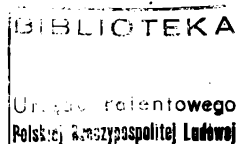


CO 8d 41/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47851

Kl. 12 p, 5
Kl. internat. C 07 d

Stamicarbon N. V.

Heerlen, Holandia

Sposób otrzymywania ω -laktamów

Patent trwa od dnia 20 grudnia 1961 r.

Pierwszeństwo: 23 grudnia 1960 r. (Holandia)

Wynalazek dotyczy otrzymywania ω -laktamów. Zwykle przy otrzymywaniu ω -laktamów wychodzi się z cyklicznych ketonów, które przeprowadza się w odpowiednie oksymy, a z tych na drodze przegrupowania za pomocą kwasu siarkowego otrzymuje się laktamy. Proponowano już cykliczne ketony przekształcać bezpośrednio w laktamy za pomocą siarczanu hydroksylaminy i kwasu siarkowego w celu uniknięcia w ten sposób oddzielnego wytwarzania oksymów i następującego potem silnie egzotermicznego przegrupowania tych oksymów.

Stwierdzono, że ω -laktamy można również wytworzyć bezpośrednio w ten sposób, że kwas cykloalkanokarboksylowy poddaje się reakcji ze związkiem nitrozylowym typu NOX, w którym to wzorze X oznacza grupę kwasową, w obecności halogenku metalu i(lub) nie-metalu pobierającego elektrony.

Jako związek nitrozylowy typu NOX należy rozumieć związek nitrozylowy, którego cząstecz-

ka zawiera jedną lub więcej grup NO i jedną lub więcej reszt kwasowych. Sposób ten można przeprowadzić przez zmieszanie kwasu cykloalkanokarboksylowego w fazie ciekłej z halogenkiem i dodanie równocześnie lub potem związku nitrozylowego. Można również zmieszać najpierw związek nitrozyłu z halogenkiem, a następnie dodać tak otrzymaną mieszaninę do kwasu cykloalkanokarboksylowego. Możliwe jest poza tym stosowanie związku halogenku ze związkiem nitrozylowym.

Zaleca się stosować nadmiar kwasu cykloalkanokarboksylowego w odniesieniu do związku nitrozylowego, np. nadmiar 25—50 lub 100%-owy w celu niedopuszczenia do niepożądanych reakcji ubocznych.

Odpowiednimi związkami nitrozyłowymi są: azotyn nitrozyłu, azotan nitrozyłu, chlorek nitrozyłu, fluorek nitrozyłu, bromek nitrozyłu, kwaśny siarczan nitrozyłu, nadchlerek nitrozyłu, fluorosiarczyn nitrozyłu, kwaśny selenian nitro-

zylu, selenian dwunitrozylu, piroslarczian dwunitrozylu i na ogół te związki nitrozylu, w których występuje jedna grupa nitrozylowa związana z resztą kwasową.

Halogenek, który należy zastosować powinien stanowić halogenek metalu lub niemetalu, zdolny do przyjmowania elektronów. Właściwość tę wykazuje szereg halogenków np. trójtłórek glinu, trójtłórek antymonu, pięćóółórek antymonu, pięćóółórek antymonu, ółórek złóta, łóórek złóta, trójtłórek bizmutu, trójtłórek boru, trójtłórek boru, dwubrómek kadmu, ółórek miedzi, ółórek żelaza, pięćóółórek fosforu, trójtłórek galu, czteróółórek germanu, trójtłórek indu, czteróółórek ółówiu, dwuchłórek manganu, ółórek rtęci, czteróółórek molibdenu, dwuchłórek palladu, trójtłórek platyny, czteróółórek platyny, czteróółórek selenu, czteróółórek krzemu, czteróółórek telluru, trójtłórek talu, czteróółórek cyny, trójtłórek tytanu, czteróółórek tytanu, ółórek uranylu, pięćóółórek wanadu, pięćóółórek wolframu, dwuchłórek cynku i czteróółórek cyrkonu.

Przykładami odpowiednich kwasów cykloalkanokarboksyłowych są: cykloheksanokarboksyłowy, metylocykloheksanokarboksyłowy, cyklopentanokarboksyłowy, metylocyklopentanokarboksyłowy, cykloheptanokarboksyłowy, cykloodekanokarboksyłowy. Ze względu na to, że możliwe jest przeprowadzenie sposobu według wynalazku pod ciśnieniem atmosferycznym nie jest potrzebne stosowanie wysokich ciśnien i w związku z tym wysokociśnieniowej aparatury. Pojemność urządzenia można zwiększyć przez stosowanie wyższych ciśnien np. rzędu 5, 15, 30, 50, 100 atm i powyżej, zwłaszcza jeżeli stosuje się halogenek w postaci gazu.

Temperaturę można stosować różną. Zaleca się utrzymywanie fazy ciekłej, co osiąga się albo początkowo pracując w temperaturze przewyższającej temperaturę topnienia odpowiedniego kwasu cykloalkanokarboksyłowego lub stosując rozpuszczalnik. Istnieje wówczas możliwość pracy w temperaturze o zakresie 15—150°C. Również możliwe jest stosowanie wyższych temperatur np. 200—250°C, przy czym pożądan e jest stosowanie podwyższonego ciśnienia, o ile stosowany halogenek jest gazowy.

Jako rozpuszczalniki wchodzą w rachubę przede wszystkim węglowodory nasycone, np. heptan, oktan, cykloheksan, poza tym związki nitrowe i chlorowcowe węglowodórów nasyco-

nych jak nitroetan, nitroheksan i ółórek heptylu.

Z produktów reakcji można wyosobnić powstały laktam w różny sposób. W prosty sposób, nieprzereagowany kwas cykloalkanokarboksyłowy można usunąć z produkcji reakcji na drodze destylacji; z pozostałości podestylacyjnej po rozłożeniu utworzonych kompleksów otrzymuje się laktam za pomocą rozpuszczalników np. benzenu lub chloroformu. Najczęściej jako rozpuszczalnik stosuje się wodę.

Według innego sposobu nie prowadzi się destylacji lecz ekstrahuje się bezpośrednio laktam za pomocą rozpuszczalnika.

Najczęściej wytwarza się za pomocą amoniaku kompleksowy związek stosowanego halogenku z amoniakiem. Jeżeli jako halogenek stosuje się trójtłórek boru, wówczas odzyskuje się z powrotem z produktu reakcji halogenek. W tym celu wprowadza się do produktu reakcji gazowy amoniak, po czym oddziela utworzony trwały związek kompleksowy amoniaku z trójtłórk iem boru i rozkłada go.

Przykład I. Trójtłórek boru wprowadza się w temperaturze 35—65°C do 256 g kwasu cykloheksanokarboksyłowego w okrągłóóennym naczyniu reakcyjnym (pojemność 1 litra) zaopatrzonym w mieszadło, aż do momentu kiedy z naczynia uchodzi para. Następnie wprowadza się powoli w ciągu 45 minut 92 g chlorku nitrozylu, po czym miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 135—140°C.

Następnie mieszaninę reakcyjną wprowadza się do 0,5 litra wody, po czym fazę olejstą oddziela się od wodnej. Tę ostatnią zobojętnia się wodorotlenkiem sodowym, po czym ekstrahuje się zawarty w fazie wodnej kaprolaktam za pomocą chloroformu. W ten sposób otrzymuje się 23,5 g Σ -kaprolaktamu, co w odniesieniu do przereagowanego kwasu cykloheksanokarboksyłowego odpowiada wydajności 58%.

Z fazy olejstej odzyskuje się przez ekstrakcję cykloheksanem 226 g kwasu cykloheksanokarboksyłowego (93%), który stosuje się od nowa.

Przykład II. Trójtłórek boru wprowadza się w temperaturze 40—55°C do 75 g stopionego kwasu cykloheksanokarboksyłowego w okrągłóóennym naczyniu reakcyjnym (pojemności 0,5 litra) zaopatrzonym w mieszadło, do momentu uchodzenia pary z naczynia. Następnie dodaje się w ciągu 40 minut porcjami związek azotynu nitrozylu z trójtłórk iem boru. Temperaturę podnosi się przy tym stopniowo do 125—135°C,

po czym miesza jeszcze 1 godzinę w tej temperaturze. Produkt reakcji przerabia się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 66 g nieprzereagowanego kwasu cykloheksanokarboksylowego (95%) i 6 g Σ -kaprolaktamu, co w odniesieniu do przereagowanego kwasu karboksylowego odpowiada wydajności 54%.

Przykład III. Trójfluorek boru wprowadza się w temperaturze 40–55°C do 130 g kwasu cykloheksanokarboksylowego w okrągłym naczyniu reakcyjnym (pojemność 1 litr), zaopatrzonym w mieszało, do momentu uchodzenia pary z naczynia. Następnie dodaje się 250 ml czystego n-heptanu, a potem powoli w temperaturze pokojowej wprowadza 60 g chlorku nitrozyłu. Następnie mieszaninę utrzymuje się, ogrzewając w ciągu kilku godzin w temperaturze 55°C, a pod koniec w ciągu 2 godzin w temperaturze 98°C. Mieszaninę reakcyjną składającą się z dwóch warstw rozdziela się. W warstwie heptanowej znajduje się 45 g kwasu cykloheksanokarboksylowego (93%). Dolną warstwę ekstrahuje się benzenem, po czym do wyciągu benzenowego wprowadza amoniak. Otrzymany przy tym kompleksowy związek amoniaku z trójfluorkiem boru, który wydzieliła się przez odwirowanie, stwarza możliwość odzyskania trójfluorku boru np. przez traktowanie kwasem mineralnym. Przesącz odparowuje się; pozostałość traktuje rozcieńczonym roztworem dwuwęglanu sodowego. Tak utworzony roztwór ekstrahuje się chloroformem i po zakwaszeniu na nowo ekstrahuje benzenem. Z wyciągu chloroformowego otrzymuje się 34 g kaprolaktamu, co w odniesieniu do przereagowanego kwasu cykloheksanokarboksylowego odpowiada wydajności 55%. Wyciąg benzenowy daje jeszcze 20 g kwasu cykloheksanokarboksylowego.

