

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.I.1966 (P 112 498)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.V.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

121/16

UKD

Twórca wynalazku: dr Mieczysław Mąkosza

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Technologii Chemicznej Organicznej II) Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania winylowych pochodnych acetonitrylu

1

Winyłowe pochodne związków organicznych stanowią cenną grupę monomerów i półproduktów. Najważniejszą metodą otrzymywania pochodnych winylowych jest kondensacja związków zawierających aktywny wodór z acetylenem lub jego pochodnymi według następującego schematu:



(R oznacza resztę związku organicznego, a Y — atom tlenu, azotu lub siarki). Reakcję prowadzi się przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu acetyleny w obecności zasadowych katalizatorów.

Winylowanie tym sposobem znane jest dla alkoholi, fenoli i kwasów ($Y = O$, O — winylowanie) przy czym otrzymuje się winylowe estry i estry; amin, amidów, imidów i laktamów ($Y = N$, N — winylowanie), przy czym otrzymuje się pochodne N-winyłowe; merkaptanów tiofenoli ($Y = S$, S — winylowanie), przy czym otrzymuje się tioetery winylowe. Bezpośrednie C-winylowanie ($Y = C$) jest znane dla niewielkiej ilości przypadków.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania winylowych pochodnych acetonitrylu o wzorze ogólnym 1 w którym Ar oznacza podstawnik aromatyczny lub heterocykliczny o charakterze aromatycznym, R oznacza rodnik alkilowy aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą eterową, estro-

2.

wą, cyjanową lub dwualkiloaminową a R' oznacza wodór, rodnik aryłowy lub alkilowy.

Według wynalazku pochodną acetonitrylu o wzorze 2, w którym Ar i R mają podane wyżej znaczenie kondensuje się z acetylenem ewentualnie podstawionym acetylenem o wzorze ogólnym $CH \equiv CR'$, w którym R' ma podane wyżej znaczenie wobec silnie alkalicznych katalizatorów takich, jak amidki, wodorki, wodorotlenki metali alkalicznych, metale alkaliczne lub związki metaloorganiczne.

Prowadzenie kondensacji wobec wodorotlenków metali alkalicznych wymaga stosowania katalizujących reakcję czwartorzędowych soli amoniowych w ilości poniżej 0,1 mola, korzystnie w ilości 0,01—0,03 mola na mol nitrylu.

Reakcję winylowania prowadzi się wprost lub też w rozpuszczalnikach organicznych nie zawierających wolnych grup hydroksylowych lub w ciekłym amoniaku. Szczególnie korzystne jest stosowanie rozpuszczalników typu dwupodstawionych amidów, sulfotlenków lub sulfonów. Proces prowadzi się w temperaturze 20—150° w zależności od znaczenia symboli R i R', użytych czynników kondensujących i rozpuszczalników. Otrzymane pochodne winylowe wydzielają się i oczyszczają drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem lub krystalizacji, w zależności od ich własności fizycznych. Związki te stanowią interesujące surowce w przemyśle farmaceutycznym.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek, nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. Przez 131 g (1 mol) 2-fenylpropionitrylu, 10 g sproszkowanego wodorotlenku sodu, 10 ml dwumetylosulfotlenku i 2 g chlorku czteroetyloamoniowego przepuszcza się przy energicznym mieszaniu strumień acetyleny, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 40—50°. Po zaabsorbowaniu odpowiedniej ilości (23—25 litrów) acetyleny mieszaninę przemywa się wodą, suszy i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 133 g 2-fenyl-2-winylopropionitrylu o temperaturze wrzenia 112°/8 mm. Wydajność 85%.

Analogicznie z 2-fenylbutyronitrylu otrzymuje się 2-fenyl-2-winylobutyronitryl (temperatura wrzenia 118°/12 mm), (wydajność 81%) z 2-fenylwaleronitrylu-2-fenyl-2-winyłowaleronitryl (temperatura wrzenia 125°/7 mm, wydajność 88%).

Przykład II. Przez energicznie mieszaną mieszaninę 108 g (0,5 mola) 2-fenyl-4-dwuetyloaminobutyronitrylu, 10 g sulfonu czterometylenowego i 5 g wodoru sodu przedmuchuje się w temperaturze 100—110° acetylen w ciągu 6 godzin. Następnie mieszaninę przemywa się wodą i produkt destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 98 g 2-fenyl-2-winylo-4-dwuetyloaminobutyronitrylu o temperaturze wrzenia 132°/0,4 mm. Wydajność 81%.

Przykład III. 103,5 g (0,5 mola) 2,3-dwufenylopropionitrylu rozpuszcza się w 400 ml bezwodnego benzenu, dodaje 5 g amidku sodu i w temperaturze wrzenia wkrapla się 51 g (0,5 mola) fenylacetyleny i ogrzewa do wrzenia w ciągu 5 godzin, następnie rozkłada się mieszaninę reakcyjną wodą, z warstwy organicznej odparowuje benzen, a pozostałość krystalizuje z metanolu. Otrzymuje się 148 g 2,3-dwufenyl-2-(2-fenylwinylo)-propionitrylu o temperaturze tężenia 147°. Wydajność 96%.

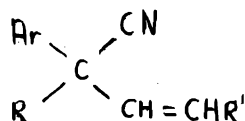
Przykład IV. Do zawiesiny 3 g amidku sodu w ciekłym amoniaku, dodaje się 43 g (0,25 mola) 2-fenylkapronitrylu i następnie 25,5 g (0,25

mola) fenylacetyleny. Po odparowaniu amoniaku i przemyciu, produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem i otrzymuje się 63 g 2-fenyl-2-(2-fenylwinylo)-kapronitrylu o temperaturze wrzenia 166°/0,4 mm. Wydajność 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania winylowych pochodnych acetonitrylu o wzorze ogólnym 1, w którym Ar oznacza podstawnik aromatyczny lub heterocykliczny o charakterze aromatycznym, R oznacza rodnik alkilowy, aralkilowy lub alkilowy podstawiony grupą eterową, estrową, cyjanową lub dwualkiloaminową, a R' oznacza atom wodoru lub rodnik arylowy lub alkilowy, **znamienny tym**, że nityl o wzorze ogólnym 2 w którym Ar i R mają wyżej podane znaczenia poddaje się kondensacji pod ciśnieniem atmosferycznym z acetylenem ewentualnie podstawionym o wzorze ogólnym $\text{CH} \equiv \text{CR}'$, w którym R' ma wyżej podane znaczenie, wobec silnie alkalicznych czynników kondensujących.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkaliczne czynniki kondensujące stosuje się amidki, wodoroki, wodorotlenki metali alkalicznych, same metale alkaliczne lub związki metaloorganiczne.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że w przypadku stosowania jako czynnika kondensującego wodorotlenków metali alkalicznych kondensację prowadzi się wobec katalizatorów w postaci czwartorzędowych związków amoniowych, w ilości poniżej 0,1 mola, najkorzystniej 0,01—0,03 mola na mol nitylu.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się wprost lub w obecności rozpuszczalników bezhydroksylowych, a szczególnie w obecności dwupodstawionych amidów, sulfonów lub sulfotlenków, albo też w ciekłym amoniaku.

Wzór 1



Wzór 2

