} - \text{AcOH}$ were studied. The result suggested that $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ was an effective and suitable catalyst of the Beckmann rearrangement reaction of diphenyl-methanone oxime.

Key words diphenyl-methanone oxime, Beckmann rearrangement, Lewis acid catalysis

0 引言

脂肪酮或芳香酮都可以和羟胺作用生成酮肟. 酮肟在酸性催化剂作用下, 发生分子重排反应, 生成相应的酰胺. 这个反应称为 Beckmann 重排反应. Beckmann 重排常用于确定酮肟的构型和合成酰胺, 是有机化学的重要反应之一. 将重排反应生成的酰胺水解得到酸和胺, 由酸和胺的结构就可推测酮的结构. 工业上也利用该反应生产 ϵ -己内酰胺. 由于该反应在有机合成中的广泛用途, 目前, 有关该反应的研究仍然备受人们关注^[1-5]. Beckmann 重排反应可以分别在多种不同溶剂、不同催化剂作用下反应, 文献中报道的可用于 Beckmann 重排的催化反应方法很多: 例如, 酸性催化剂有浓 H_2SO_4 、 PCl_5 、焦磷酸、甲酸、 P_2O_5 - 甲磺酸、多聚磷酸(PPA)、Beckmann 混合试剂($\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O} - \text{AcOH}$)、 SOCl_2 ^[6]、 TsCl ^[7]、 POCl_3 ^[8]以及 $\text{Ac}_2\text{O} - \text{AcOH}$ ^[9]等; 在甲醇溶剂中光照^[6]发生 Beckmann 重排反应; 在离子液体中也可实现 Beckmann 重排反应^[10, 11]; 使用碱性氧化铝催化, 使酮肟转变为酰胺^[12]等. 人们研究的重点主要在于寻找温和的催化剂、简便的操作方法、提高反应的收率等. 本文报道不同酸性催化剂作用下二苯甲酮肟进行 Beckmann 重排反应结果的比较, 发现 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 是二苯甲酮肟进行 Beckmann 重排反应的理想催化剂之一.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

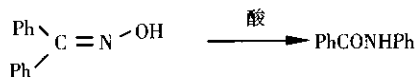
熔点用显微熔点测定仪测定, 温度未作校正; 红外光谱用 Nicolet Nexus 670 型仪测定, KBr 压片.

收稿日期: 2006-03-29.

基金项目: 南京师范大学精品实验重点资助项目.

作者简介: 邱道骥, 1954—, 副教授, 主要从事大学化学实验及化学教学论的教学与研究. E-mail: qdiaoqi@njnu.edu.cn

1.2 反应方程式



1.3 实验方案

No.	1	2	3	4	5	6	7
催化剂	PCl_5	H_2SO_4	$\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$	PPA	$\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O} - \text{AcOH}$

2 结果与讨论

虽然在甲醇溶剂中光照^[6]可以发生 Beckmann 重排反应,但收率低.使用碱性氧化铝催化,酮肟可以转变为酰胺^[12],但操作复杂.许多路易斯酸能催化 Beckmann 重排反应,但催化剂的不同对反应的收率、产物的晶型、后处理均有较大的影响.我们从反应时间、产率、经济性、操作步骤的简便性、减少污染等方面考虑,确定了 7 种酸性催化方案,进行比较实验,即分别以 PCl_5 、 H_2SO_4 、 $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 、PPA、 $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O} - \text{AcOH}$ 为催化剂进行实验,结果如表 1.

表1 不同酸性催化剂作用下二苯甲酮肟 Beckmann 重排反应结果的比较

催化剂	二苯甲酮肟/g	溶剂/mL	催化剂用量/mL	苯酰替苯胺产量/g	反应时间/min	产率/%
PCl ₅	1	10(乙醚)	1.0(g)	0.75	20	75
H ₂ SO ₄	1	0	5	0.40	20	40
			10	0.50	20	50
HCl - Ac ₂ O	1	0	5	0.60	20	60
			10	0.65	20	65
H ₂ SO ₄ - Ac ₂ O	1	0	5	0.50	20	50
			10	0.51	20	51
H ₃ PO ₄ - Ac ₂ O	1	0	5	0.75	20	75
			10	0.80	20	80
PPA	1	0	5	0.70	20	70
			10	0.75	20	75
HCl - Ac ₂ O - AcOH	1	0	5	0.70	20	70
			10	0.75	20	75

通过实验我们发现,PPA 具有不氧化、不焦化、对有机物溶解性较好等特性,而且以 PPA 为催化剂,产物酰胺的产率也比较高,约 75% 左右.但此方法也存在着不足,PPA 是非常粘稠的液体,量取和使用都不太方便,倾倒 PPA 常常需要很长时间,而且液体倾倒不完全,从而导致用量不够准确. PCl_5 的实验结果收率较好,但 PCl_5 作为催化剂时,刺激性强,反应需在有机溶剂(例如:乙醚)中进行,操作不够方便,污染也大.

