

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Opis SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

66 007

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.VII.1967 (P 126 707)

Pierwszeństwo: 13.VII.1966 dla zastrz.
1,2,3
02.III.1967 dla zastrz.
4,5 Wielka Brytania

Opublikowano: 15.VII.1972

Kl. 120,25

MKP C07d 85/06

UKD

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

Sposób wytwarzania 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminy

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminy.

Związek ten znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu polimerów i plastyfikatorów. Można go przeprowadzać w azotowe pochodne kwasów dwukarboksylowych w sposób opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 1 198 422 oraz w laktamy przez ogrzewanie w fazie ciekłej, korzystnie w obecności katalizatorów, jak to opisano w patencie belgijskim nr 704 214.

Sposób według wynalazku polega na reakcji amoniaku z nadtlenkiem 1,1'-dwydroksydwucykloheksylowym.

Nadtlenek 1,1'-dwydroksydwucykloheksylowy otrzymuje się przez reakcję nadtlenku wodoru z cykloheksanonem.

Reakcję przeprowadza się z zastosowaniem lub bez katalizatora na drodze zmieszania reagujących substancji w fazie ciekłej. Nadtlenek 1,1'-dwydroksydwucykloheksylowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku, korzystnie mieszącym się z substratami. Przykładami rozpuszczalników, które można zastosować, są: metanol, etanol, lekka frakcja ropy naftowej, eter, dioksan, dwumetyloformamid. Nie jest koniecznym zastosowanie rozpuszczalnika, w którym rozpuszczałyby się wszystkie substraty reakcji. Niejednokrotnie może być pożądane zastosowanie rozpuszczalnika, który rozpuszcza jeden z substratów i produkt reakcji.

2

Amoniak można wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej w postaci gazu lub wodnego roztworu. W przypadku stosowania roztworu amoniaku, stężenie roztworu może zmieniać się w umiarkowanie szerokich granicach. Korzystne jest zastosowanie wodnego roztworu amoniaku o gęstości 0,880. W razie potrzeby można zainicjować reakcję dodając do nadtlenku amoniak w postaci roztworu a następnie w postaci gazu. Korzystne jest zastosowanie nieznaczного nadmiaru amoniaku.

Optimum temperatury, w jakiej można przeprowadzać reakcję, zależy od stabilności cieplnej substancji reagujących i produktów. Należy unikać stosowania wysokich temperatur, które powodują rozkład reagujących substancji. Reakcję prowadzi się w temperaturze w granicach od -20°C do $+60^{\circ}\text{C}$, korzystnie w temperaturze w granicach od 0°C do 50°C . Szczególnie korzystna jest temperatura około 40°C .

Czas trwania reakcji zależy od temperatury. Tak więc reakcja może zakończyć się w ciągu 2—3 godzin, lecz także może trwać dłużej.

Ciśnienie może zmieniać się w umiarkowanie szerokich granicach, przy czym najdogodniejsze jest na ogół ciśnienie atmosferyczne, chociaż dla otrzymania wysokiego stężenia amoniaku w układzie reakcji może być pożądane zastosowanie ciśnienia wyższego od atmosferycznego. Ciśnienie niższe od atmosferycznego powoduje obniżenie stężenia

nia amoniaku w układzie reakcji, co prowadzi do zmniejszenia wydajności.

Reakcję można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę stanowiącą produkt reakcji można wydzielać z mieszaniny poreakcyjnej w dowolny odpowiedni sposób lub stosować do dalszych reakcji bez wydzielania. Jeśli przeprowadza się reakcję w roztworze wodnym, wówczas produkt reakcji na ogół wydziela się z roztworu jako substancję stałą lub warstwę ciekłą. Jeśli związek ten ma być poddany dalszej reakcji, można wydzielić go z mieszaniny reakcyjnej jako substancję stałą lub warstwę ciekłą bogatą w ten związek i stosować go bez dalszego oczyszczania. Produkt reakcji można ekstrahować z mieszaniny poreakcyjnej stosując odpowiedni rozpuszczalnik organiczny, na przykład chloroform, eter, lekką frakcję ropy naftowej, benzynę lub octan etylu. Produkt można z ekstraktu wydzielić na drodze destylacji, jeżeli to konieczne — pod zmniejszonym ciśnieniem pod warunkiem, żeby temperatura destylacji nie była na tyle wysoka aby wywołała rozkład nadtlenku. Możliwe jest wydzielenie nadtlenku z ekstraktu drogą wytrącania przez dodanie wody albo przez ogrzanie lub odparowanie ekstraktu. Możliwe jest również otrzymywanie stałego krystalicznego nadtlenku bezpośrednio przez odsączenie z mieszaniny reakcyjnej.

Wynalazek ilustruje niżej podany przykład. Równoważniki kwasu nadchlorowego substancji podanych w przykładach określono przez miareczkowanie roztworu odważonej próbki badanej substancji w kwasie octowym roztworem bezwodnym N/10 kwasu nadchlorowego w kwasie octowym. Równoważniki nadtlenkowe lub tlenu aktywnego podanych w przykładach substancji określono, dodając nasyconego roztworu jodku potasu (zawierającego ilość jodku potasu w nadmiarze ponad po-

trzebną do reakcji z wszystkimi grupami nadtle-nowymi w badanej substancji) do kwasu octowego, do którego dodaje się niewielką ilość dwuwęglanu sodu celem wytworzenia dwutlenku węgla. Dodaje się odważoną próbkę badanej substancji, ogrzewa mieszaninę we wrzącej łaźni wodnej przez 5 minut i następnie oziębia. Następnie dodaje się niewielką ilość wody i miareczkuje mieszaninę N/10 roztworem tiosiarczanu sodu.

Przykład. Nadtlenek 1,1'-dwuhydroksy-dwucykloheksyloowy (26,5 g), amoniak 0,880 (12,5 cm³), wodę (35 cm³), metanol (12 cm³) i E.D.T.A.-stabilizator nadtlenku wodoru (0,2 g) miesza się do chwili rozpuszczania stałego nadtlenku i odstawia mieszaninę na noc w temperaturze pokojowej. Produkt ekstrahuje się eterem. W wyniku destylacji ekstraktu eterowego otrzymuje się cykloheksanon (poniżej 1 g) i 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (17,6 g).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminy, **znamienny tym**, że amoniak poddaje się reakcji z nadtlenkiem 1,1'-dwuhydroksydwucykloheksyloowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się amoniak w postaci wodnego roztworu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że amoniak wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej początkowo w postaci roztworu a następnie w postaci gazu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od —20° do +60°C korzystnie 0° — 50°C.