

2
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 509

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,27

Zgłoszono: 05.VII.1967 (P. 121 539)

Pierwszeństwo: 13.VII.1966 dla zastrz. 4,
5, 6, 12
02.III.1967 dla zastrz. 3,
7, 8, 11
20.V.1967 dla zastrz. 1,
2, 10
Wielka
Brytania

MKP C07c 135/00

Opublikowano: 29.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Edwin George, Edward Hawkins

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

Sposób wytwarzania nowych związków zawierających grupę
nadtlenową

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków zawierających grupę nadtlenową, które stanowią monomery do wytwarzania wartościowych produktów sposobem który opisano we francuskich opisach patentowych nr nr 1 534 214, 1 537 517 i 1 552 975, a polegającym na przemianie tych związków w cyjanokwasy przez ogrzewanie w fazie gazowej lub laktamy przez ogrzewanie w fazie ciekłej w obecności alkoholi i metali alkalicznych.

Związki te mają budowę przedstawioną wzorem 1, w którym każdy z atomów węgla jest połączony z podstawnikami R i R', z których podstawnik R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—10 atomów węgla, korzystnie 1—5 atomów węgla, a podstawnik R' ma takie znaczenie jak podstawnik R lub oznacza wodór, lub każdy z atomów węgla połączony jest z podstawnikami X i X' przy czym X i X' mogą być jednakowe lub różne i oznaczają cykliczne rodniki dwuwartościowe zawierające 4—6 atomów węgla ewentualnie podstawione niższą grupą alkilową.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się te związki na drodze reakcji nadtlenku wodoru, amoniaku i przynajmniej jednego związku karbonylowego o podstawowym wzorze strukturalnym =C=O , w którym dwa podstawniki przy węglu nie reagują w warunkach prowadzenia wyżej wymienionych reakcji.

W reakcji związku karbonylowego (=C=O) z

2

nadtlenkiem wodoru i amoniakiem stosunki ilości moli, reagujących między sobą ketonu i nadtlenku wodoru mogą zmieniać się w umiarkowanie szerokich granicach i wynoszą od 4:1—2:1 przy czym najkorzystniejsze jest zastosowanie stechiometrycznego stosunku to znaczy 2:1.

Związek karbonylowy może być acykliczny lub cykliczny. Jeżeli związek karbonylowy jest związkiem cyklicznym pożądanym jest, aby przynajmniej jeden z dwóch podstawników przy węglu w związku karbonylowym stanowił grupę alkilową a drugi był wodorem lub akilem. Najkorzystniejszym jest przypadek gdy oba podstawniki są grupami alkilowymi. Przykładami związków karbonylowych, które można zastosować w tej reakcji są: aceton, keton etylo-metylowy i aldehyd n-ma-slowy.

W wyniku reakcji związku karbonylowego o wzorze R R'CO , w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1—10 atomów węgla, korzystnie 1—5 a R' ma takie znaczenie jak podstawnik R lub oznacza wodór, z nadtlenkiem wodoru i amoniakiem otrzymuje się związki o wzorze 2, w których R i R' mają wyżej podane znaczenie. Grupy alkilowe mogą być identyczne lub różne.

Przykładami związków o wzorze 2 są: 2,2'-nadtleno-dwupropylo-2-amina o wzorze 3 i temperaturze wrzenia 40—42°C przy 12 mm Hg, 2,2'-nadtleno-dwubutylo-2-amina o wzorze 4 i temperaturze wrzenia 66—68°C przy 12 mm Hg, 1,1'-nad-

tleno-dwubutylo-1-amina o wzorze 5 i temperaturze wrzenia 50°C przy 0,1 mm Hg.

Zamiast acyklicznego związku karbonylowego można zastosować przynajmniej jeden cykliczny związek karbonylowy o wzorze $X=C=O$, w którym X oznacza dwuwartościowy rodnik alifatyczny o 4—11 atomach węgla.

Przykładami odpowiednich ketonów są ketony o wzorach 6, 7 i 8, w których R oznacza wodór lub niższą grupę alkilową na przykład metylową, etylową, propylową. Każdy atom węgla w pierścieniu wyżej wymienionych związków może łączyć się z jedną lub dwoma grupami alkilowymi. Jeżeli pierścień zawiera 6 atomów węgla, wówczas najkorzystniejszym podstawieniem par dwualkilo-

wych są pozycje 3, 4 lub 5 pierścienia. Przykładami ketonów, które można zastosować są: cyklopentanon, 2-metylo-cyklopentanon, 3-metylo-cykloheksanon, 4-metylocykloheksanon, 3,3,5-trójmetylo-cykloheksanon (dwuhydro-izoforon) i cykloheptanon.

