

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53289

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 14. IV. 1965 (P 108 383)

Pierwszeństwo: 22. IV. 1964 Holandia

Opublikowano: 28. VI. 1967

Kl. 12 q, 6/01

MKP C 07 d 41/p6

UKD

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

Sposób wytwarzania laktamów z cykloalifatycznych ketoksymów

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania laktamów z odpowiednich cykloalifatycznych ketoksymów na drodze tak zwanego przegrupowania Beckmann'a.

Tę reakcję przegrupowania, z której najbardziej znana jest otrzymywanie ϵ -kaprolaktamu z powodu zastosowania w skali przemysłowej, przeprowadza się w praktyce za pomocą stężonego kwasu siarkowego, korzystnie za pomocą oleum. Z powodu zobojętniania produktu przegrupowania otrzymuje się przy tym duże ilości siarczanu metalu alkalicznego lub siarczanu amonowego, stanowiącego produkt uboczny, który należy dokładnie oczyścić przed zastosowaniem go zwłaszcza jako składnika nawozów sztucznych.

Tworzenia się siarczanów jako produktu ubocznego unika się w ten sposób, że przegrupowania Beckmann'a przeprowadza się na innej drodze, a nie za pomocą kwasu siarkowego.

Stwierdzono, że z cykloalifatycznych ketoksymów otrzymuje się odpowiednie laktamy, jeżeli oksym podda się reakcji z chlorkiem imidu i/lub z chlorowodorkiem chlorku imidu.

Chlorki imidów stosowane w ten sposób w reakcji przegrupowania wykazują taką strukturę cząsteczek, w której występuje ugrupowanie atomów —CCI=N— . Związki te są łatwo dostępne i można je otrzymać, na przykład z amidów kwasowych przez reakcję z fosgenem lub na drodze reakcji nitrylu z chlorowodorem.

2

Przykładami chlorków imidów, które można stosować w sposób według wynalazku są: chlorek acetoimidu, chlorek benzimidu, chlorek imidu kwasu adypinowego, chlorek N-propylo-acetimidu, chlorek N-butylo-benzimidu, chlorek N-fenylsześciohydrobenzimidu, 2-chloroazacyklohepten-1. Chlorki imidów można stosować również w postaci chlorowodorków.

Korzystnie stosuje się około równocząsteczkową ilość lub nadmiar chlorku imidu w stosunku do ilości oksymu. Przy mniejszych ilościach czas reakcji jest dłuższy, a przegrupowanie niezupełne.

Według wynalazku reakcję przegrupowania można prowadzić w różny sposób. W przypadku prowadzenia procesu w fazie parowej, oksym odparowuje się i parę przeprowadza, na przykład przez stały lub ciekły chlorek imidu. Można również wprowadzać w zetknięcie stopiony oksym, z chlorkiem imidu.

Reakcja przegrupowania jest egzotermiczna tak, że należy liczyć się ze wzrostem temperatury. Korzystnie reakcję przegrupowania prowadzi się w fazie ciekłej, przy czym oksym rozpuszczony w rozpuszczalniku miesza się z roztworem chlorku imidu. Przy takim prowadzeniu procesu temperaturę można z łatwością utrzymywać na żądanym poziomie.

Temperatura reakcji może wahać się w szerokich granicach, korzystnie wynosi 30–150°C, w której to temperaturze reakcja ma spokojny prze-

bieg. Poza tym możliwe jest zapoczątkowanie reakcji w niższych temperaturach, na przykład 10–20°C, po czym temperatura podnosi się bez stosowania specjalnych środków, gdyż reakcja przegrupowania ma charakter egzotermiczny.

W przypadku takiego sposobu prowadzenia reakcji przegrupowania nie trzeba stosować obniżonego lub podwyższonego ciśnienia tak, że wystarczy proste urządzenie.

Odpowiednimi rozpuszczalnikami są, na przykład, węglowodory jak benzen, cykloheksan, heptan, chlorowcowane węglowodory, jak chlorobenzen, chloroform, trójchlorometylen, chlorek izopropylu, związki nitrowe węglowodorów, jak nitrobenzen, nitrocykloheksan, etery, jak eter dwuetylowy, dioksan oraz nityle, jak acetonitryl, benzonitryl, nityl kwasu adypinowego. Stosować można również mieszaniny rozpuszczalników; dla oksymu i chlorku imidu nie trzeba stosować tego samego rozpuszczalnika.

