



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.77 (P. 203501)

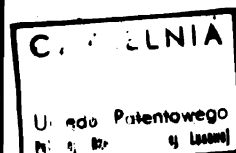
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.1979

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1983

Int. Cl.³

C07C 131/04



Twórcy wynalazku: Halina Poślińska, Janina Piechaczek, Ryszard Palanowski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Farmaceutycznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania oksymu 2-chlorocykloheksanonu o wysokim stopniu czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oksymu 2-chlorocykloheksanonu, stosowanego jako produkt pośredni w syntezie 1-lizyny.

Znany sposób wytwarzania oksymu 2-chlorocykloheksanonu (z japońskiego opisu patentowego nr 68 07 233) polega na tym, że na 2-chlorocykloheksanon i wodny roztwór siarczynu hydroksyloaminy działa się wodnym roztworem węgla potasowego w temperaturze 0—5°C, przy czym jak podano, otrzymuje się produkt reakcji z wydajnością 98%.

Prowadząc reakcję w podany wyżej sposób uzyskano oksym 2-chlorocykloheksanonu ze znacznie niższą wydajnością i o złej jakości w postaci mazistego produktu ciemniejącego przy suszeniu o temperaturze topnienia 60—65°C. Badania chromatograficzne produktu wykazały obecność nieprzereagowanych substratów oraz produktów ich rozkładu.

Jest to spowodowane tym, że 2-chlorocykloheksanon jak również jego oksym nie rozpuszczają się w wodzie.

W miarę postępu reakcji tworzący się osad produktu i surowiec wyjściowy stanowią gęstą oleistą masę, co utrudnia przebieg reakcji do końca. Zwiększenie szybkości mieszania oraz przedłużenie czasu reakcji nie wpływa na poprawę wydajności i jakości produktu.

Oksym 2-chlorocykloheksanonu jest produktem nietrwałym, a zanieczyszczenia przyspieszają jego

2

rozkład. Otrzymany według sposobu opisanego w patencie japońskim produkt wymaga oczyszczenia w drodze krystalizacji, co znacznie obniża wydajność reakcji w przeliczeniu na produkt czysty (50—60%).

Stwierdzono, że przy zastosowaniu rozpuszczalników w reakcji oksymowania, które selektywnie rozpuszczają 2-chlorocykloheksanon, a nie rozpuszczają jego oksymu i nie mieszają się z wodą, można osiągnąć wysoki stopień przereagowania i produkt o wysokiej czystości nie wymagający oczyszczania na drodze krystalizacji.

Jako rozpuszczalniki korzystnie jest stosować węglowodory alifatyczne nasycone, takie jak eter naftowy, benzyna, naftę, oraz węglowodory cykliczne, takie jak cykloheksan.

Sposób wytwarzania oksymu 2-chlorocykloheksanonu o wysokim stopniu czystości ilustrują poniższe przykłady, w których do reakcji oksymowania stosuje się eter naftowy bądź cykloheksan, a proces otrzymywania oksymu 2-chlorocykloheksanonu w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak benzyna i nafta przebiega w analogiczny sposób.

Przykład I. Do roztworu 153 g chlorowodoru hydroksyloaminy w 680 ml wody dodano 400 ml eteru naftowego. Całość ochłodzono do temperatury 0°C, po czym dodano 265,2 g 2-chlorocykloheksanonu. Utrzymując temperaturę w granicach 0—5°C wkroplono w ciągu 2 godzin roztwór 76 g

węglanu potasowego (lub równoważną ilość węglanu sodowego) w 300 ml wody. Następnie całość mieszano w temperaturze 0—5°C przez dalsze 3 godziny. Po około 1 godzinie z mieszaniny reakcyjnej wydziela się biały osad oksymu. Wytrącony osad odsączono, przemyto eterem naftowym i wodą. Otrzymano, po wysuszeniu 280 g oksymu 2-chlorocykloheksanonu o temperaturze topnienia 80—82°C w postaci białego sypkiego proszku, co stanowi 95% wydajności teoretycznej. Produkt nadaje się bezpośrednio do zastosowania w syntezie l-lizyny bez uprzedniego oczyszczenia.

Przykład II. Do 900 ml roztworu wodnego, zawierającego 180 g siarczanu hydroksyloaminy, dodano 400 ml cykloheksanu. Całość ochłodzono do temperatury 0°C, po czym dodano 265,2 g 2-chlorocykloheksanonu.

Postępując analogicznie jak podano w przykładzie I, otrzymano 277 g oksymu 2-chlorocyklohek-

sanonu o temperaturze topnienia 80—82°C w postaci białego sypkiego proszku, co stanowi 94% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania oksymu 2-chlorocykloheksanonu o wysokim stopniu czystości przez działanie solami hydroksylaminy na 2-chlorocykloheksanon w obecności środków wiążących wydzielający się kwas, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w dwufazowym układzie woda i rozpuszczalnik organiczny rozpuszczający 2-chlorocykloheksanon, który nie rozpuszcza oksymu 2-chlorocykloheksanonu i nie miesza się z wodą, taki jak węglowodór alifatyczny nasycony, zwłaszcza eter naftowy, benzyna, nafta, lub węglowodór cykliczny, taki jak cykloheksan, a produkt reakcji wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez odsączenie.