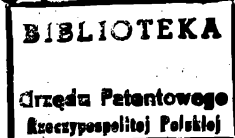


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

C07c 131/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34991

Kl. 12 o, 25

Svit, národní podnik

(Gottwaldov, Czechosłowacja)

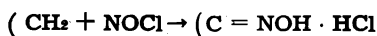
Sposób wytwarzania alicyklicznych oksymów

Udzielono z mocą od dnia 18 sierpnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 25 sierpnia 1948 r. (Czechosłowacja)

Cykliczne oksymy, np. ważny technicznie oksym cykloheksanonu, wytwarzano dotychczas w skali technicznej z odpowiednich cyklicznych ketonów, które są stosunkowo drogie, tak jak drogi jest również siarczan hydroksylaminy lub roztwory sulfonianu hydroksylaminy, którymi działano na ketony.

Stwierdzono, że cykliczne oksymy można otrzymywać przy użyciu tańszych materiałów wyjściowych, a mianowicie cykloparafin i chloru nitrozyłu, jeżeli materiały te poddaje się reakcji pod działaniem światła aktywnego, np. światła słonecznego, albo światła sztucznego z odpowiedniego źródła. Reakcja przebiega według następującego schematu:



Tworzący się chlorowodorek oksymu należy możliwie szybko odprowadzać z przestrzeni reakcyjnej, aby uniknąć dalszych niepożądanych reakcji, w wyniku których tworzą się produkty

chlorowane. Mechanizm reakcji jest prawdopodobnie następujący:

Najpierw z odszczepieniem chlorowodoru powstaje nietrwała nitrozocykloparafina, która następnie wskutek przegrupowania przechodzi w oksym lub jego chlorowodorek. Przejściowe niebieskie zabarwienie mieszaniny reakcyjnej zdaje się świadczyć o takim przebiegu reakcji.

Reakcję najkorzystniej jest przeprowadzać w sposób ciągły, przy nieprzerywanym usuwaniu powstającego chlorowodoru oksymu, w celu zmniejszenia zawartości chlorowanych produktów ubocznych. Aparaturę można stosować różną.

Można na przykład do górnej części zamianego naczynia, chłodzonego od wewnątrz i naświetlanego z zewnątrz, doprowadzać w sposób ciągły zużywający się chlorek nitrozyłu, a tworzący się chlorowodorek oksymu zbierać na dnie naczynia i odprowadzać go, przy czym światło, np. światło słoneczne, korzystnie jest skupiać na

mieszanie reakcyjnej za pomocą wklęsłego (parabolicznego) zwierciadła. Można również stosować podobną aparaturę, w której zastosowane jest źródło światła sztucznego, umieszczone wewnątrz aparatury, i która chłodzona jest od zewnątrz. W każdym razie jest rzeczą wskazaną stosowanie do chłodzenia wody zabarwionej odpowiednimi barwnikami stanowiącymi filtry, które z przenikającego światła aktywnego, zwłaszcza zaś ze skupionego światła słonecznego, pochłaniają nie pożądane części widma.

Można także stosować aparaturę, w której mieszanina reakcyjna obiega pomiędzy silnie naświetlaną przestrzenią reakcyjną oraz miejscem, w którym chlorowodorek oksymu jest usuwany w dowolny sposób. Do pozostałej mieszaniny, zawierającej obok niezmienionej cykloparafiny pochodne chlorowane, doprowadza się nową porcję chlorku nitrozyłu i prowadzi mieszaninę w obiegu kołowym ponownie do naświetlanej przestrzeni reakcyjnej. Oksym można oddzielać przez osadzanie, odwirowywanie, ekstrakowanie, sączenie poprzez materiały absorbujące, odparowywanie, wymrażanie i tym podobnymi sposobami. Po upływie pewnego czasu odprowadza się mieszaninę pozostałą po oddzieleniu oksymu i równocześnie wprowadza się świeżą cykloparafinę, a to w celu uniknięcia zbyt dużego nagromadzenia się chlorowanych produktów ubocznych. W niektórych jednak przypadkach obecność większej ilości tych produktów może być korzystna.

Jest również rzeczą wskazaną pracować w niskich temperaturach, najkorzystniej poniżej 30°C , w których powstaje stosunkowo czysty chlorowodorek oksymu z dobrą wydajnością.

Przykład. Mieszaninę 168 g cykloheksanu (temperatura wrzenia $79-81^{\circ}\text{C}$) i 10 g chlorku nitrozyłu poddaje się bezpośrednio naświetlaniu światłem słonecznym. Początkowo czerwono-brunatne zabarwienie przechodzi w brunatno-zielone (khaki), następnie w ciemnozielone, jasnoniebieskie, jasnozielone a w końcu w jasno-żółte. Już przy osiągnięciu zabarwienia khaki mieszanina staje się mętna, wskutek wydzielenia się drobnych kropelek chlorowodoru oksymu cykloheksanonu, które jako cięższe opadają na dno. Ilość wydzielonego oleju wzrasta jeszcze w ciągu 2 godzin po odbarwieniu się mieszaniny, najszybciej po osiągnięciu zabarwienia ciemnozielonego. Ostatecznie mieszanina staje

się zupełnie klarowna. Górną warstwę cykloheksanową odlewa się a dolną warstwę oleistą suszy się pod próżnią, przy czym otrzymuje się krystaliczny chlorowodorek oksymu w ilości 8 gramów. Poza tym powstaje 4,7 g frakcji chlorocykloheksanowej o temperaturze wrzenia 52°C pod ciśnieniem 12 mm słupa rtęci. Przez zubożenie chlorowodoru oksymu, destylację z parą wodną, wysolenie, wyekstrahowanie eterem i odparowanie eteru można otrzymać czysty oksym.

Zakres wynalazku nie ogranicza się oczywiście do podanego przykładu i opisanej aparatury. Można je w różny sposób zmieniać. Można np. zamiast czystych alicyklicznych węglowodorów stosować szersze frakcje cykloparafinowe z ropy kaukaskiej lub tym podobne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alicyklicznych oksymów, znamienny tym, że alicykliczne węglowodory lub ich mieszaniny poddaje się reakcji z chlorkiem nitrozyłu, przy współdziałaniu światła.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w niskich temperaturach, korzystnie w temperaturach poniżej 30°C .
3. Sposób według zastr. 1, 2, znamienny tym, że z mieszaniny reakcyjnej usuwa się możliwie szybko powstający chlorowodorek oksymu.
4. Sposób według zastr. 1—3, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w sposób ciągły prowadząc roztwór chlorku nitrozyłu w alicyklicznym węglowodorze lub w mieszaninie alicyklicznych węglowodorów w obiegu kołowym przez silnie naświetlaną i chłodzoną przestrzeń reakcyjną, następnie przez urządzenie do oddzielania wytworzonego oksymu lub chlorowodoru oksymu i z powrotem do miejsca zasilania chlorkiem nitrozyłu i do przestrzeni reakcyjnej.
5. Sposób według zastr. 1—4, znamienny tym, że w celu oddzielenia nadmiaru produktów ubocznych odciąga się w sposób ciągły lub okresowy pewną część mieszaniny poza przestrzeń reakcyjną i na jej miejsce wprowadza się świeży alicykliczny węglowodor lub mieszaninę takich węglowodorów.

Svit, národní podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych