



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 p, 5

Zgłoszono: 08.V.1964 (P 104 505)

Pierwszeństwo: 14.V.1963 Holandia

MKP C 07 d 41/06

Opublikowano: 25.I.1967

UKD

Właściciel patentu: Stamicarbon N. V., Heerlen (Holandia)

Sposób wytwarzania laktamów z cykloalifatycznych ketoksymów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania laktamów z odpowiednich cykloalifatycznych ketoksymów przez tak zwane przegrupowanie Beckmann'a.

Reakcja przegrupowania jest najlepiej znanym sposobem wytwarzania ϵ -kaprolaktamu wskutek jej stosowania w skali przemysłowej i prowadzi się ją w praktyce z pomocą stężonego kwasu siarkowego, w większości przypadków za pomocą oleum.

Chociaż przegrupowanie prowadzone za pomocą kwasu siarkowego daje dobrą wydajność laktamu, jakość produktu jest niska i trzeba przeprowadzać bardzo staranne oczyszczanie, aby otrzymać czysty laktam, odpowiedni do polimeryzacji. W dodatku w wyniku zubożenia produktu reakcji przegrupowania otrzymuje się jako produkt uboczny duże ilości siarczanu metalu alkalicznego lub siarczanu amonowego, który również należy bardzo starannie oczyścić głównie przed zastosowaniem go jako składnika nawozu sztucznego.

Tej niedogodności tworzenia się siarczanu amonowego jako produktu ubocznego o małej wartości, można uniknąć nie stosując kwasu siarkowego w reakcji przegrupowania Beckmann'a.

Sugerowano już według amerykańskiego opisu patentowego nr 2 797 216 stosowanie w tym przypadku chlorowodoru, jednak tylko w ilościach wystarczających do tego, by z cykloalifa-

2

tycznego ketoksymu, rozpuszczonego w organicznym rozpuszczalniku utworzył się chlorowodorek oksymu. Przegrupowanie chlorowodoru oksymu do odpowiedniego laktamu uzyskuje się w konwencjonalny sposób, na przykład za pomocą kwasu siarkowego. Usuwa się przez to kwas solny. A. Striegler, Journal für praktische Chemie, 4 seria, część 15, (vos. 1 i 2/1962) zbadał zagadnienie przegrupowania termicznego chlorowodoru oksymu cykloheksanonu przez jego ogrzewanie w różnych rozpuszczalnikach. Jednakże, taka obróbka cieplna chlorowodoru oksymu nie zapewniła otrzymania kaprolaktamu, lecz jedynie produkty żywcowate.

Stwierdzono, że z cykloalifatycznych ketoksymów otrzymuje się odpowiednie laktamy, jeżeli oksym w postaci chlorowodoru oksymu poddaje się reakcji z chlorowodorem. Laktam odzyskuje się z produktu reakcji jako chlorowodorek laktamu i rozkłada się go następnie, otrzymując wolną zasadę. Można również odzyskiwać laktam z produktu reakcji jako wolną zasadę po rozłożeniu chlorowodoru laktamu.

Produktem wyjściowym w procesie według wynalazku jest oksym w postaci chlorowodoru oksymu. Jak wiadomo, oksym można przeprowadzić w łatwo krystalizujący chlorowodorek oksymu przez dodanie do oksymu równoważnikowej ilości chlorowodoru. Krystaliczny chlorowodorek oksymu może pobrać dalszą ilość chlorowo-

doru i wówczas przekształca się w ciekły chlorowodorek oksymu który, również można stosować w sposobie według wynalazku jako produkt wyjściowy.

Jeżeli stosuje się ciekły chlorowodorek oksymu, zawierający więcej niż równoważnikową ilość chlorowodoru w stosunku do oksymu, na przykład 1,1 mola, 1,5 mola, 1,9 mola lub 2 mole chlorowodoru na 1 mol oksymu, produkt wyjściowy już zawiera dostateczną ilość chlorowodoru do samodzielnego przegrupowania w chlorowodorek laktamu przez ogrzewanie do temperatury powyżej temperatury pokojowej. W celu osiągnięcia całkowitego przegrupowania zaleca się dodać więcej chlorowodoru, np. 2,5 lub 10 razy więcej od ilości znajdującej się w materiale wyjściowym. Można przeprowadzać gazowy chlorowódor przez mieszaninę reakcyjną w zamkniętym cyklu obiegowym.

Reakcję można prowadzić przez wprowadzenie do stopionego oksymu gazowego chlorowodoru w ilości większej, niż ilość równoważnikowa tak, że w pierwszym stadium procesu powstaje chlorowodorek oksymu, a w następnym stadium zachodzi przegrupowanie do chlorowodorku laktamu.

Wskutek tworzenia się chlorowodorku laktamu mieszanina reakcyjna staje się bardzo lepka. W celu utrzymania mieszaniny reakcyjnej w stanie ciekłym można temperaturę podnieść. Jednakże, w wysokich temperaturach, około 160°C należy się liczyć z powstawaniem niepożądanego żywiczienia produktów, w wyniku czego wydajność laktamu jest niska, najczęściej nie wyższa od 25–30% molowych w stosunku do ilości oksymu.

Reakcję można również prowadzić w ciekłym rozcieńczalniku takim, jak węglowódor, np. toluen, ksylen, heptan. Jeżeli stosuje się rozcieńczalnik to reakcję egzotermiczną można łatwo regulować i zapobiec powstawaniu niepożądanego lokalnego wzrostu temperatury. Jeżeli proces prowadzi się w ten sposób, produktem reakcji jest zawiesina chlorowodorku laktamu w tym rozcieńczalniku.

Korzystny sposób prowadzenia procesu według wynalazku polega na stosowaniu niewodnego rozpuszczalnika, w którym rozpuszcza się zarówno chlorowodorek oksymu jak i chlorowodorek laktamu. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są na przykład pochodne nitrowe węglowodorów, takie jak nitrometan, nitropropan, nitrobenzen, nitrocykloheksan i chlorowcowane węglowodory, takie jak chlorobenzen, chloroform, trójkloroetylen, chlorek izopropylu oraz nitryle, jak acetonitryl, benzonitryl, nitryl kwasu adypinowego. Można również stosować mieszaniny tych rozpuszczalników.

Można stosować rozpuszczalniki w ilościach różnych, w bardzo szerokim zakresie. Można więc stosować zarówno ilości takie jak 200, 500 lub 1000% wagowych jak i bardzo małe ilości np. 10, 25 lub 50% wagowych w stosunku do ilości oksymu użytego jako materiał wyjściowy w procesie. Jeżeli stosuje się małe ilości rozpuszczalnika, część

oksymu może początkowo występować w postaci stałej, jako zawiesina, która stopniowo rozpuszcza się w trakcie reakcji. Również część utworzonego chlorowodorku laktamu może występować w mieszaninie reakcyjnej jako substancja stała.

Temperaturę, w której prowadzi się reakcję utrzymuje się korzystnie na poziomie 50–125°C, co osiąga się w łatwy sposób wskutek egzotermiczności reakcji. Reakcję można rozpocząć w niższej temperaturze np. temperaturze pokojowej, po czym podczas reakcji temperatura podnosi się.

Ciśnienie, przy którym prowadzi się reakcję, nie podlega żadnym ograniczeniom. Korzystnie proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz można również stosować wyższe ciśnienie, np. 5, 10, 25, 50 lub 100 atm., a nawet jeszcze wyższe. Jeżeli stosuje się ciśnienie podwyższone w mieszaninie reakcyjnej znajduje się większa ilość chlorowodoru. Można również proces prowadzić pod zmniejszonym ciśnieniem. W takim przypadku temperaturę i ciśnienie dobiera się tak, aby stosowany rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik wrzał podczas reakcji; część rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika można usuwać w postaci pary i po kondensacji zwracać z powrotem.

Reakcję można również prowadzić w obecności katalizatorów. Substancje takie, jak fosgen i chlorowcowane pochodne organicznych związków zawierających azot np. 1, 3, 5 — trójkloro-s-triazyna, 2,4 dwubromopirymidyna, chlorki imidów, takie jak 2-chloro-azacykloalken i chlorki amidów, takie jak 2-chloro-azoalken, pobudzają tworzenie się laktamu. Wystarczy wprowadzenie bardzo małych ilości katalizatorów, np. 0,1–1% molowego w stosunku do oksymu. Jeżeli proces prowadzi się metodą ciągłą obecność katalizatora w ciągu całego procesu nie jest konieczna, ponieważ znaczenie katalizatora polega głównie na zapoczątkowaniu reakcji.

Stwierdzono, że na bieg reakcji korzystnie wpływa obecność laktamu w mieszaninie reakcyjnej i dlatego wskazane jest dodać na początku reakcji laktam lub chlorowodorek laktamu w ilości np. 0,5–5% molowych w stosunku do oksymu. W procesie ciągłym część produktu reakcji zwraca się z powrotem do reakcji.

Po zakończeniu egzotermicznej reakcji chlorowodorku laktamu można wykrystalizować przez oziębienie produktu reakcji i oddzielić od roztworu np. przez odsączenie. Ług macierzysty można zwracać do mieszaniny reakcyjnej.

Chlorowodorek laktamu można rozłożyć za pomocą zasady np. amoniaku i laktamu można odzyskiwać w postaci wolnej zasady.

Można również rozkładać otrzymane chlorowodorek laktamu na drodze obróbki termicznej i usuwać otrzymany laktam przez destylację.

Przykład I. W naczyniu reakcyjnym o pojemności 1 litra, zaopatrzonym w mieszałkę, chłodnicę zwrotną i rurę wlotową dla gazu, miesza się 113 g oksymu cykloheksanonu (1 mol) z 200 ml acetonitrylu, po czym wprowadza się 40 g gazowego chlorowodoru (1,1 mola) w temperaturze pokojowej.

Temperatura podnosi się stopniowo i temperaturę 75°C utrzymuje się w ciągu 2 godzin, po czym przegrupowanie jest zakończone. Acetonitryl usuwa się przez oddestylowanie, produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie i roztwór zobojętnia kwaśnym węglanem sodowym. Roztwór nasycony solą kuchenną ekstrahuje się benzenem. Po usunięciu benzenu otrzymuje się 81 g produktu (zawartość kaprolaktamu 63% wagowych).

W doświadczeniu tym stosuje się bardzo małą ilość chlorowodoru. Wydajność wynosi 45%.

Przykład II. W naczyniu reakcyjnym o 3 litrach pojemności, zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną miesza się 93 g ciekłego chlorowodoru oksymu cykloheksanonu (składającego się z 0,5 mola oksymu i 1 mola chlorowodoru) z 200 ml acetonitrylu. Temperatura stopniowo wzrasta i utrzymuje się ją przy 75–80°C w ciągu 1 godziny. W tym czasie dodaje się powoli dalszych 744 g ciekłego chlorowodoru oksymu do mieszanki reakcyjnej.

Po oziębieniu do temperatury pokojowej produkt reakcji stanowi krystaliczną masę chlorowodoru laktamu.

Produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie, zobojętnia amoniakiem i usuwa acetonitryl razem z wodą, przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem (15 mm Hg).

Przez rozpuszczenie w benzenie, a następnie odsączenie oddziela się kaprolaktam od chloru amonowego. Po usunięciu benzenu otrzymuje się 490 g produktu, zawierającego 92% kaprolaktamu, co stanowi 88,6% wydajności.

Przykład III. W urządzeniu opisanym w przykładzie I, miesza się 56,5 g oksymu cykloheksanonu z 100 ml acetonitrylu i 100 ml ksylenu, po czym wprowadza się 30 g chlorowodoru w temperaturze 10–15°C. Następnie utrzymuje się temperaturę 75–80°C w ciągu 1 godziny. W tym czasie dodaje się dalszych 30 g chlorowodoru.

Po usunięciu acetonitrylu przez oddestylowanie pozostałą mieszaninę ogrzewa się do wrzenia podczas wprowadzania azotu i usuwa porywany z azotem chlorowódor.

Po oddestylowaniu otrzymanego roztworu laktamu w ksylenie oddziela się 52 g surowego laktamu, zawierającego 87% wagowych kaprolaktamu, co odpowiada 80% wydajności.

Przykład IV. W urządzeniu opisanym w przykładzie I, miesza się 56,6 g oksymu cykloheksanonu z 200 cm³ benzonitrylu, po czym wprowadza 30 g chlorowodoru w temperaturze pokojowej. Następnie temperaturę 105–110°C utrzymuje się w ciągu 1 godziny, wprowadzając w tym czasie dalszych 30 g chlorowodoru.

Następnie benzonitryl usuwa się przez oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie i roztwór zobojętnia amoniakiem. Laktam ekstrahuje się benzenem i wyosobnia z otrzymanego roztworu 51 g surowego laktamu zawierającego 85% wagowych kaprolaktamu, co odpowiada 76,9% wydajności.

Przykład V. Doświadczenie opisane w przykładzie IV powtarza się, z tą różnicą, że zamiast benzonitrylu stosuje się 200 ml nitropropanu,

a temperaturę reakcji utrzymuje się na poziomie 110–114°C.

Otrzymuje się 45 g surowego laktamu, zawierającego 89% wagowych kaprolaktamu, co odpowiada 70,9% wydajności.

Przykład VI. Powtarza się doświadczenie z przykładu IV, stosując 200 ml nitrometanu zamiast benzonitrylu i utrzymując temperaturę 95–100°C. Wydajność wynosi 73,1%.

Przykład VII. W urządzeniu opisanym w przykładzie I miesza się 63,5 g oksymu cykloheptanonu z 200 ml acetonitrylu, po czym w temperaturze pokojowej wprowadza się 30 g chlorowodoru. Następnie temperaturę utrzymuje się w 70–75°C w ciągu 1 godziny, w tym czasie wprowadza się dalszych 30 g chlorowodoru.

Po usunięciu acetonitrylu przez oddestylowanie, produkt reakcji zawiesza się w benzenie i sączy. Po przemyciu benzenem otrzymuje się 77 g surowego chlorowodoru enantolaktamu (zawartość 93% wagowych), co odpowiada 88,1% wydajności.

Przykład VIII. Reakcję podobną do opisanej w przykładzie VII, prowadzi się z 70,5 g oksymu cyklooktanonu.

Otrzymuje się 87 g surowego chlorowodoru laktamu kaprylowego (zawartość 85% wagowych), co odpowiada 83,3% wydajności.

Przykład IX. W urządzeniu opisanym w przykładzie I, rozpuszcza się 56,5 g oksymu cykloheksanonu w 200 ml acetonitrylu. Do utworzonego roztworu dodaje się 0,5 fosgenu, a następnie w temperaturze pokojowej wprowadza 40 g chlorowodoru. Temperaturę egzotermicznej reakcji utrzymuje się w 70–75°C.

Po 45 minutach acetonitryl usuwa się przez oddestylowanie, a produkt reakcji poddaje obróbkę opisanej w przykładzie IV.

Otrzymuje się 54 g surowego laktamu, zawierającego 91% wagowych kaprolaktamu, co odpowiada 87% wydajności.

Przykład X. Doświadczenie opisane w przykładzie IX powtarza się, lecz zamiast fosgenu dodaje się 0,2 g 2-chloro-azacykloheptanu.

Otrzymuje się 54 g surowego laktamu (zawartość kaprolaktamu 90% wagowych), co odpowiada 80% wydajności.

Przykład XI. Doświadczenie opisane w przykładzie IX powtarza się, lecz zamiast fosgenu dodaje się 0,4 g 1,3,5-trójkloro-s-triazyny.

Otrzymuje się 53 g surowego laktamu (zawartość laktamu 91% wagowych), co oznacza 85,5% wydajności.

Przykład XII. W naczyniu ciśnieniowym o pojemności 1 litra wyposażonym w mieszadło rozpuszcza się 56,5 g oksymu cykloheksanonu w 200 ml chloroformu, po czym dodaje się 0,5 fosgenu i 40 g chlorowodoru. Następnie utrzymuje się temperaturę 85–90°C w ciągu 1 godziny, ciśnienie w tym czasie pod wpływem wprowadzania azotu wynosi 15 atm.

Po usunięciu chloroformu przez oddestylowanie, produkt reakcji poddaje się obróbkę opisanej w przykładzie IV.

Otrzymuje się 55 g surowego laktamu (zawar-

tość kaprolaktamu 90% wagowych), co odpowiada 87,7% wydajności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania laktamów z cykloalifatycznych ketoksymów przez przeprowadzanie ich w chlorowodorki i następne przegrupowanie tych chlorowodorków w środowisku rozpuszczalników, **znamienny tym**, że przegrupowanie chlorowodorków oksymów prowadzi się w obecności chlorowodoru doprowadzanego z zewnątrz lub zawartego w chlorowodorku oksymu zawierającym więcej niż równoważnikową ilość chlorowodoru w temperaturze 50—125° C, po czym otrzymany chlorowodorek laktamu rozkłada się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cykloalifatyczny ketoksym przeprowadza się w chlorowodorek, a ten przekształca w laktam w jednym procesie wprowadzając do ketoksymu chlorowodór w ilości większej od równoważnikowej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w niewodnym rozpuszczalniku, w którym rozpuszcza się zarówno chlorowodorek oksymu jak i utworzony chlorowodorek laktamu.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję zapoczątkowuje się w obecności chlorowodoru laktamu.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności katalizatora.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się fosgen lub chlorowany związek organiczny zawierający azot.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania ϵ -kaprolaktamu reakcji z chlorowodorem poddaje się oksym cykloheksanonu.
8. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania enantolaktamu lub kaprylolaktamu reakcji z chlorowodorem poddaje się oksym cykloheptanonu lub cyklooktanonu.

