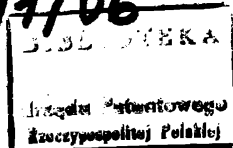


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

C07d 41/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35064

Kl. 12 p, 5

Bała, národní podnik

(Zlín, Czechosłowacja)

Sposób otrzymywania laktamów

Udzielono z mocą od dnia 4 grudnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 30 grudnia 1947 r. (Czechosłowacja)

Znany jest sposób otrzymywania laktamów przez poddawanie reakcji cyklicznych ketonów z siarczanem hydroksyloaminy oraz kwasem siarkowym lub dymiącym kwasem siarkowym, przy czym mieszanina bądź natychmiast, bądź po pewnym czasie zostaje ogrzana do temperatury 90 — 150° C.

Stwierdzono, że reakcję tę można przeprowadzać w obecności większej ilości trójtlenku siarki, aniżeli to jest potrzebne do związania całej wody zarówno zawartej w dodanych składnikach jak i utworzonej w czasie reakcji, przy czym mieszanina natychmiast lub po pewnym czasie zostaje ogrzana do temperatury poniżej 90° C. W tych warunkach łatwiej jest odprowadzać ciepło reakcji, stosując niżej wrzące rozpuszczalniki w płaszczu naczynia reakcyjnego, dzięki czemu wzrasta sprawność urządzenia. Niższa temperatura reakcji zapewnia jednocześnie

nie większą czystość i wyższą wydajność laktamów.

Przykład I. W kolbie z trzema szybkami, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, umieszcza się mieszaninę 100 g stężonego kwasu siarkowego (97,9 %-owego) i 165 g oleum (zawierającego 63 % wolnego SO₃) i mieszając w temperaturze około 50° C dodaje się 93 g siarczanu hydroksyloaminy. Następnie zaczyna się wolno wkraplać 103 g cykloheksanonu (96 %-owego) z taką prędkością, aby utrzymywać temperaturę reakcji w granicach 65 — 70° C. Po dodaniu całej ilości cykloheksanonu ciecz zawiera około 1 % SO₃ i temperaturę mieszaniny utrzymuje się w ciągu około 1/2 godziny na wysokości 70° C. Próba na oksymy wypada ujemnie. Zawartość kolby wkrapla się następnie w celu zobojętnienia do stężonego amoniaku, mieszając i chłodząc do temperatury poniżej 35° C. Po zobojętnieniu mieszaninę pozostawia się w spo-

koju aż do utworzenia się tak zwanej „warstwy laktamowej“ na powierzchni. Ze 172 g tej warstwy usuwa się wodę przy pomocy próżni i otrzymany surowy laktam frakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 98 g czystego laktamu kwasu 6-aminokapronowego, co stanowi 86,7% wydajności teoretycznej w stosunku do cykloheksanonu.

Przykład II. Stosuje się tę samą aparaturę co w przykładzie I-ym. Do mieszaniny 50 g stężonego kwasu siarkowego i 200 g oleum dodaje się w temperaturze około 50°C, mieszając, 93 g siarczanu hydroksyloaminy. Następnie do mieszaniny wkrapla się mieszając 103 g 95 %-owego cykloheksanonu z taką prędkością, aby utrzymać stałą temperaturę 45—50°C. Po dodaniu całej ilości cykloheksanonu (ciecz zawiera około 10 % SO_3) mieszaninę pozostawia się w ciągu około $\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze 50°C, po czym przeprowadza się próbę na oksymy, która wypada ujemnie. Mieszaninę reakcyjną wkrapla się wolno do 720 cm³ stężonego amoniaku, w temperaturze utrzymywanej poniżej 35°C przez mieszanie i oziębianie. Po odstaniu się wydziela się 160 g warstwy laktamowej. Warstwę tę uwalnia się od wody przez wyparowanie jej w próżni i otrzymany laktam frakcjonuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 95 g czystego laktamu kwasu 6-aminokapronowego, co stanowi 84,1 % wydajności teoretycznej w stosunku do cykloheksanonu.