酸性混合液($\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 以及 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$) 作为催化剂结果发现:以 $\text{HCl} - \text{Ac}_2\text{O}$ 为催化剂时($V_{\text{醋酸酐}}:V_{\text{浓盐酸}} = 1:1$),在 10 mL 催化剂中慢慢加入 1 g 酮肟,保温在 90 °C 或 100 °C 并搅拌,反应 20 min,冷却放置 10 min 再倒入 100 mL 冷水中,即有大量的白色沉淀析出,用无水乙醇重结晶后得纯品。该方法的优点是所得产品为银白色针状结晶,后处理方便,产率也较高,60% - 65% 左右。但 HCl 的挥发性强,在反应过程中会形成大量的酸雾。以 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 为催化剂时($V_{\text{醋酸酐}}:V_{\text{浓硫酸}} = 2:1$),用量和实验操作都类似于前一种方法。反应液加热到 120 °C,反应 20 min,冷却后将液体倒入 100 mL 冷水中,有大量的白色沉淀析出。用乙醇重结晶后析出粉末状固体。该方法生成的产物颗粒较细,抽滤起来很困难,后处理不方便,产率也不高,50% 左右。采用 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 作为催化剂时($V_{\text{醋酸酐}}:V_{\text{磷酸}} = 2:1$),该反应我们在不同时间、不同温度下进行了比较,实验结果发现,反应在 125 °C 下进行 20 min 至 0.5 h 效果最好,产率可达到 80% 左右。产品为白色鱼鳞状晶体,易于分离,熔点为 164 - 166 °C,与文献 [13] 相符。经红外光谱测定产物为苯酰替苯胺。所以选择 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 为催化剂时,计量准确,操作简便,而且体系无明显挥发性烟雾,空气污染小,产率也较高。目前我们尚未发现有关 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 混合试剂作为 Beckmann 重排反应催化剂的报道。

3 结论

硫酸作催化剂价格便宜,但产率不高.常用的 PPA 作催化剂,产率较高,但价格也较高,而且使用不便.用 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 混合试剂作为 Beckmann 重排反应催化剂,产物产率高、晶型好、易于分离,实验结果表明 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Ac}_2\text{O}$ 是二苯甲酮肟进行 Beckmann 重排反应的理想催化剂之一.有关该催化剂对其它酮肟的 Beckmann 重排反应效果尚在进一步研究之中.

[参考文献]

- [1] Arisawa M, Yamaguchi M. Rhodium-catalyzed Beckmann rearrangement[J]. Org Lett, 2001, 3(2): 311-312.
- [2] Kikugawa Y, Tsuji C, Miyazawa E, et al. A new intramolecular migration of the imino group of O-arylketoximes to the aryl group under the Beckmann condition[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42(12): 2337-2339.
- [3] Thakur A J, Boruah A, Prajapati D, et al. Microwave induced bismuth trichloride catalysed Beckmann[J]. Synth, Commun, 2000, 30(12): 2105-2111.
- [4] Luca L D, Giacomelli G, Porcheddu A. Beckmann rearrangement of oximes under very mild conditions[J]. J Org Chem, 2002, 67(17): 6272-6274.
- [5] Wang B, Gu Y L, Yang L M, et al. Sulfamic acid as a cost-effective and recyclable catalyst for liquid Beckmann rearrangement, a green process to produce amides from ketoximes without waste[J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45(17): 3369-3372.
- [6] Suginome H, Uchida T. Photo-Beckmann rearrangements of oximes of androsterone and 13-androsterone[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1974, 47(3): 687-691.
- [7] Revelli G A, Gros E G. Synthesis of 17a-alkyl- and 17a-aryl-3-beta-acetoxy- and 3-beta-methoxy-17a-aza-D-homoandrost-5-en-17-one[J]. Steroids, 1993, 58(4): 181-184.
- [8] Marshall R J, Meindewar I, Peters J A, et al. An enantiomeric pair of steroidal neuromuscular blockers[J]. Eur J Med Chem-Chem Ther, 1984, 19(1): 43-47.
- [9] Verma A K, Lee C Y, Habtemariam S, et al. Synthesis and biological activity of 17-azasteroidal neuromuscular-blocking agents[J]. Eur J Med Chem, 1994, 29(5): 331-338.
- [10] Peng J, Deng Y. Catalytic Beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquid[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42(3): 403-405.
- [11] Ren R X, Zueva L D, Ou W. Formation of epsilon-caprolactam via catalytic Beckmann rearrangement using P_2O_5 in ionic liquids[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42(48): 8441-8443.
- [12] Tamura Y, Fujiwara H, Sumoto K, et al. A facile method for Beckmann and Neber rearrangements[J]. Synthesis, 1973(4): 215-216.
- [13] 曾昭琼. 有机化学实验[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2000.

[责任编辑: 丁蓉]