

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Edz. SŁUŻBOWY
OPIS PATENTOWY **68 518**

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,27

Zgłoszono: 05.VII.1967 (P. 126 706)

Pierwszeństwo: 02.III.1967 dla zastrz. 2,
4, 5, 6, 9, 10,
12, 13, 14
Wielka
Brytania

MKP C07c 73/06

Opublikowano: 15.XII.1973

UKD

Właściciel patentu: B.P.Chemicals International Limited, Londyn (Wielka Brytania)

**Sposób wytwarzania nowych związków zawierających grupę nad-
tlenową**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków zawierających grupę nadtlenową, które mogą być używane do wytwarzania innych związków nadtlenowych, a także do wytwarzania kaprolatanu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza dwuwartościowy rodnik alifatyczny o 4—11 atomach węgla ewentualnie podstawionych rodnikiem R, który oznacza wodór lub alkil o 1—5 atomach węgla na drodze reakcji pierścieniowego ketonu o wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie z amoniakiem i nadtlenkiem wodoru, przy czym stosunek molowy pierścieniowego ketonu do nadtlenu wodoru poddawanego reakcji nie powinien przekraczać 1,5:1.

Jako pierścieniowy keton o wzorze 2 stosuje się na przykład keton zawierający 5—12 atomów węgla w pierścieniu, a więc taki w którym X ma 4—11 atomów węgla, tworzących część pierścienia.

Przykładami ketonów stosowanych w sposobie według wynalazku są ketony o wzorach 3, 4 i 5 w których R oznacza wodór lub grupę alkilową o 1—5 atomach węgla, taką jak np. grupa metylo-
wa, etylowa, propylowa. Każdy atom węgla w pierścieniu wyżej wymienionych związków może łączyć się z jedną lub dwiema grupami alkilowymi. Jeżeli pierścień zawiera 6 atomów węgla,

2

wówczas najkorzystniejszym podstawieniem par dwualkilowych są pozycje 3, 4 lub 5 pierścienia.

Przykładami ketonów, które można zastosować są: 3,3,5-trójmetylocykloheksanon, 4-metylocykloheksanon, cykloheksanon i cyklododekanon. Przykładami związków otrzymanych sposobem według wynalazku są: wodoronadtlenek 1-amino-3,3,5-trójmetylocykloheksylu o wzorze 6, o temperaturze topnienia (z rozkładem) 67—67,5°C, wodoronadtlenek 1-amino-4-metylocykloheksylu o wzorze 7, o temperaturze topnienia 79—80°C (z rozkładem) wodoronadtlenek 1-amino-cykloheksylu o wzorze 8, o temperaturze topnienia 57—58°C przy gwałtownym podgrzewaniu, a 47°C (z rozkładem) przy powolnym podgrzewaniu, wodoronadtlenek 1-amino-cyklododecylu, o wzorze 9, o temperaturze topnienia 72—73°C.

W przypadku, gdy reagenty są cieczami lub gazami, reakcję prowadzi się przez zmieszanie reagujących substancji. Jeżeli któryś z reagentów jest substancją stałą (keton), rozpuszcza się go w rozpuszczalniku, który powinien mieszać się z pozostałymi składnikami mieszaniny reakcyjnej to znaczy z nadtlenkiem wodoru i wodą. Nawet w przypadku gdy wszystkie reagenty są gazami lub cieczami, pożądane niekiedy jest dodanie rozpuszczalnika w celu zapewnienia dobrego wymieszania reagujących substancji. Często może okazać się dogodne użycie takiego rozpuszczalnika, w którym rozpuszczalne są reagenty, a nierozpuszczalny jest

produkt reakcji, dzięki czemu może on być oddzielony od mieszaniny reakcyjnej przez odsączenie lub ekstrakcję lub takiego w którym rozpuszcza się zarówno jeden z reagentów jak i produkt reakcji.

Odpowiednimi rozpuszczalnikami są tu np. metanol, etanol, dioksan i dwumetyloformamid.

Nadtlenek wodoru stosuje się w reakcji w postaci wodnego roztworu którego stężenie może zmieniać się w umiarkowanie szerokich granicach. Przykładami odpowiednich roztworów nadtlenu wodoru są roztwory zawierające 5—100% wagowych nadtlenu wodoru w stosunku do całości roztworu, tak więc wystarczające są dostępne w handlu roztwory zawierające 28—30% wagowych nadtlenu wodoru.