Przykład III. Stosuje się tę samą aparaturę co w przykładach poprzednich. Do mieszaniny 50 g stężonego kwasu siarkowego i 85 g oleum dodaje się mieszając 46,5 g siarczanu hydroksyloaminy, po czym wciąż mieszając dodaje się wolno 52 g cykloheksanonu z taką szybkością, aby utrzymać stałą temperaturę reakcji 60°C. Dodawanie trwa dwie godziny, po czym dalej mieszając pozostawia się mieszaninę w tej samej temperaturze jeszcze w ciągu jednej godziny. Próba na oksymy wypada ujemnie. Mieszaninę reakcyjną wkrapla się następnie do stężonego amoniaku w celu zobojętnienia (zużycie 370 cm³) przy mieszanii i oziębianiu do temperatury poniżej 35°C. Po odstaniu wydziela się warstwa laktamowa, którą odsąca się i uwalnia od wody przez odparowanie w próżni. Otrzymany w ten sposób surowy laktam destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (temperatura wrzenia 142°C przy ciśnieniu 10 mm słupa rtęci), otrzymując 50 g czystego kaprolaktamu, co stanowi 88,5% wydajności teoretycznej w stosunku do cykloheksanonu.

Przykład IV. Stosuje się tę samą aparaturę co poprzednio. Do mieszaniny 50 g kwasu siarkowego i 85 g oleum dodaje się mieszając 46,5 g siarczanu hydroksyloaminy, po czym wciąż mieszając wkrapla się wolno 45,8 g 95 %-go cyklopentanonu z taką prędkością, aby utrzymać temperaturę reakcji 70°C. Po skończonym wkraplaniu (dwie godziny) miesza się dalej jeszcze w ciągu jednej godziny, po czym przeprowadza się próbę na oksymy, która wypada ujemnie. Mieszaninę reakcyjną wkrapla się następnie do 370 cm³ stężonego amoniaku w celu zobojętnienia, przy mieszanii i oziębianiu do temperatury poniżej 35°C. Po przesączeniu siarczanu zobojętniony roztwór wyciąga się kilkakrotnie chloroformem, następnie odpędza chloroform i otrzymany surowy walerolaktam destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem (temperatura wrzenia 136°C przy ciśnieniu 12 mm słupa rtęci), po czym otrzymuje się 41,2 g czystego laktamu, co stanowi 81,2 % wydajności teoretycznej.

Przykład V. W aparaturze, podobnej do opisanej w przykładzie I, miesza się 50 g kwasu siarkowego i 50 g oleum z 46,5 g siarczanu hydroksyloaminy. Następnie wciąż mieszając wkrapla się 52 g cykloheksanonu i jednocześnie dodaje się przez oddzielny wkraplacz 35 g oleum w taki sposób, aby uniknąć wcześniejszego zmieszania się cykloheksanonu z oleum, substancje te zetknęły się w mieszaninie reakcyjnej w obecności siarczanu hydroksyloaminy. Prędkość wkraplania reguluje się w ten sposób, aby temperatura nie przekroczyła 70°C, przy czym konieczne jest chłodzenie naczynia reakcyjnego od zewnątrz. Dalsze postępowanie nie różni się od opisanego w przykładzie III. Wydajność dochodzi do 89 % wydajności teoretycznej w stosunku do użytego cykloheksanonu.

Przykład VI. Postępowanie jest takie same jak w przykładzie V, z tą tylko zmianą, że kolbę reakcyjną umieszcza się w większym naczyniu napełnionym metanolem i ściśle przystającym do szyjki kolby wewnętrznej. Większe naczynie jest wyposażone w chłodnicę zwrotną, tworząc ogrzewający i chłodzący płaszcz zewnętrzny dla umieszczonej wewnątrz kolby. Przed rozpoczęciem reakcji ogrzewa się ten zewnętrzny płaszcz do temperatury wrzenia metanolu.

Dodawanie cykloheksanonu można skutecznie szybciej, przy czym nadmierne ciepło reakcji usuwa się przez intensywniejsze wrzenie metanolu w płaszczu zewnętrznym. Dalsze postępowanie oraz wydajność są takie same jak w przykładzie III.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania laktamów przez poddawanie reakcji cyklicznych ketonów, siarczanu hydroksyloaminy i kwasu siarkowego z dodatkiem oleum w podwyższonej temperaturze, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności większej ilości wolnego trójtlenku siarki, aniżeli to jest potrzebne do związania całej ilości wody, zarówno zawartej w dodanych składnikach, jak i utworzonej w czasie reakcji, przy czym temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej 90°C .
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że część potrzebnego trójtlenku siarki dodaje się dopiero po rozpoczęciu reakcji, korzystnie w postaci oleum.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w naczyniu zaopatrzonym w płaszcz wypełniony cieczą wrzącą w temperaturze niższej niż 90°C , przy czym płaszcz ten jest zaopatrzony w chłodnicę zwrotną.

Bała, narodni podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych