

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115739

Int. Cl.	C 07 d 41/00	Kl.	12 p-5
	C 07 d 29/22		12 p-1
	C 07 d 27/08		12 p-2

Patentsøknad nr. 154 328 Inngitt 8. august 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 25. nov. 1968

Prioritet begjært fra: 9/8-63, Italia nr. 16 876/63

Societa Edison S.p.A., Foro Bonaparte 31, Milano, Italia.

Oppfinnere: Giuseppe Ribaldone, via Monte Nero n. 15, Gallarate,
Franco Smai, via Bollate n. 20/3, Milano og
Giampiero Borsotti, via Negrotto n. 29, Milano, Italia.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av ω -lactamer.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av ω -lactamer, hvorved det som utgangsmaterialer anvendes cykloalkanmonokarboksyliksyrer.

Det er kjent at ω -lactamer kan fremstilles ved å la en cykloalkanmonokarboksylsyre, som f. eks. cykloheksanmonokarboksylsyre, cyklooktanmonokarboksylsyre, cyklododecanmonokarboksylsyre osv. reagere med et nitroseringsmiddel, især med nitrosylhydrogensulfat, nitrosylklorid eller N_2O_3 (nitrogentrioksyd), som er de lettest tilgjengelige og de mest anvendte nitroseringsmidler ved tilstedeværelse av svovelsyre og oleum.

Det er også kjent at man kan fremstille kaprolactam ved å omsette cykloheksanmonokarboksylsyre med nitrosylhydrogensulfat ved tilstedeværelse av svovelsyreanhydrid og nitroalkaner.

Ved alle disse kjente fremgangsmåter er

tilstedeværelsen av svovelsyreanhydrid, enten fritt eller oppløst i svovelsyre eller i form av svovelsyre, nødvendig i den forstand at de kjente nitroseringsmidler uten dette er inaktive eller ustabile under reaksjonsbetingelsene.

Den nødvendighet ved de kjente fremgangsmåter av å måtte arbeide i tilstedeværelse av svovelsyre eller oleum medfører et betydelig antall ulemper på grunn av det store forbruk av svovelsyre eller oleum, et likeså stort forbruk av alkali eller ammoniakk, som er nødvendig til den følgende nøytralisering, og vanskeligheter ved den derpå følgende ekstraksjon av lactamet på grunn av det betydelige volum av reaksjonsblandingen.

Ved de kjente fremgangsmåter er mengden av alkali- eller ammoniumsulfat, som dannes som biprodukt, meget høy i forhold til mengden av det dannede lactam, og med henblikk på

god økonomi må alkali- eller ammoniumsulfatet gjenvinnes fra moderlutvæskene.

En annen ulempe ved de kjente fremgangsmåter ligger i den sterke eksoterme karakter av nitroseringsreaksjonen, hvorved det blir nødvendig å spre den sterke reaksjonsvarme for å overholde den ønskede reaksjonstemperatur.

En ytterligere ulempe ved de kjente fremgangsmåter er at utbyttene av ω -lactamet er temmelig lav, spesielt ved de kjente fremgangsmåter som arbeider i nærvær av fritt svovelsyreanhydrid, delvis på grunn av dannelsen av svovelholdige biprodukter.

Formålet med oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av ω -lactamer med høyt utbytte som ikke frembyr vanskeligheter ved opprettholdelsen av reaksjonstemperaturen, og som ikke krever tilstedeværelse av enten svovelsyre eller oleum.

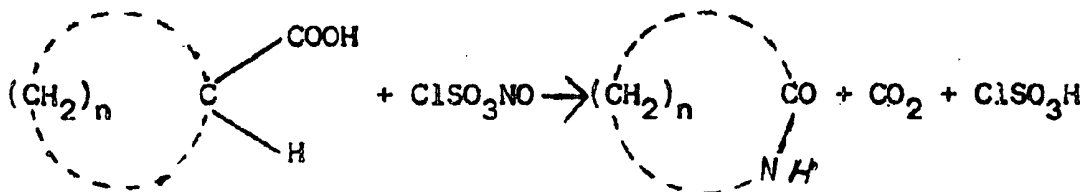
Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utviser reaksjonen et meget regulært forløp og er moderat eksoterm i sammenligning med de kjente fremgangsmåter, det viser seg at den også lar seg gjennomføre ved lave temperaturer,

skjønt reaksjonshastighetene i så tilfelle er moderate; det er dog tilstrekkelig gradvis å heve temperaturen for å oppnå en gradvis, regelmessig stigning av reaksjonshastigheten. En av de vesentlige fordeler ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at den gjennomføres i fravær av svovelsyre eller oleum, av hvilken grunn den mengde alkali- eller ammoniumsulfat, som dannes som biprodukt i sammenlikning med den oppnådde mengde lactam er betydelig lavere enn den mengde som fremkommer i forbindelse med de kjente fremgangsmåter.

Ifølge oppfinnelsen fremstilles ω -lactam ved reaksjonen mellom en cykloalkanmonokarboksylsyre, eller en oppløsning av denne i et indifferent oppløsningsmiddel og nitrosylklorosulfonat.

Nitrosylklorosulfonat fremstilles lett ved å la svovelsyreanhydrid og nitrosylklorid reagere i karbontetraklorid i i det vesentlige ekvimolekylære forhold.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan skjematisk anskueliggjøres ved følgende reaksjonsskjema:



hvor n er et helt tall fra 3—11.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes overfor cykloalifatiske monokarboksylsyrer. Eksempler på slike syrer er cyklopentanmonokarboksylsyre, cykloheksanmonokarboksylsyre, cykloheptanmonokarboksylsyre, cyklooktanmonokarboksylsyre, cykloundecanmonokarboksylsyre og cyclododecanmonokarboksylsyre.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres med molare forhold mellom cykloalkanmonokarboksylsyren og nitrosylklorosulfonat som varierer innenfor et meget bredt intervall. Den kan gjennomføres med molare forhold som ligger mellom 0,5 og 2; det arbeides fortrinnsvis med molare forhold i nærheten av 1.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen arbeides det fortrinnsvis med en temperatur omkring 50°C, men andre temperaturer mellom 30°C og 150°C kan også anvendes.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan også gjennomføres i fravær av oppløsningsmidler for cykloalkanmonokarboksylsyren, men i noen tilfelle, f. eks. når man arbeider med cykloalkanmonokarboksylsyrer som er faste ved den ovenfor angitte reaksjonstemperatur, foretrekkes det å anvende oppløsningsmidler.

Eksempler på passende indifferente oppløsningsmidler er de alifatiske og cykloalifatiske hydrokarboner som f. eks. pentan, heksan, cykloheksan osv., klorerte alifatiske hydrokarboner, som f. eks. karbontetraklorid, dikloreten osv., nitroalkaner som nitrometan, nitrocykloheksan osv.

I praksis utføres fremgangsmåten fortrinnsvis ved å tilsette fast nitrosylklorosulfonat til cykloalkanmonokarboksylsyren, eller til en oppløsning av denne i et indifferent oppløsningsmiddel under kraftig omrøring. Ved reaksjonens slutt avkjøles reaksjonsblandingen, fortrinnsvis ved tilsetning av isavkjølt vann, og de forskjellige komponenter isoleres derfra.

Et eksempel på adskillelse av de forskjellige komponenter er følgende: massen behandles med et oppløsningsmiddel, f. eks. eter; fra eter-ekstraktene gjenvinnes den ikke-reagerte cykloalkanmonokarboksylsyre ved hjelp av fordampning. Etter nøytralisering av den sure, vandige oppløsning med alkali, f. eks. 40 pst.ig natriumhydroksydoppløsning, ekstraheres ω -lactamet med et oppløsningsmiddel, f. eks. benzen, kloroform eller metylenklorid.

Etter fordampning av oppløsningsmidlet oppnås ω -lactamet som en remanens, som kan renses ved destillasjon eller krystallasjon.

Et annet eksempel på en praktisk fremgangsmåte går ut på å nøytralisere reaksjonsblandingen og ekstrahere ω -lactamet med et passende oppløsningsmiddel, hvorimot den resterende vandige oppløsning gjøres sur og ekstraheres med et oppløsningsmiddel med henblikk på gjenvinning av den cykloalkanmonokarboksylsyre som ikke har reagert.

De ω -lactamer som kan oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er f. eks. valerolactam, kaprolactam, kapryllactam, lauryllactam, og de kan anvendes som nyttige mellom-

produkter med henblikk på fremstilling av polyamider osv.

De følgende eksempler skal gi en illustrasjon av oppfinnelsen.

Eksempel 1.

I en trehalset beholder på 250 cm³ som er utstyrt med mekanisk rører, tilbakeløpskjøler og doseringsanordning for faste stoffer, innføres det 20 g (0,156 mol) heksahydrobenzoesyre. Mens temperaturen holdes på 55—60°C, innføres det deretter i løpet av 3 timer 25 g (0,172 mol) nitrosylklorsulfonat. Omrøring og oppvarming fortsettes i noen timer, inntil utviklingen av karbondioksydbobler er opphørt. Det konstateres ved hjelp av et papir som er impregnert med stivelse og jodid at det ikke finnes noen NO⁺-ioner.

Reaksjonsmassen avkjøles, behandles med kaldt vann, og ekstraheres med etyleter. Eter-ekstraktene tørkes over vannfritt natriumsulfat, hvorpå eteren fordampes; det oppnås 2,25 g oljeaktig remanens, som inneholdt 96,2 pst. heksahydrobenzoesyre (0,017 mol, bestemt ved titrering) slik at det var oppnådd en omdannelsesgrad av heksahydrobenzoesyre på 89,2 pst.

Den tilbakeblivende vandige oppløsning nøytraliseres med en 40 pst.^{ig} natriumhydroksyd-oppløsning, og pH-verdien innstilles derpå til 7—7,5 med en mettet vandig oppløsning av natriumhydrogenkarbonat. Det ekstraheres deretter gjentatte ganger med kloroform, og ekstraktene blandes sammen og tørkes over vannfritt natriumsulfat. Oppløsningsmidlet fordampes, hvorved det som remanens oppnås 12,3 g (0,109 mol) svakt gult kaprolactam med et smeltepunkt på 61—64°C.

Utbyttet av kaprolactam er 78,2 pst. i forhold til den reagerende heksahydrobenzoesyre.

Eksempel 2.

En oppløsning av 20 g (0,156 mol) heksahydrobenzoesyre i 10 cm³ karbontetraklorid innføres i den apparatur som ble beskrevet i eksempel 1. 27 g (0,186 mol) nitrosylklorsulfonat tilsettes gradvis ved 60°C.

Idet det arbeides på samme måte som i eksempel 1, oppnås det 3,2 g (0,025 mol) heksahydrobenzoesyre og 11,9 g (0,105 mol) kaprolactam, svarende til 80,1 pst.^{ig} utbytte i forhold til den reagerende heksahydrobenzoesyre.

Omdannelsesgraden av heksahydrobenzoesyre er 84,1 pst.

Eksempel 3.

I den apparatur som er beskrevet i eksempel 1, innføres det en oppløsning av 20 g (0,128 mol) cyklooktanmonokarboksylsyre i 10 cm³ cykloheksan. I løpet av 3,5 timer tilsettes det ved 58—60°C gradvis 22 g (0,151 mol) nitrosylklorsulfonat. Omrøringen og oppvarmingen til 58—60°C opprettholdes i ytterligere 3 timer. Reaksjonsblandingen, som ikke inneholder flere NO⁺-ioner, avkjøles, det tilsettes kaldt vann, nøytraliseres med en 40 pst.^{ig} natriumhydroksydoppløsning,

og det ekstraheres gjentatte ganger med kloroform.

Etter å ha tørket ekstraktene over vannfritt natriumsulfat, og fordampet oppløsningsmidlet, oppnås det en krystallinsk remanens av 1,7 g (0,083 mol) av kapryllactam, som har smeltepunkt 73—75°C, tilsvarende et utbytte på 78,6 pst. i forhold til den reagerende mengde cyklooktanmonokarboksylsyre.

Den tilbakeblivende vandige oppløsning gjøres sur med fortynnet svovelsyre og ekstraheres gjentatte ganger med kloroform.

De ekstrakter, som er tørket over vannfritt natriumsulfat og fordampet, gir 4 g remanens, som inneholder 3,5 g (0,0224 g) cyklooktanmonokarboksylsyre (bestemt ved titrering).

Omdannelsesgraden av cyklooktanmonokarboksylsyre er 82,5 pst.

Eksempel 4.

I den samme apparatur som beskrevet i eksempel 1, tilsettes det efter hvert til en oppløsning av 11,8 g (0,103 mol) cyklopentanmonokarboksylsyre i 10 ml karbontetraklorid ved 50—55°C og innenfor 3 timer, 17,7 g (0,122 mol) nitrosylklorsulfonat, hvorved omrøringen og oppvarmingen fortsettes inntil det ikke lenger konstateres noen tilstedeværelse av NO⁺-ioner.

Idet det arbeides på samme måte som beskrevet i eksempel 1, oppnås det 5,6 g brun, oljeaktig remanens, hvorfra det ved destillasjon oppnås 4,5 g (0,0454 mol) valerolactam, som har et kokepunkt på 108—109°C/2 mm Hg og et smeltepunkt på 38—40°C, og 4,2 g (0,0368 mol) cyklopentanmonokarboksylsyre.

Omdannelsesgraden av cyklopentanmonokarboksylsyre er 64 pst.

Utbyttet av valerolactam, beregnet i forhold til reagert cyklopentanmonokarboksylsyre, er 68,8 pst.

Eksempel 5.

I den samme apparatur som beskrevet i eksempel 1, tilsettes det efter hvert til en oppløsning av 2 g (0,099 mol) cyclododecanmonokarboksylsyre i 21 cm³ cykloheksan ved 57—60°C og innenfor ca. 3 timer 17 g (0,117 mol) nitrosylklorsulfonat, hvorved omrøringen og oppvarmingen fortsettes i noen timer. Reaksjonsmassen avkjøles, det tilsettes kaldt vann, nøytraliseres til en pH-verdi på 7—7,5, og det ekstraheres gjentatte ganger med kloroform.

Ekstraktene tørkes deretter over vannfritt natriumsulfat, og oppløsningsmidlet fordampes, hvorved det som en fast, hvit remanens oppnås 14,4 g (0,073 mol) lauryllactam med et smeltepunkt på 147—149°C.

Den resterende vandige oppløsning, som ble gjort sur med fortynnet svovelsyre, ekstraheres ved metylenklorid.

Etter at ekstraktene er tørket over vannfritt natriumsulfat og fordampet, fremkommer det 1,9 g (0,089 mol) cyclododecanmonokarboksylsyre som en hvit remanens.

Syreomdannelsesgraden er 90,9 pst., og utbyttet av lauryllactam, beregnet i forhold til den

reagerende cykloalkanmonokarboksytsyre, er 81,1 pst.

Patentkrav:

Fremgangsmåte for fremstilling av usubstituerte ω -lactamer med 4—12 karbonatomer i ringen, karakterisert ved at en cykloalkanmonokarboksytsyre med 4—12 karbonatomer i ringen omsettes med nitrosylklorosulfonat, eventuelt ved tilstedeværelse av indifferente oppløsningsmidler, som alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarboner, klorerte alifatiske hydro-

karboner eller nitroalkaner, i temperaturintervallet 30—150°C, fortrinnsvis i nærheten av 50°C og at det arbeides med molare forhold (cykloalkanmonokarboksytsyre/nitrosylklorosulfonat) som ligger mellom 0,5 og 2, fortrinnsvis i nærheten av 1.

Anførte publikasjoner:

Østerriksk patent nr. 228 185.
Comptes rendus hebdomadaires Acad. Sci. (Paris) 260, 6619-21 (1965).
Angewandte Chemie 68, 272 (1956).