W reakcji cyklicznego ketonu ($X=C=O$) z nadtlaniem wodoru i amoniakiem otrzymuje się związki o wzorze 9, w którym X, X' są dwuwartościowymi rodnikami alifatycznymi, które mogą być identyczne lub różne. Jeżeli stosuje się tylko jeden związek o wzorze $X=C=O$, a rodnik X jest niereaktywny w warunkach reakcji, to rodniki X i X' w związku o wzorze 9 będą identyczne. Związek o wzorze 9 może występować w postaci wielu różnych stereoisomerów. Jeżeli w reakcji użyje się dwa różne cykliczne ketony, otrzyma się mieszaninę związków w której będą zarówno związki symetryczne jak i merymetryczne.

Przykładami związków o wzorze 9, które można wytworzyć sposobem według wynalazku, są związki o wzorach 10, 11 i 12, w których każde R i R' oznacza grupę alkilową lub wodór.

Korzystniejszymi związkami są te, w których każde R oznacza wodór lub niższy alkil na przykład metyl, etyl lub propyl.

Przykładami związków otrzymanych sposobem według wynalazku są: 1,1-nadtleno-dwucyklopentylo-amina o wzorze 13, która jest białą substancją stałą o punkcie topnienia 22—23°C, 4,4'-dwumetylo-1,1'-nadtleno-dwucykloheksylo-amina o wzorze 14, która jest białą substancją stałą o punkcie topnienia 119—121°C, 3,3,3', 5,5'-heksametylo-1,1'-nadtleno-dwucykloheksylo-amina o wzorze 15, która wrze w temperaturze 124—126°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg, 1,1'-nadtleno-dwucykloheptylo-amina o wzorze 16, która wrze w temperaturze 120—130°C pod ciśnieniem 0,8 mm Hg, 1,1'-nadtleno-3,3,5-trójmetylo-cykloheksylo/-cyklopentylo-amina o wzorze 17, która wrze w temperaturze 92—96°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg, 1,1'-nadtleno-3,3,5-trójmetylo-cykloheksylo /-cykloheksylo/-amina o wzorze 18, temperatura wrzenia 136—141°C pod ciśnieniem 0,3 mm Hg, 1,1'-nadtleno-dwucykloheksylo-amina o wzorze 20, która jest białą substancją stałą nierozpuszczalną w wodzie, lecz rozpuszczalną w etanolu, topi się w temperaturze 40—41°C i destyluje w temperaturze 94—97°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg i w temperaturze 138—140°C pod ciśnieniem 12 mm Hg.

Sposobem według wynalazku opisane powyżej reakcje prowadzi się w obecności katalizatora lub bez katalizatora. W przypadku gdy reagenty są cieczami lub gazami, reakcję prowadzi się przez proste zmieszanie reagujących substancji. Jeżeli jedna z reagujących substancji jest substancją stałą, rozpuszcza się ją w rozpuszczalniku, który powinien mieszać się z innymi składnikami mieszaniny reakcyjnej to znaczy z nadtlaniem wodoru i wodą. Nawet w przypadku, gdy wszystkie reagenty są cieczami lub gazami, pożądane niekiedy jest dodanie rozpuszczalnika w celu zapewnienia dobrego wymieszania reagujących substancji. Często może być dogodne zastosowanie rozpuszczalnika, w którym rozpuszczalne są reagujące substancje, a pożądany produkt reakcji nie rozpuszcza się, tak że można go wydzielić z mieszaniny reakcyjnej przez odsączenie. Może to być szczególnie użyteczne, kiedy ma się do czynienia z produktami mniej stabilnymi, ponieważ unika się w ten sposób konieczności przeprowadzania destylacji lub ekstrakcji rozpuszczalnikiem, które mogą spowodować znaczne straty produktu.

Przykładami rozpuszczalników, które można zastosować są: metanol, etanol, lekka ropa naftowa, eter, dioksan, dwumetyloformamid. Produkty reakcji są na ogół rozpuszczalne w tych rozpuszczalnikach natomiast nie wszystkie substraty są rozpuszczalne w lekkiej frakcji ropy naftowej.

W powyższej reakcji nadtlenek wodoru stosuje się w postaci roztworu wodnego, 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 około 28—30% wagowych nadtlenu wodoru. Mieszanina reakcyjna może zawierać stabilizator nadtlenu wodoru, na przykład sól sodową czteroocianu etylenodwuaminy (EDTA).

Ilość nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej może zmieniać się w szerokich granicach. Przykładami odpowiednich stężeń nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej są stężenia w granicach 5—40% wagowych, przy czym szczególnie odpowiednie są początkowe stężenia mieszczące się w granicach 10—20% wagowych.

Amoniak można wprowadzać do mieszaniny reakcyjnej w postaci gazu lub roztworu wodnego, lub też najpierw dodać amoniak w postaci roztworu a następnie 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 zastosowanie nieznacznego nadmiaru amoniaku.

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

Reakcję acyklicznego ketonu z nadtlaniem i amoniakiem prowadzi się w temperaturach za-

wartych w granicach od -20°C — 20°C , korzystnie -10°C — 10°C , a ketonu cyklicznego w temperaturach -20°C — $+60^{\circ}\text{C}$, korzystnie 0°C — 50°C . Często szczególnie korzystne są temperatury około 40°C . Czas trwania reakcji zależy od temperatury i poszczególnych zastosowanych substancji reagujących i w związku z tym może zmieniać się w szerokich granicach. Reakcja może zakończyć się w ciągu 2 do 3 godzin, lecz niekiedy mogą być pożądane dłuższe czasy reakcji.

W opisanych powyżej reakcjach ciśnienie może zmieniać się w granicach umiarkowanie szerokich, przy czym najdogodniejsze jest na ogół ciśnienie atmosferyczne lub zbliżone do atmosferycznego. Ciśnienie niższe od atmosferycznego może powodować obniżenie stężenia amoniaku w układzie reakcji, co prowadzić będzie do zmniejszenia wydajności. Pożądane jest zastosowanie ciśnień nieco wyższych od ciśnienia atmosferycznego w celu uzyskania wysokiego stężenia amoniaku.

Opisane powyżej reakcje można przeprowadzać w sposób ciągły lub periodyczny.

Produkt reakcji można wyodrębniać w dowolny sposób z mieszaniny poreakcyjnej lub można stosować go do dalszych reakcji bez wyodrębniania z tej mieszaniny. Jeżeli prowadzi się reakcję w roztworze wodnym, nadtlenek o wzorze 1 wydzieli się na ogół z roztworu w postaci substancji stałej lub pozostaje w fazie ciekłej. Z fazy ciekłej można ekstrahować nadtlenek używając odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego, na przykład chloroformu, eteru, lekkiej ropy naftowej, benzenu lub octanu etylu i następnie wydzielić go z ekstraktu drogą destylacji, w razie konieczności pod zmniejszonym ciśnieniem, w takiej temperaturze by nie następował rozkład nadtlenu, lub wytrącać nadtlenek z ekstraktu przez zadanie wodą.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady, w których temperaturę podano w stopniach Celsjusza, a ciśnienie w milimetrach słupa rtęci. Równoważniki kwasu nadchlorowego substancji podanych w przykładach określono przez miareczkowanie bezwodnego N/10 roztworu kwasu nadchlorowego w kwasie octowym roztworem odważonej próbki substancji, której równoważnik określa się w kwasie octowym. Równoważniki nadtlenkowe lub tlenu aktywnego podanych substancji w przykładach określono, dodając nasyczonego roztworu jodku potasu (zawierającego ilość jodku potasu w nadmiarze ponad potrzebną do przereagowania z całością wszystkich grup nadtlenowych w badanej substancji), do kwasu octowego z dodatkiem niewielkiej ilości dwuwęglanu sodu w celu wytworzenia dwutlenku węgla. Następnie dodaje się odważoną próbkę badanej substancji, ogrzewa mieszaninę we wrzącej łaźni wodnej przez 5 minut, a następnie ochładza. Następnie dodaje się niewielką ilość wody i mieszaninę miareczkuje N/10 roztworem tiosiarczanu sodu.