Przykład IV. Trójfluorek boru wprowadza się w temperaturze 40–55°C do 135 g kwasu cykloheksanokarboksylowego w cylindrycznym naczyniu reakcyjnym (pojemność 1 litr) zaopatrzonym w mieszało. Następnie w temperaturze 40°C wprowadza się powoli 60 g chlorku nitrozyłu przy równoczesnym przepuszczaniu trójfluorku boru. W końcu dodaje się 250 ml nitroetanu i całość ogrzewa 1 godzinę do 100–110°C. Po ochłodzeniu ekstrahuje się wodą. Z warstwy nitroetanowej odzyskuje się przez destylację 77 g kwasu cykloheksanokarboksylowego; z warstwy wodnej po zobojętnieniu otrzymuje się 33 g kaprolaktamu przez ekstrakcję chloroformem. W odniesieniu do przereagowa-

nego kwasu cykloheksanokarboksylowego odpowiada to wydajności 64%.

Przykład V. Trójfluorek boru wprowadza się w temperaturze 30°C do 130 g kwasu cykloheksanokarboksylowego w naczyniu reakcyjnym (pojemność 1 litr), zaopatrzonym w mieszało. Następnie dodaje się 200 ml n-heptanu i w tej samej temperaturze wprowadza powoli 60 g chlorku nitrozyłu. Z kolei podnosi się temperaturę, przy czym przy około 75°C zaczyna się szybko przebiegające odkarboksylowanie. Po zakończeniu odkarboksylowania otrzymuje się temperaturę 98°C w ciągu 0,5 godziny przez ogrzewanie; n-heptan usuwa się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Następnie pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, przy czym otrzymuje się trójfluorek boru i nieprzereagowany kwas cykloheksanokarboksylowy. Ilość odzyskanego w ten sposób kwasu cykloheksanokarboksylowego wynosi 76 g (88%). Pozostałość podestylacyjną ekstrahuje się benzenem i do otrzymanego wyciągu wprowadza się gazowy amoniak. Utworzony kompleks z amoniaku i trójfluorku boru odsacza się, a przesącz przemycza nasyceniem roztworem dwuwęglanu sodowego, warstwę roztworu dwuwęglanu sodowego dwukrotnie ekstrahuje chloroformem, po czym odporowuje się wszystkie warstwy organiczne. W ten sposób otrzymuje się 45 g kaprolaktamu, co w odniesieniu do przereagowanego kwasu cykloheksanokarboksylowego odpowiada wydajności 82%.

Przykład VI. Trójfluorek boru wprowadza się w temperaturze 40–50°C do 30 g kwasu cykloheptanokarboksylowego w naczyniu (pojemność 200 ml), zaopatrzonym w mieszało, do momentu aż z naczynia reakcyjnego uchodzi para. Następnie wprowadza się 65 ml izooktanu, po czym powoli 15 g chlorku nitrozyłu w temperaturze pokojowej. Mieszaninę ogrzewa się z kolei 2 godziny do temperatury 55°C i 2 godziny do 116°C. Dalej mieszaninę reakcyjną przerabia się jak w przykładzie III. Odzyskuje się w ten sposób 17 g kwasu cykloheptanokarboksylowego i otrzymuje 6,5 enantolaktamu, co w odniesieniu do przereagowanego kwasu cykloheptanokarboksylowego odpowiada wydajności 56%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania ω -laktamów, znamieny tym, że kwas cykloalkanokarboksylowy poddaje się reakcji ze związkiem nitrozylo-

wym typu NOX , przy czym X oznacza grupę kwasową, w obecności halogenku metalu i(lub) niemetalu pobierającego elektrony, a z produktu reakcji usuwa się nieprzereagowany kwas cykloalkanokarboksylowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że nieprzereagowany kwas cykloalkanokarboksylowy usuwa się z produktu reakcji na drodze destylacji, a laktam wyosabnia z pozostałości za pomocą rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako halogenek pobierający elektrony stosuje się trójfluorek boru, odzyskiwany z produktu reakcji przez wprowadzanie do tego produktu gazowego amoniaku, wyosobnienie utworzonego trwałego kompleksu amoniaku z trójfluorkiem boru i rozłożenie.

Stamicarbon N. V.

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy

