

wego o wzorze 1 przy czym podstawniki R zawarte pierwotnie w obu pierścieniach występują obecnie w odpowiednich miejscach w łańcuchu.

Tak więc np. 5,5'-dwumetylo-1,1'-nadtleno-dwucykloheksylo-aminę o wzorze 11 w którym Me oznacza metyl zawierającą 12 atomów węgla tworzących pierścienie, które są podstawione w pozycji 5 grupami metylowymi można termicznie rozłożyć i otrzymać kwas dwumetylo-11-cyano-n-undecylowy, zawierający 12 atomów węgla w łańcuchu z których dwa podstawione są grupami metylowymi.

Peroksyamina może być wprowadzona do reakcji rozkładu termicznego, w postaci czystego związku wydzielonego z mieszaniny poreakcyjnej w procesie otrzymywania nadtlenoamin lub w postaci produktu bogatego w nadtleno-aminę który można łatwo wydzielić w reakcji otrzymywania nadtlenoamin i poddawania reakcji rozkładu termicznego bez wyodrębnienia ze środowiska reakcji.

Reakcję można prowadzić w fazie ciekłej ogrzewając produkty wyjściowe w formie stopionej lub rozpuszczonej w rozpuszczalniku lub w fazie gazowej, korzystnie w temperaturze 300—1000°C, np. w temperaturze 300—600°C. Jeśli pożądane jest otrzymywanie maksymalnej ilości pochodnej nitrylo-kwasowej, należy stosować temperaturę w granicach 400°C—600°C. Jeżeli reakcja ma być prowadzona w fazie gazowej, korzystne jest stosowanie zmniejszonego ciśnienia np. 0,1—300 mm Hg, korzystnie 10 mm do 300 mm Hg.

Reakcję w fazie gazowej można przeprowadzać różnymi sposobami np. przez wprowadzenie roztworu nadtlenoaminy do górnej części ogrzewanej kolumny, wypełnionej materiałem obojętnym np. szklanymi kulkami i odbieranie produktu zawierającego pożądane pochodne u dołu. Pożądane jest, aby nadtlenoaminy były ogrzewane do temperatury reakcji tak szybko, jak to jest możliwe. Można tego dokonać rozpylając roztwór nadtlenoaminy lub stopioną nadtlenoaminę w gazie ogrzanym do temperatur wyższych od pożądanej temperatury reakcji, przy czym gaz ochładza się do pożądanej temperatury reakcji przy odparowywaniu cieczy. Pirolizę można również przeprowadzać w atmosferze obojętnego gazu, np. azotu. Do rozpuszczenia nadtlenku można stosować każdy rozpuszczalnik obojętny w warunkach reakcji pirolizy np. etanol, pirydynę, betapikolinę, benzen, chloroform, roztwór etanolu, cykloheksanon, trójbutylo-aminę, glikol etylenowy. Pożądane stężenie nadtlenoaminy wynosi np. 10—100% wagowych, np. korzystnie 50—100% nadtlenku w stosunku do wagi rozpuszczalnika. Nadtlenek aminy można również wprowadzić w postaci pary bez rozpuszczalnika, np. w strumieniu obojętnego gazu.

Głównymi pochodnymi kwasów alkano-alfa, omega-dwukarboksylowych zawierających azot otrzymywanych w reakcji w fazie gazowej są imidy, nitrylokwasy i amido-kwasy; jeżeli 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę ogrzewa się w fazie gazowej w podwyższonej temperaturze, w zależności od warunków reakcji otrzymuje się dwukarbonimid (dekano-1,10-dwukarbonimid), nitrylokwasy (kwas 11-cyano-n-undecylowy) lub amid kwasowy (kwas 11-karbamylowy-n-undecylowy). Budowa strukturalna

otrzymywanych pochodnych zależy od rodzaju i położenia podstawników w pierścieniach związków o wzorze 1, a rodzaj otrzymywanej pochodnej zależy od warunków reakcji. I tak np. wysokie temperatury sprzyjają tworzeniu się nitrylokwasów. W danej temperaturze ilość nitrylokwasu zwiększa się przy wzroście ciśnienia, przy którym prowadzi się rozkład termiczny oraz przy spadku szybkości doprowadzania substratu do ogrzewanej kolumny lub przy wzroście stężenia nadtlenku w rozpuszczalniku, tzn. przy wydłużeniu czasu kontaktu. Reakcja w fazie gazowej prowadzi do otrzymywania maksymalnej wydajności pochodnych kwasów alkano- α - ω -dwukarboksylowych.

Reakcja w fazie gazowej jest gwałtowna i czas jej trwania wynosi 0,1—2 sekund.

Pochodne kwasu alkano-alfa, omega-dwukarboksylowego można wydzielić z surowego produktu na drodze destylacji i rekrytalizacji z rozpuszczalnikami.

Pochodne kwasu alkano-dwukarboksylowego zawierające azot, otrzymywane w czasie rozkładu termicznego, takie jak kwasy omega-karbamyl-alkano-karboksylowe i kwasy omega-cyano-alkano-karboksylowe, można przeprowadzić przez uwodornienie samych kwasów lub ich soli metali alkalicznych w obecności katalizatora uwodorniania w kwasy omega-amino-alkano-karboksylowe, które są stosowane przy otrzymywaniu poliamidów.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, w których wartości ciśnienia podano w mm słupa rtęci, a temperatury w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Nadtlenek (5 g) o wzorze 11 w którym Me oznacza grupę metylową rozpuszczono w etanolu (15 cm³), i otrzymany roztwór przepuszczono przez kolumnę (1,5 cm średnicy wewnętrznej) wypełnioną na 20,3 cm długości szklanymi kulkami i ogrzaną do temperatury 400°C: pirolizę prowadzono pod ciśnieniem 150 mm Hg w powolnym strumieniu azotu. Roztwór nadtlenku wprowadzano w ciągu 1/2 godziny. Produkt poddano destylacji, otrzymując 3-metylo-cykloheksanon (0,4 g), frakcję metylo-kaprolaktamu (1,2 g) oraz frakcję (2,6 g) o temperaturze wrzenia 190—250°/14 mm, wykazującą w podczerwieni i w widmie jądrowego rezonansu magnetycznego zawartość kwasu dwumetylo-11-cyano-n-undecylowego stanowiącego mieszaninę izomerów z grupą metylową podstawioną w różnych pozycjach, laktamu i amidokwasu, cyjanokwasy ekstrahowano zasadą; temperatura wrzenia produktu 230—240°/14 mm a równoważnik kwasowy 238.

Przykład II. 4,4'-dwumetylo-1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (5 g) rozpuszczono w etanolu (60 cm³) a otrzymany roztwór przepuszczono przez ogrzewaną kolumnę, jak w przykładzie I, stosując temperaturę 400°C ciśnienie 150 mm Hg czas przepuszczania przez kolumnę 45 minut. Ponieważ część nadtlenku nie weszła w reakcję, produkt po odparowaniu etanolu rozpuszczono ponownie w benzenie (20 cm³) i roztwór przepuszczono przez kolumnę w ciągu 1 godziny. Po destylacji otrzymano 4-metylo-cykloheksanon (0,6 g), frakcję 4-metylo-kaprolaktamu (0,8 g) i frakcję (1,8 g) o temperaturze wrzenia 180—240°/14 mm, stanowiącą

kwasy dwumetylo-11-cyano-n-undecylowy, (mieszaninę izomerów z grupą metylową podstawioną w różnych pozycjach), amidy i związki nienasycone.

Przykład III. 3,3,3',3',5,5'-sześciometylo-1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (10 g) rozpuszczono w etanolu (15 cm³) i roztwór przepuszczono przez ogrzewaną kolumnę, jak w przykładzie I, temperatura: 500°C, ciśnienie: 150 mm Hg, czas ³/₄ godziny. W wyniku destylacji produktu reakcji otrzymano: dwuwodoroizoforon (1,7 g), frakcję trójmetylokaprolaktamu (2,4 g), frakcję (1,6 g) o temperaturze wrzenia 180—220°/15 mm, frakcję (2,0 g) o temperaturze wrzenia 240—246°/15 mm zawierającą cyjanokwas.

Przykład IV. 1,1'-nadtleno-dwucyklopentyloaminę (10 g) z cyklopentanonu, nadtlenuk wodoru i amoniak rozpuszczono w etanolu (10 cm³) i roztwór przepuszczono przez ogrzewaną kolumnę jak w przykładzie I (temperatura: 500°C, ciśnienie: 150 mm Hg, czas ³/₄ godziny). W wyniku destylacji produktu otrzymano cyklopentanon (0,1 g), kwas walerianowy (0,3 g), frakcję kwasu omega-cyjanon-nonylowego (7,8 g) i pozostałość (0,5 g). Cyjanokwas po przekrystalizowaniu posiada temperaturę topnienia 50—52°C.

Przykład V. 1,1'-nadtleno-dwucykloheksyloaminę (32 g), rozpuszczoną w mieszaninie etanolu (100 cm³) i pirydyny (4 cm³) wprowadzano kroplami w ciągu 3 godzin do szklanej rury długości 35,6 cm wypełnionej do połowy szklanymi kulkami i ogrzewanej w piecu do temperatury 500°C (w punkcie środkowym). Ciśnienie wewnątrz układu reakcyjnego wynosiło 150 mm. Piroliza zachodziła w powolnym strumieniu azotu. Produkt skroplono, rozpuszczalnik usunięto, a pozostałość przedestylowano, otrzymując frakcję (2,8 g) stanowiącą cykloheksanon, z niewielką zawartością pirydyny; frakcję (5,6 g) stanowiącą głównie kaprolaktam; frakcję (20,0 g) w stanie stałym stanowiącą głównie kwas 11-cyano-undecylowy (92,2% — określone przez miareczkowanie) oraz pozostałość (0,9 g).

Przykład VI. 1,1'-nadtleno-dwucykloheksyloaminę (16 g) rozpuszczoną w beta-pikolinie (25 g) wprowadzano do reaktora, jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, stosując temperaturę 500°C i ciśnienie 150 mm Hg czas — 115 minut. W wyniku destylacji otrzymano cykloheksanon, frakcję kaprolaktamu (3,1 g), frakcję (9,1 g) stanowiącą głównie kwas 11-cyano-n-undecylowy (88,5% określona przez miareczkowanie) i pozostałość (0,7 g).

Przykład VII. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g), rozpuszczoną w etanolu (40 cm³) i pirydynie (1 cm³), wprowadzano do reaktora, jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, stosując temperaturę 590°C i ciśnienie 15 mm, czas — 60 minut. W wyniku destylacji otrzymano frakcję (1,2 g) zawierającą 50% kaprolaktamu wraz z nadtlenukiem, który nie wszedł w reakcję oraz frakcję (5,0 g) zawierającą 87% kwasu 11-cyano-n-undecylowego wraz z kaprolaktamem i dekan-1,10-dwukarbonimidem oraz pozostałość (0,4 g).

Przykład VIII. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g), rozpuszczoną w etanolu (40 cm³) i pirydynie (1 cm³), wprowadzano do reaktora jak w

przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, stosując temperaturę 500°C i ciśnienie 150 mm czas — 30 minut. W wyniku destylacji otrzymano frakcję kaprolaktamu (0,8 g), frakcję (5,7 g), zawierającą kwas 11-cyano-n-undecylowy (82% — określono przez miareczkowanie), i kaprolaktam oraz pozostałość (0,3 g).

Przykład IX. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g) rozpuszczoną w etanolu (10 cm³) i pirydynie (1 cm³) wprowadzano w temperaturze 500°C i pod ciśnieniem 150 mm w ciągu 60 minut do reaktora, jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu. W wyniku destylacji otrzymano frakcję kaprolaktamu (0,9 g), frakcję (5,4 g) zawierającą kwas 11-cyano-n-undecylowy (86% przez miareczkowanie), oraz pozostałość (0,3 g).

Przykład X. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g), rozpuszczoną w etanolu (40 cm³) i pirydynie (1 cm³), wprowadzano do reaktora jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, w temperaturze 400°C i pod ciśnieniem 150 mm w ciągu 30 min. W wyniku destylacji otrzymano frakcję kaprolaktamu (0,8 g), frakcję (5,5 g) zawierającą kwas 11-cyano-n-undecylowy (40% — określono przez miareczkowanie) i dekan-1,10-dwukarbonimid, oraz pozostałość (0,4 g).

Przykład XI. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (10 g), rozpuszczoną w chloroformie (20 cm³), wprowadzano do reaktora jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, w temperaturze 440°C i pod ciśnieniem 15 mm w ciągu 35 minut. Z produktu rozpuszczalnik odparowano, pozostałość potraktowano eterem naftowym, roztwór ochłodzono i odsączono imid (5,6 g). Przesącz odparowano, a resztę poddano destylacji, otrzymując cykloheksanon (0,7 g), frakcję kaprolaktamu (0,9 g) i frakcję zawierającą głównie kwas 11-cyano-n-undecylowy z pewną ilością kwasu 11-karbamyl-10-undecylowego.

Przykład XII. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g), rozpuszczoną w pirydynie (20 cm³) i wodzie (10 cm³), wprowadzano do reaktora jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, przy temperaturze 510°C i ciśnieniu 15 mm w ciągu 45 minut. Produkt rozpuszczono w chloroformie i osuszono za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu. Rozpuszczalnik odparowano, a resztę zmieszano z eterem naftowym i ochłodzono, otrzymując kwas 11-cyano undecylowy (4,2 g). Przesącz poddano destylacji, otrzymując frakcję (0,8 g) zawierającą głównie kaprolaktam oraz frakcję (1,0 g) zawierającą głównie cyjanokwas (kwas 11-cyano-n-undecylowy).

Przykład XIII. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g) rozpuszczoną w cykloheksanonie (20 g), wprowadzano do reaktora jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, w temperaturze 440°C i pod ciśnieniem 15 mm w ciągu 40 min. Cykloheksanon usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość potraktowano eterem naftowym i ochłodzono, otrzymując nieznacznie zanieczyszczony dekan-1,10-dwukarbonimid (2,6 g). Destylacja przesączu dała frakcję kaprolaktamu (0,6 g) i frakcję (3,2 g) zawierającą dekan-1,10-

-dwukarbonimid, kwas cyjano-n-undecylowy i kwas karbamilo-n-undecylowy.

Przykład XIV. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g), rozpuszczoną w mieszaninie glikolu etylenowego (20 g) i etanolu (8 cm³), wprowadzono do reaktora jak w przykładzie V, przez który przepuszczano strumień azotu, w temperaturze 440°C i pod ciśnieniem 15 mm w ciągu 40 minut. Produkt rozcieńczono chloroformem, przemyto wodą w celu usunięcia glikolu i etanolu, roztwór chloroformowy odparowano i do pozostałości dodano benzyny. Na skutek ochłodzenia wydzielił się imid (4,0 g); przesącz poddano destylacji otrzymując cykloheksanon (0,7 g), frakcję kaprolaktamu (0,5 g) i frakcję (2,3 g) zawierającą dekan-1,10-dwukarbonimid, kwas 11-cyjano-n-undecylowy i kwas 11-karbamilo-n-undecylowy.

Przykład XV. 1,1'-nadtleno-dwucykloheksyloaminę (16 g), rozpuszczoną w etanolu (8 g), wtłoczono w ciągu 9 minut do U-rurki ze stali nierdzewnej (43,2 cm długości 0,95 cm średnicy wewnętrznej), przez którą przepuszczano strumień uprzednio ogrzanego azotu (4,5 l/godzinę). W normalnych warunkach temperatury i ciśnienia. Zarówno reaktor, jak i urządzenie do wstępnego ogrzewania były zanurzone w kąpieli solnej o temperaturze 500°C, a ciśnienie wewnątrz układu reakcyjnego wynosiło 150 mm. Produkt skroplono, a rozpuszczalnik usunięto, otrzymując 13,6 g pozostałości, która wykazała zawartość 8,8 g kwasu 11-cyjano-n-undecylowego (przez miareczkowanie i analizę w podczerwieni) i 1,7 kaprolaktamu (przez chromatografię gaz-ciecz).

Przykład XVI. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (14,8 g) przedestylowano w atmosferze azotu przez pusty reaktor szklany o długości 53,3 cm ogrzany w piecu do temperatury 500°C. Ciśnienie wewnątrz układu wynosiło 0,1 mm. Otrzymano (14,7 g) o zawartości 8,6 g kwasu 11-cyjano-n-undecylowego, 1,7 kaprolaktamu i 1,9 g cykloheksanonu.

Przykład XVII. Powtórzono proces jak w przykładzie XV używając, zamiast stałej 1,1'-peroksydwucykloheksyloaminy, 16 g oleju wydzielonego z wodnej warstwy podczas reakcji między wodnym roztworem nadtlenku wodoru, cykloheksanonem i amoniakiem, trwającej 2 godziny, 16 g oleju zawierało 14,2 g 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminy. Usunięto rozpuszczalnik (etanolu) i otrzymano 13,6 g produktu, który zawierał kwas 11-cyjano-n-undecylowy (7,8 g), kaprolaktam (1,8 g) i cykloheksanon (2,5 g).

Przykład XVIII. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g) w pirydynie (50 g) zawierającej Triton B (wodorotlenek benzylo-trójmetylo-amonowy) (0,1 cm³ 40%-owego roztworu wodnego) podgrzewano pod chłodnicą zwrotną pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 12,5 godziny. W wyniku destylacji mieszaniny, która zawierała jeszcze 20% niezmiennego nadtlenku, otrzymano oprócz pirydyny i cykloheksanonu — frakcję (2 g) o temperaturze wrzenia 125—155°/15 mm, zawierającą 40% kaprolaktamu razem z nadtlenkiem, oraz frakcję (2,6 g)

o temperaturze wrzenia 155—270° pod ciśnieniem 15 mm, zawierającą amidokwas C₁₂ (kwas 11-karbamilo-n-undecylowy).

Przykład XIX. 1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę (8 g) w betapikolinie (10 g) dodano w ciągu 1 i 1/4 godziny do wrzącej betapikoliny (10 g) (temperatura łaźni 175—180°). Ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną pod ciśnieniem atmosferycznym przeprowadzono przez dalsze 1 i 1/4 godziny w celu rozłożenia pozostałości nadtlenku. Destylacja dała oprócz beta-pikoliny i cykloheksanonu frakcję (1,6 g), złożone głównie z kaprolaktamu, oraz frakcję (2,2 g) o temperaturze wrzenia 250—260° przy ciśnieniu 15 mm Hg z której wyizolowano dwuamid (11-karbamilo-n-undecylamid) o temperaturze topnienia 187—190,5° oraz amidokwas C₁₂ (kwas 11-karbamilo-n-undecylowy) o temperaturze topnienia 132—134°.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania imidowych, amidowych i cyjanowych pochodnych kwasów alkan-alfa, **omegadwukarboksylowych**, zawierających azot związany z atomem węgla omega, **znamienny tym**, że związki o wzorze 1, w którym X i X' oznaczają identyczne lub różne dwuwartościowe rodniki alifatyczne, zawierające 4—11 atomów węgla ewentualnie podstawionych wodorem lub niskim alkilem zawierającym 1—10 korzystnie 1—5 atomów węgla poddaje się reakcji rozkładu termicznego.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 1 stosuje się 1,1'-nadtlenodwucyklopentylo-aminę o wzorze 5.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 1 stosuje się 1,1'-nadtlenodwucykloheksylo-aminę o wzorze 7.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 1 stosuje się 4,4'-dwumetylo-1,1'-nadtlenodwucykloheksyloaminę w wzorze 6 w którym Me oznacza metyl.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze 1 stosuje się 3,3,3',3',5,5'-sześciometylo-1,1'-nadtlenodwucykloheksylo-aminę o wzorze 8, w którym Me oznacza metyl.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 300—1000°C.

7. Sposób według zastrz. 1—6 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 300—600°C.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie gazowej.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy ciśnieniach rzędu 0,1—30 mm Hg.

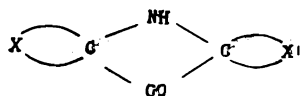
10. Sposób według zastrz. 8 **znamienny tym**, że związek o wzorze 1 wprowadza się do reakcji w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik związku o wzorze 1 stosuje się metanol, etanol, cykloheksanon, pirydynę, zasadę pirydynową, chloroform, benzen, glikol etylenowy lub roztwór etanolu.

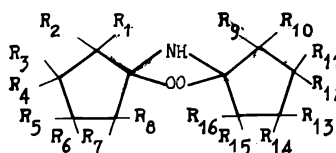
12. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że roztwór związku o wzorze 1 wprowadza się do reakcji w strumieniu obojętnego gazu.

13. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że roztwór związku o wzorze 1 rozpyla się w fazie ciekłej w gorącym gazie obojętnym.

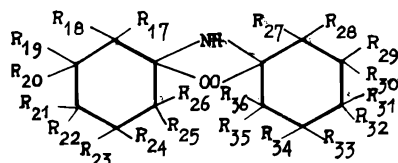
14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że w przypadku otrzymywania głównie kwasu 11-cyjano-n-undecylowego 1,1'-peroksy-dwucykloheksyloaminę ogrzewa się w fazie gazowej w temperaturze 300—600°C.



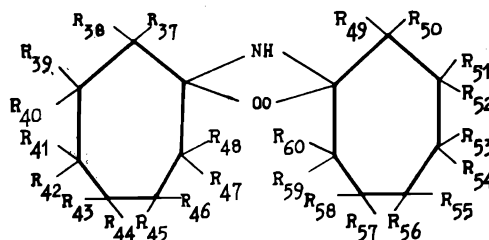
Wzór 1



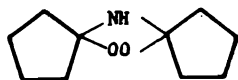
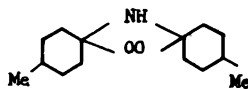
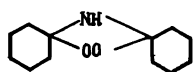
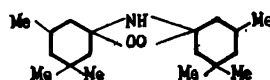
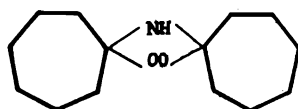
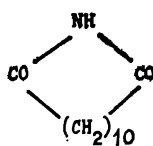
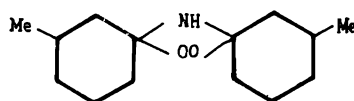
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4

**Wzór 5****Wzór 6****Wzór 7****Wzór 8****Wzór 9****Wzór 10****Wzór 11**