Przykład I. Aceton (58 g), 30% nadtlenek wodoru (70 cm³) i sól sodową EDTA (1,0 g) miesza się i nasycza gazowym amoniakiem w temperaturze około 0°C i odstawia roztwór na noc w temperaturze 0°C . Roztwór ekstrahuje się eterem po czym wyciąg eterowy suszy się i odparowuje. Po-

zostałość po odparowaniu destyluje się i otrzymuje 21,1 g produktu o temperaturze wrzenia $55^{\circ}/12$ mm. Produkt po redestylacji ma temperaturę wrzenia 40 — 42°C w 12 mm Hg. Zidentyfikowano ten produkt w oparciu o badanie składu pierwiastkowego, jądrowy rezonans magnetyczny i spektroskopię w podczerwieni jako 2,2'-nadtleno-dwupropylo-2-aminę o wzorze 3. Równoważnik nadtlenkowy substancji wynosi 135, a równoważnik kwasu nadchlorowego 147. W wyniku analizy składu pierwiastkowego otrzymano: C=55,05%, H=10,1%, N=10,2%.

Przykład II. Keton etylo-metylowy (72 g), 30% nadtlenek wodoru (70 cm³), octan amonu (8 g) katalizujący reakcję i sól sodową EDTA (1,0 g) miesza się i działa na nie gazowym amoniakiem tak jak w przykładzie I. Roztwór odstawia się na noc w temperaturze 0°C i następnie ekstrahuje eterem. W wyniku destylacji ekstraktu eterowego otrzymuje się frakcję (46,7 g) o temperaturze wrzenia 66 — 68°C pod ciśnieniem 12 mm Hg. Równoważnik nadtlenkowy wynosi 157, równoważnik kwasu nadchlorowego 161, a w wyniku analizy składu pierwiastkowego otrzymano: C=59,4%, H=10,85%, N=8,4%.

Produkt zidentyfikowano jako 2,2'-nadtleno-dwubutylo-2-aminę o wzorze 4.

Przykład III. Mieszaninę aldehydu n-masłowego (72 g), 30% nadtlenu wodoru (70 cm³), metanolu (45 cm³), octanu amonu (8 g) katalizującego reakcję i soli sodowej EDTA (1 g) oziębia się do około 0°C i nasycza gazowym amoniakiem. Roztwór odstawia się na noc w temperaturze 0°C i ekstrahuje eterem. Ekstrakt eterowy odparowuje się, otrzymując pozostałość (74,5 g) o równoważniku nadtlenkowym 171. Niewielką ilość tej pozostałości oddestylowuje się otrzymując frakcję o temperaturze wrzenia 50° przy 0,1 mm Hg, której równoważnik nadtlenkowy wynosi 165, a równoważnik kwasu nadchlorowego 188; w składzie pierwiastkowym ustalono: C=60,5%, H=10,95%, N=8,9%.

Zidentyfikowano ten produkt jako 1,1'-nadtleno-dwubutylo-1-aminę.

Przykład IV. Miesza się w temperaturze pokojowej 2-metylo-cykloheksanon (51 g), metanol (60 cm³), amoniak 0,880 (35 cm³) 30% nadtlenek wodoru (35 cm³) i EDTA (0,5 g) i nasycza roztwór gazowym amoniakiem. Po odstawieniu na tydzień ekstrahuje się produkt eterem, ekstrakt suszy siarczanem magnezu, rozpuszczalnik odparowuje nieprereagowany 2-metylo-cykloheksanon (21,3 g) usuwa się przy 0,3 mm Hg a pozostałość zadaje benzyną. Wydziela się nieco nierozpuszczalnego w benzynie produktu o temperaturze topnienia 77 — 79°C i część rozpuszczalną w benzynie odparowuje się a pozostałość przedestylowuje, otrzymując pożądany nadtlenek (7,9 g) o temperaturze wrzenia 107° (0,4 mm) oraz pozostałość (0,6 g). W wyniku redestylacji nadtlenu otrzymuje się produkt o temperaturze wrzenia 97 — 100° (0,07 mm) o równoważniku czynnego tlenu wynoszącym 247 i równoważniku kwasu nadchlorowego 244. W wyniku analizy składu pierwiastkowego otrzymano: C=70,4%, H=10,3%, N=8,4%. Za pomocą spe-

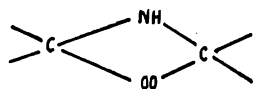
reakcji na poziomie 35°C w ciągu 4 godzin i wpu-
szcza powoli do roztworu gazowy amoniak. Miesza-
ninę odstawia się na noc w temperaturze pokojo-
wej. Do mieszaniny dodaje się wodę i z roztworu
wykryształizuje nadtlenuk który odsącza się.
W wyniku destylacji otrzymuje się cykloheksanon
(3,5 g) i 1,1'-nadtleno-dwucykloheksylo-aminę
(77,8 g). Faza wodna zostaje poddana ekstrakcji
eterem, z którego wyodrębnia się tylko cyklohe-
ksanon (4,8 g).

Przykład XIV. Oziębia się mieszaninę dwu-
hydro-izoforonu (44,9 g; 0,31 mola), amoniaku
0,880 (110 cm³), etanolu (150 cm³) i EDTA (soli
sodowej) (0,5 g) i dodaje około 30% nadtlenuku wo-
doru (40 cm³) (0,375 mola). Mieszaninę miesza się
i utrzymuje w temperaturze poniżej 0°C, i wpu-
szcza gazowy amoniak. Po 6 godzinach odsącza się
wydzieloną substancję stałą, a przesącz oziębia się
i poddaje reakcji z amoniakiem. Otrzymuje się
dwie dalsze porcje substancji stałej. Równoważnik
kwasu nadchlorowego substancji stałej wynosi 181,
a równoważnik nadtlenukowy 164. W wyniku ana-
lizy składu pierwiastkowego otrzymano: C=65,2%,
H=10,9%, N=7,8%. Substancję stałą przemysła się
wodą, zimnym alkoholem, następnie benzyną i su-
szy w próżni; wydajność 33,4 g (0,19 mola). Produkt
zidentyfikowano jako nadtlenuk 1-amino-3,3,5'-trój-
metylo-cykloheksylo.

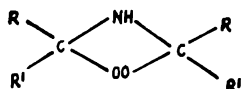
W przesączu i popłuczynach stwierdzono zawar-
tość 0,15 mola nieprzereagowanego nadtlenuku wo-
doru i 0,115 mola dwuhydro-izoforonu.

Zastrzeżenia patentowe

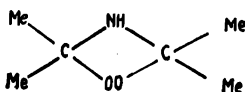
1. Sposób wytwarzania nowych związków zawie-
rających grupę nadtlenukową o ogólnym wzorze 1,
w którym każdy z atomów węgla jest połączony
z podstawnikami R i R' z których podstawnik R
oznacza grupę alkilową zawierającą 1—10 atomów
węgla, korzystnie 1—5 atomów węgla, a podstaw-
nik R' ma takie znaczenie jak podstawnik R lub
oznacza wodór, lub każdy z atomów węgla połą-
czony jest z podstawnikami X i X' przy czym X
i X' mogą być jednakowe lub różne i oznaczają



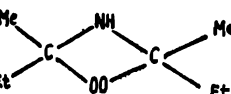
WZÓR 1



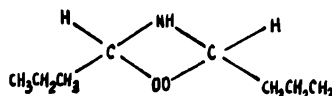
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5

cykliczne rodniki dwuwartościowe zawierające 4—
6 atomów węgla ewentualnie podstawione niższą
grupą alkilową, **znamienny tym**, że związek kar-
bonylowy o wzorze R,R'CO, w którym R i R' mają
wyżej podane znaczenie lub związek o wzorze
XCO i/lub X'CO w którym X i X' mają wyżej po-
dane znaczenie poddaje się reakcji z nadtlenukiem
wodoru i amoniakiem przy czym związek karbo-
nylowy i nadtlenuk wodoru stosuje się w stosunku
molowym 4:1—2:1 korzystnie 2:1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako związek karbonylowy stosuje się aceton, ke-
ton etylo-metylowy lub aldehyd n-masłowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako związek karbonylowy stosuje się cyklopen-
tanon, 4-metylo-cykloheksanon, cykloheptanon.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako związek karbonylowy stosuje się cykloheksa-
non.

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

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczal-
nika.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się związek karbonylowy o wzorze $\text{C}=\text{O}$
rozpuszczony w rozpuszczalniku mieszającym się
z wodą i nadtlenukiem wodoru.

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

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**,
że reakcję prowadzi się w temperaturze od -20° —
 $+20^{\circ}\text{C}$.

10. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w temperaturze od -10° —
 $+20^{\circ}\text{C}$, korzystnie poniżej 0°C .

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
reakcję w której stosuje się związek karbonylowy
o wzorze XCO, w którym X oznacza cykliczny
rodnik dwuwartościowy zawierający 4—6 atomów
węgla ewentualnie podstawionych grupą metylową
prowadzi się w temperaturze od -20°C — 60°C .

12. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że
reakcję prowadzi się w temperaturze 0°C — 50°C .

