



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 03. IV. 1964 (P 104 207)

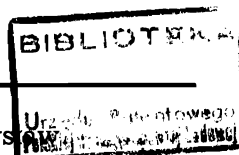
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. I. 1967

Kl. 12 o, 10

MKP C 07 c 131/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. Edward Treszczanowicz, dr Władysław Ormaniec

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania oksymu acenaftenonu z acenaftenolu

1

Według znanych metod oksymy ketonów alicyklicznych otrzymuje się z alkoholi alicyklicznych, poddając je najpierw odwodornieniu do ketonu zwykłe w wyższych temperaturach w fazie gazowej, następnie oczyszcza się keton na drodze destylacji, po czym dopiero poddaje się go oksymowaniu za pomocą siarczanu lub chlorowodoru hydroksyloaminy.

Ciekłe alkohole drugorzędowe odwodorniano również w fazie ciekłej, lecz w obecności rozpuszczalników o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury wrzenia ketonu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2829165).

Odwodorniania acenaftenolu oraz oksymowania acenaftenonu nie można przeprowadzić powyższą metodą ze względu na wysoką temperaturę wrzenia acenaftenonu.

Oksym acenaftenonu otrzymywano dotychczas z acenaftenolu poddając go utlenianiu za pomocą bezwodnika chromowego w środowisku lodowatego kwasu octowego do acenaftenonu z wydajnością 65%.

Dopiero po oczyszczaniu acenaftenonu na drodze destylacji próżniowej lub destylacji z parą wodną oksymowano go za pomocą siarczanu lub chlorowodoru hydroksyloaminy.

Acenaftenon otrzymywano również metodą uwodorniania acenaftotechnonu za pomocą pyłu cynkowego w środowisku kwasu octowego, przy czym jednak wydajność była niewielka.

2

Według wynalazku wytwarzanie oksymu acenaftenonu polega na odwodornianiu acenaftenolu w fazie ciekłej w obecności katalizatorów odwodorniających zwłaszcza niklowych z tym, że proces odwodorniania przeprowadza się w środowisku cie-
5 czy o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia acenaftenonu, która wynosi około 300°C, zwłaszcza wody albo węglowodorów.

10 Proces odwodorniania acenaftenolu prowadzi się pod ciśnieniem normalnym, zmniejszonym lub zwiększonym, w sposób periodyczny lub ciągły.

Według wynalazku oksymowaniu siarczanem lub chlorowodorkiem hydroksyloaminy poddaje się su-
15 rowy, nieoczyszczony acenaftenon, przy czym w środowisku alkoholi i alkaliów wytrąca się naj-
pierw nieprzereagowany acenaftenol wraz z za-
nieczyszczeniami — acenaftylenem i acenaftenem,
następnie z przesączu po zakwaszeniu do pH = 3—4
wytrąca się oksym acenaftenonu.

20 Przykład I. Do reaktora z mieszadłem wprowadzono 20 g acenaftenolu, 50 ml wody i 6 g katalizatora niklowego typu Raney w postaci proszku. W temperaturze wrzenia rozpuszczalnika za-
chodziła reakcja odwodorniania acenaftenolu do
25 acenaftenonu. Po zakończeniu reakcji dodano al-
kohol etylowy i oddzielono katalizator. Do prze-
sączu dodano roztwór wodny 28 g siarczanu hydro-
ksyloaminy w 40 ml wody, przy czym po 2 go-
dzinnym ogrzewaniu do wrzenia wlało mieszaninę
30 do roztworu 25 g wodorotlenku potasowego w 350

ml wody. Wydzielił się osad nieprzereagowanego acenaftenolu razem z zanieczyszczeniami: acenaftylenem i acenaftenem. Po oddzieleniu osadu przesącz zakwaszono kwasem solnym do $\text{pH} = 3-4$ przy czym wydzieliło się 17,4 g czystego oksymu acenaftenonu, co stanowi 81% wydajności teoretycznej w stosunku do acenaftenolu.

Przykład II. Do reaktora wprowadzono 20 g acenaftenolu, 20 ml dekanu i 6 g katalizatora niklowego typu Raneya. W temperaturze wrzenia dekanu zachodziła reakcja odwodorniania acenaftenolu do acenaftenonu. Postępując dalej jak w przykładzie I wydzielono 16,1 g czystego oksymu, co stanowi 75% wydajności teoretycznej w stosunku do acenaftenolu.

Przykład III. Do reaktora wprowadzono 20 g acenaftenolu, 20 ml ksilenów i 6 g katalizatora niklowego typu Raneya. Odwodornianie prowadzono w temperaturze wrzenia ksilenów. Postępując dalej jak w przykładzie II wydzielono 14,9 g czystego

oksymu, co stanowi 69% wydajności teoretycznej w stosunku do acenaftenolu.

Zastrzeżenie patentowe

- 5 Sposób wytwarzania oksymu acenaftenonu z acenaftenolu **znamienny tym**, że acenaftenol odwodornia się w obecności katalizatorów odwodorniających, zwłaszcza niklowych, w środowisku cieczy o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia acenaftenonu, a zwłaszcza wody albo węglowodorów, po czym przeprowadza się oksymowanie surowego, nieoczyszczonego acenaftenonu — bez uprzedniego wydzielania czystego acenaftenonu ze środowiska reakcyjnego, przy zastosowaniu siarczanu lub chlorowodoru hydroksyloaminy, przy czym w obecności alkoholi i alkaliów wytrąca się najpierw nieprzereagowany acenaftenol wraz z zanieczyszczeniami — acenaftenem i acenaftylenem, a po ich oddzieleniu i zakwaszeniu przesączu do
- 10 $\text{pH} = 3-4$, wytrąca się czysty oksym acenaftenonu.
- 15
- 20