Zawartość nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej może wahać się w szerokich granicach. Dogodnymi wyjściowymi stężeniami nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej są np. stężenie w granicach 5—40% wagowych, przy czym szczególnie korzystne są stężenia w granicach 10—20% wagowych.

Mieszanina reakcyjna może zawierać także stabilizator nadtlenu wodoru, np. etyleno-dwuamino-czteroocian sodowy (EDTA).

Stosunek molowy pierścieniowego ketonu o wzorze 2 do nadtlenu wodoru, nie powinien być wyższy niż 1,5:1. Dolną granicą stosunku molowego pierścieniowego ketonu do nadtlenu wodoru stanowi stosunek 0,5:1, ale korzystne jest stosowanie pierścieniowego ketonu i nadtlenu wodoru w stosunku około 1:1, np. 0,8:1 — 1,2:1, gdyż wtedy możliwa jest reakcja jednego mola nadtlenu wodoru z jednym molem pierścieniowego ketonu to jest przy zastosowaniu stosunku stechiometrycznego reagentów w tej reakcji.

Amoniak można wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej w postaci gazu lub roztworu wodnego, lub też najpierw dodawać wodny roztwór amoniaku a następnie wprowadzać amoniak gazowy. Stężenie wodnego roztworu amoniaku może zmieniać się w umiarkowanie szerokich granicach ale najodpowiedniejszy jest wodny roztwór o względnej gęstości 0,880. Ilość amoniaku nie musi być ściśle określona, ale korzystne jest użycie pewnego nadmiaru amoniaku.

Temperatury, w których prowadzi się opisane powyżej reakcje zależą od stabilności cieplnej reagentów i produktów. Należy unikać temperatur wysokich, które doprowadziłyby do rozłożenia reagentów lub produktów reakcji.

Reakcję sposobem według wynalazku prowadzi się w temperaturze w granicach -20°C do $+20^{\circ}\text{C}$, np. korzystnie -10°C do $+10^{\circ}\text{C}$, a szczególnie korzystnie w temperaturze poniżej 0°C .

Czas trwania reakcji zależy od temperatury i od użytego, ketonu pierścieniowego. Czas reakcji należy tak uregulować aby zapobiec dalszemu reagowaniu produktu o wzorze 1. Optymalny czas trwania reakcji waha się w granicach $\frac{1}{2}$ —7 godzin korzystnie $\frac{1}{2}$ —3 godzin.

W opisanych powyżej reakcjach ciśnienie może zmieniać się w granicach umiarkowanie szerokich przy czym korzystniejsze jest ciśnienie atmosferyczne lub zbliżone do atmosferycznego.

ciśnienie niższe od atmosferycznego może powodować spadek stężenia amoniaku w układzie reakcji, co może prowadzić do zmniejszenia wydajności reakcji. Pożądane jest stosowanie ciśnień nieco wyższych od atmosferycznych w celu uzyskania wysokiego stężenia amoniaku.

Reakcja może być prowadzona sposobem periodycznym lub ciągłym.

Związek o wzorze 1 można wydzielać z mieszaniny poreakcyjnej każdym dogodnym sposobem lub stosować do dalszych reakcji bez wydzielania.

Związek o wzorze 1 często wytrąca się z mieszaniny reakcyjnej w postaci stałej i wówczas może być z niej wydzielony przez odsączenie. Jeżeli otrzymuje się także inne produkty nierozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej można rozpuścić je w hydrofobowym rozpuszczalniku, np. lekkiej frakcji ropy naftowej.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady w których równoważniki substancji w odniesieniu do kwasu nadchlorowego zostały określone przez miareczkowanie roztworu zważonej próbki substancji w kwasie octowym, której równoważnik oznaczono bezwodnym N/10 roztworem kwasu nadchlorowego w kwasie octowym. Wyrażone w grupach nadtlenowych lub aktywnym tlenie równoważniki substancji podanych w przykładach wyznaczano przez dodanie nasyczonego roztworu jodku potasowego (zawierającego nadmiar jodku potasowego w stosunku do ilości potrzebnej do reakcji ze wszystkimi grupami nadtlenowymi w badanej substancji) do kwasu octowego, do którego wcześniej dodano niewielką ilość dwuwęglanu sodu w celu wytworzenia dwutlenku węgla. Następnie dodawano zważoną próbkę badanej substancji, mieszaninę podgrzewano we wrzącej wodnej kąpieli przez 5 minut, a następnie chłodzono. Następnie do mieszaniny dodawano niewielką ilość wody i miareczkowano N/10 roztworem tiosiarczanu sodu.

Przykład I. Mieszaninę dwuwodoroizoforonu (44,9 g; 0,31 mola), amoniaku 0,880 (110 cm³), etanolu (150 cm³) i (0,5 g) etyleno-dwuamino-czteroocianu sodu chłodzi się i dodaje do niej około 30% nadtlenu wodoru (40 cm³, 0,575 mola). Mieszaninę tę miesza się utrzymując temperaturę poniżej 0°C i wprowadzając do niej gazowy amoniak. Po 6 godzinach odsącza się substancję stałą a przesącz chłodzi się i ponownie traktuje amoniakiem. Otrzymuje się dwie dalsze partie stałego produktu. Równoważnik stałego produktu w kwasie nadchlorowym wynosi 181, a w grupie nadtlenowej — 164, analiza składników wykazała C — 65,2%, H — 10,9%, N — 7,8%. Stały produkt przemycia się wodą, ochłodzonym alkoholem, następnie naftą i suszy pod próżnią. Wydajność — 33,4 (0,19 mola). Produkt zidentyfikowano jako wodoronadtlenek 1-amino-3,3,5-trójmetylocykloheksylu o temperaturze topnienia $67-67,5^{\circ}\text{C}$.

W przesączach i cieczach po przemycaniu stwierdzono zawartość 0,15 mola nadtlenu wodoru i 0,115 mola dwuwodoroizoforonu, które nie zostały zużyte w reakcji.

Przykład II. Dwuwodoroizoforon (44,9 g, 0,31

mola), amoniak 0,880 (60 cm³), metanol (150 cm³) i etylenodwuamino-czteroocetan sodu (0,5 g), miesza się, chłodzi i dodaje około 30% nadtlenu wodoru (40 cm³; 0,375 mola) a następnie wprowadza się, mieszając amoniak w sposób wyżej opisany.

Otrzymuje się wodorotlenek 1-amino-3,3,5-trójmetylocykloheksylu (48 g; 0,275 mola) i dwuwodorozoforon (4,3 g; 0,31 mola). W przesączu i cieczach po przemywaniu stwierdzono 0,1 mola nadtlenu wodoru nie zużytego w reakcji.

Przykład III. W temperaturze pokojowej (ok. 20° C) miesza się 4-metylocykloheksanon (50 g), metanol (120 cm³), amoniak 0,880 (135 cm³), 30% nadtlenek wodoru (35 cm³) i kwas etylenodwuamino-czteroocetowy i roztwór nasycy się gazowym amoniakiem. Mieszaninę przetrzymuje się przez tydzień, w czasie którego wydziela się stały produkt. Produkt ekstrahuje się lekką naftą (temperatura wrzenia 40–60°C); po ekstrakcji pozostaje nierozpuszczalny, produkt (6,8 g). Produkt ten ma temperaturę topnienia 79–80°C (z rozkładem), równoważnik nadtlenowy 147,5 i w kwasie nadchlorowym — 165 i został zidentyfikowany jako wodoronadtlenek 1-amino-4-metylocykloheksylu.

Przykład IV. Cyklododekanon (60,6 g) miesza się z etanolem (450 cm³), 86% nadtlakiem wodoru (13,4 g), 0,880 roztworem amoniaku (20 cm³), octanem amonowym (3 g) i etyleno-dwu-amino-czteroocetanem osadowym (1 g), roztwór nasycy się gazowym amoniakiem i pozostawia przez 3 dni w temperaturze około 0°C. Odsącza się stały aminowodoronadtlenek (57,6 g). Część rekrystalizowana z benzenu ma temperaturę topnienia 72–73°C, równoważnik nadtlenowy 210 i równoważnik w kwasie nadchlorowym 215 (wyliczony 215). Produkt został zidentyfikowany jako wodoronadtlenek 1-amino-cyklododecylu. Widmo w podczerwieni (I. R.) i widmo rezonansu jądrowo magnetycznego (N. M. R.) były zgodne z założoną strukturą, a analiza elementarna wykazała C — 66,3 H — 11,5, N — 6,1%. Dla C₁₂H₂₅NO₀ wyliczono: C — 66,9, H — 11,6, N — 6,5%.

Przykład V. 30% nadtlenek wodoru (70 cm³) dodaje się szybko do mieszanego roztworu cykloheksanonu (49 g) i etyleno-dwuamino-czteroocetanu sodu (0,5 g) w metanolu (30 cm³) i 0,880 amoniaku (55 cm³). Temperatura wzrasta do około 30°C, należy ją raptownie obniżyć do 0–15°C i pozostawić przez 1 godzinę w temperaturze poniżej 0°C co powoduje krystalizację. Produkt odsącza się, dokładnie przemywa lodową wodą, a następnie naftą i suszy na porowatej płytce; produkt ten (57 g) ma temperaturę topnienia 57–58°C (przy raptownym podgrzewaniu), 47°C (z rozkładem) — przy powolnym podgrzewaniu i równoważnik nadtlenkowy 140 i równoważnik w kwasie nadchlorowym 135 (wyliczony 131). Produkt został zidentyfikowany jako wodorotlenek

1-amino-cykloheksylu. Stwierdzono: C — 55,1 H — 9,85, N — 10,9%, Dla C₆H₁₃NO₂ wyliczono: C — 55,0, H — 9,95, N — 10,7%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych związków zawierających grupę nadtlenuową o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza dwuwartościowy rodnik alifatyczny, o 4–11 atomach węgla, ewentualnie podstawionych rodnikiem R, który oznacza wodór lub alkil o 1–5 atomach węgla, **znamienny tym**, że pierścieniowy keton o wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z amoniakiem i nadtlakiem wodoru, przy czym pierścieniowy keton i nadtlenek wodoru stosuje się w stosunku molowym nie wyższym niż 1,5:1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pierścieniowy keton stosuje się 3,3,5-trójmetylocykloheksanon lub 4-metylocykloheksanon.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pierścieniowy keton stosuje się cykloheksanon lub cyklododekanon.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie ciekłej.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika jednego z reagentów.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się metanol, etanol lub dwuoksan.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid.

8. Sposób według zastrz. 1–7, **znamienny tym**, że nadtlenek wodoru stosuje się w postaci roztworu zawierającego 5–100% wagowych nadtlenu w stosunku do całości roztworu.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nadtlenek wodoru którego stężenie początkowe w mieszaninie reakcyjnej wynosi 5–40% wagowych.

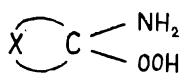
10. Sposób według zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że do reakcji początkowo amoniak wprowadza się w postaci wodnego roztworu, a następnie w postaci gazu.

11. Sposób według zastrz. 1–9, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od –20°C do +20°C.

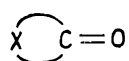
12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od –10°C do +10°C korzystnie poniżej 0°C.

13. Sposób według zastrz. 1–10, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w ciągu 1/2–7 godzin.

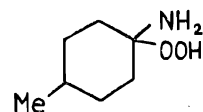
14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddziela się z mieszaniny poreakcyjnej produkt reakcji i następnie oczyszcza przez traktowanie hydrofobowymi rozpuszczalnikami.



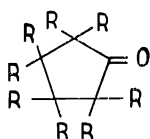
Wzór 1



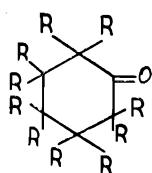
Wzór 2



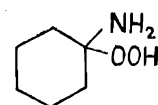
Wzór 7



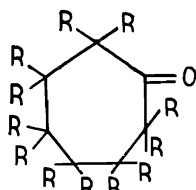
Wzór 3



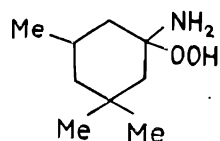
Wzór 4



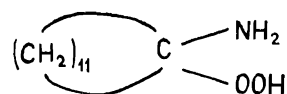
Wzór 8



Wzór 5



Wzór 6



Wzór 9