Ilość rozpuszczalnika może się wahać w szerokich granicach, można stosować zarówno, na przykład 200, 500 lub 1000% wagowych, jak też małe ilości np. 10, 25, lub 50% wagowych, w odniesieniu do ilości oksymu.

Utworzony laktam można wyosobniać z produktu reakcji przegrupowania, w prosty sposób, na przykład przez odparowanie rozpuszczalnika i wydzielenie laktamu na drodze krystalizacji. Nieprereagowany chlorek imidu można przy tym odzyskać.

Przykład I. W naczyniu reakcyjnym o pojemności 1/2 litra, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się w temperaturze 10°C 11 g oksymu cykloheksanonu i 20 g chlorku N-butylobenzimidu w 200 ml eteru dwuetylowego. Spontaniczny przebieg reakcji przegrupowania powoduje wzrost temperatury, aż roztwór zaczyna wrzeć.

Wrzenie otrzymuje się podczas 1/2 godziny, po czym utworzony kaprolaktam oddziela się przez filtrację. Wydajność wynosi 10 g surowego kaprolaktamu (zawartość laktamu 88%, wydajność 80%).

Przykład II. W naczyniu reakcyjnym o pojemności 1 litra zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 28 g oksymu cykloheksanonu w 150 ml eteru dwuetylowego, po czym w temperaturze 10–15°C dodaje się roztwór 55 g chlorku N-fenylosześciobenzimidu w 200 ml eteru dwuetylowego. Reakcja przegrupowania przebiega spontanicznie, temperatura wzrasta aż roztwór zaczyna wrzeć.

Po 1/2-godzinym ogrzewaniu do wrzenia utworzony kaprolaktam oddziela się na drodze filtrowania. Wydajność wynosi 26,5 g surowego laktamu (zawartość kaprolaktamu 90%, wydajność 85%).

Otrzymany ług macierzysty stosuje się na nowo do przegrupowania nowej ilości oksymu.

Przykład III. Do naczynia reakcyjnego o pojemności 1 litra, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, zawierającego roztwór 60 g chlorowodoru chlorku acetimidu w 150 ml nitylu kwasu octowego dodaje się mieszając w temperaturze 45–50°C, 70,5 g stopionego oksymu cyklooktanonu. Mieszanie prowadzi się po dalszym ogrzaniu do temperatury 75–80°C jeszcze podczas pół godziny.

Następnie rozpuszczalnik usuwa się na drodze destylacji, a z pozostałości uzyskuje się laktam przez ekstrakcję za pomocą chloroformu. Roztwór chloroformu odmywa się tak, aby nie wykazywał reakcji kwaśnej i destyluje. W ten sposób otrzymuje się 65,5 g kaprolaktamu (zawartość laktamu 98%, wydajność 91%).

Przykład IV. W naczyniu reakcyjnym o pojemności 1 litra, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną ogrzewa się mieszaninę z 98,5 oksymu cyklo-dodekanonu, 60 g chlorowodoru chlorku acetimidu i 250 ml acetonitrylu, do temperatury 75–80°C, w której to temperaturze miesza się w ciągu 10 minut. Następnie na drodze destylacji usuwa się chlorek acetoimidu i nityl kwasu octowego.

Pozostałość przemywa się wodą i poddaje rekrytalizacji za pomocą cykloheksanonu. Wydajność wynosi 95 g laktamu kwasu laurynowego (zawartość laktamu 99,5%, wydajność 96%).

Przykład V. W naczyniu reakcyjnym o pojemności 0,5 litra, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się mieszaninę 39,4 g oksymu cyklo-dodekanonu, 35 g chlorku benzimidu i 150 ml benzonitrylu. Z chwilą gdy temperatura wzrasta do około 90°C, zaczyna się reakcja przegrupowania. Temperaturę podnosi się dalej do 120°C i w ciągu 10 minut utrzymuje ją na poziomie 115–120°C. Następnie na drodze destylacji usuwa się chlorek benzimidu i benzonitryl. Pozostający laktam kwasu laurynowego przemywa się cykloheksanem.

W ten sposób otrzymuje się 39,2 g laktamu kwasu laurynowego (zawartość laktamu 97,5%, wydajność 97%).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania laktamów z cykloalifatycznych ketoksymów, znamienny tym, że oksym poddaje się reakcji z chlorkiem imidu i (lub z chlorowodorkiem chlorku imidu).
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalnika.
3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 30–150°C.