



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

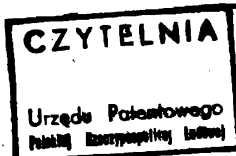
Zgłoszono: 14.09.76 (P. 192389)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1980

Int. Cl.²
C07C 121/00



Twórcy wynalazku: Hanna Piotrowska, Zygmunt Matacz

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania α -nitronitryli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania α -nitronitryli o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym R^1 i R^2 , każde oddzielnie, oznaczają grupy alkilowe o 1—6 atomach węgla, takie same lub różne, lub R^1 i R^2 razem z atomem węgla do którego są przyłączone tworzą pięcio-, sześć- lub siedmioczłonowy pierścień alifatyczny, pierścień dioksanowy-1,3 lub pierścień N-alkilopiperidynowy, natomiast A oznacza grupę cyjanową (CN).

Dotychczas α -nitronitryle wytwarzano zwykle przez reakcję związków azowych o wzorze $R^1R^2(CN)C=N=N-C(CN)R^1R^2$ z dwutlenkiem azotu lub w wyniku wymiany bromu na grupę nitrową w odpowiednim α -bromonitrylu. Sposoby te są uciążliwe ze względu na fakt, że wyjściowe związki azowe i α -bromonitryle wymagają wieloetapowej syntezy.

Wad powyższych pozbawiony jest sposób wytwarzania α -nitronitryli według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sól nitrozwiązku o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza atom wodoru, poddaje się reakcji z cyjankiem metalu alkalicznego i ze środkiem utleniającym takim, jak żelazicyjanek potasu lub nadsiarczan sodu, potasu lub amonu, w środowisku wodnym.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się

2

prostotą wykonania, a stosowane substraty są łatwo dostępne.

Przedmiot według wynalazku jest bliżej określony w przykładach wykonania.

5 Przykład I. W roztworze 4,4 g (0,11 mola) wodorotlenku sodu w 50 ml wody rozpuszcza się 8,9 (0,1 mola) 2-nitropropanu i 10 g (0,2 mola) cyjanku sodu. Dodaje się 50 ml eteru i w temperaturze 0—5°C wkrapla roztwór 66 g (0,2 mola) żelazicyjanku potasu w 200 ml wody. Całość miesza się w ciągu 0,5 godziny, oddziela warstwę organiczną, a warstwę wodną ekstrahuje 2 x 50 ml eteru. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się wodą i suszy nadsiarczanem magnezu. Eter oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość poddaje się destylacji próżniowej, uzyskując 2,4 g (21%) 2-cyjano-2-nitropropanu o temperaturze wrzenia 72—74°C/12 mm Hg, temperatura topnienia 35—35,5°C.

10 Analiza elementarna:
dla wzoru $C_4H_6O_2N_2$
obliczono: 42,1% C; 5,3% H; 24,6% N;
znaleziono: 42,4% C; 5,4% H; 24,4% N.

15 Przykład II. W roztworze 4,4 g (0,11 mola) wodorotlenku sodu rozpuszcza się 8,9 (0,1 mola) 2-nitropropanu i 10 g (0,2 mola) cyjanku sodu. Dodaje się 50 ml eteru i w temperaturze 0—5°C wkrapla roztwór 0,1 mola nadsiarczanu sodu. Całość przerabia się, jak w przykładzie I, otrzymując 2,6 g (23%) 2-cyjano-2-nitropropanu o tempe-

3
 raturze wrzenia 72—74°C/12 mm Hg i temperaturze topnienia 35—36°C.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, z 16,1 g (0,1 m) 2,2-dwuetylo-5-nitrodioksanu-1,3 i takich samych ilości pozostałych substratów otrzymano 7,5 g 2,2-dwuetylo-5,5-dwunitrodioksanu-1,3, co stanowi 45% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I, z 6,5 g (0,05 m) nitrocykloheksanu, 4,9 g (0,1 m) NaCN, 2,2 g (0,55 m) NaOH i 33,1 g (0,1 m) $K_3Fe(CN)_6$ otrzymano 5,2 g 1-cyjanonitrocykloheksanu, co stanowi 60% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie IV, z 9,3 g N-n-butylo-4-nitropiperidyń i pozostałych substratów, jak w przykładzie IV, otrzymano 4,75 g N-n-butylo-4,4-dwunitropiperidyń, co stanowi 45% wydajności teoretycznej.

4
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania α -nitronitryli o wzorze ogólnym, przedstawionym na rysunku, w którym R^1 i R^2 , każde oddzielnie, oznaczają grupy alkilowe o 1—6 atomach węgla, takie same lub różne, lub R^1 i R^2 razem z atomem węgla, do którego są przyłączone, tworzą pięcio- sześć- lub siedmioczłonowy pierścień alifatyczny, pierścień dioksanowy-1,3 lub pierścień N-alkilopiperidyńowy, natomiast A oznacza grupę cyjanową (CN), **znamienny tym**, że sól nitrozwiązku o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza atom wodoru, poddaje się reakcji z cyjankiem metalu alkalicznego i ze środkiem utleniającym takim, jak żelazicyjanek potasu lub nadsiarczan sodu, potasu lub amonu, w środowisku wodnym.

