

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115 568

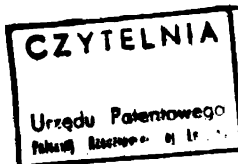
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.12.79 (P. 220600)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Int. Cl.³

C07C 121/75

Twórcy wynalazku: Wacław Zamłyński, Mikołaj Jawdosiuk

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania p-cyjanofenolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania p-cyjanofenolu z aldehydu p-hydroksybenzoesowego. p-Cyjanofenol jest stosowany jako związek wyjściowy w syntezie rozległej grupy związków ciekłokrystalicznych będących estrami p-cyjanofenyłowymi podstawionych kwasów benzoesowych, zwłaszcza p-alkilo- lub p-alkoksybenzoesowych. Estry te są nematycznymi substancjami ciekłokrystalicznymi stosowanymi w urządzeniach elektrooptycznych, zwłaszcza we wskaźnikach cyfrowych zegarków i kalkulatorów elektronicznych.

Znany jest sposób wytwarzania p-cyjanofenolu z aldehydu p-hydroksybenzoesowego, który poddaje się reakcji z hydroksyloaminą, ewentualnie w postaci chlorowodorku, w obecności zasady. Produktem takiej reakcji jest oksym, który następnie poddaje się odwodnieniu za pomocą środków odwadniających. Tradycyjnym środkiem stosowanym do odwadniania oksymów do nitryli jest bezwodnik octowy.

W przypadku stosowania jako substratu aldehydu hydroksybenzoesowego istnieje możliwość estryfikacji, która pociąga za sobą konieczność dodatkowej hydrolizy wytworzonego estru. Sposób taki jest procesem wieloetapowym.

Można stosować także inne środki odwadniające, np. kwas p-toluenosulfonowy, dwucykloheksylokarbodiimid. Zawsze jednak należy wydzielić przejściowy oksym i zastosować środek odwadniający.

Nieoczekiwanie okazało się, że jeżeli znaną reakcję aldehydu p-hydroksybenzoesowego z chlorowodorkiem hydroksyloaminy prowadzi się w obecności kwasu mineralnego, jako produkt uzyskuje się p-cyjanofenol, a nie oksym, jak to ma miejsce w znanych sposobach.

Sposób według wynalazku polega na reakcji aldehydu p-hydroksybenzoesowego z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w środowisku alkoholu alifatycznego w obecności 0,5–10% molowych kwasu mineralnego.

Sposób według wynalazku pozwala zatem na wytworzenie p-cyjanofenolu bez kłopotliwego wydzielania oksymu i dodatkowego jego odwadniania, co jak wyżej wykazano, jest istotnym utrudnieniem znanych sposobów.

Na podkreślenie zasługuje również fakt, że reakcja prowadzona w identycznych warunkach między hydroksyloaminą i aldehydami z innymi podstawnikami niż grupa hydroksylowa, nie daje w efekcie podstawionych benzonitryli lecz oksymy odpowiednich aldehydów. Potwierdza to nieoczekiwany efekt sposobu według wynalazku.

Wydajność czystego produktu wytworzonego sposobem według wynalazku wynosi 80% przy użyciu technicznego aldehydu. Po wstępnym oczyszczeniu aldehydu p-hydroksybenzoesowego od barwnych produktów utlenienia straty w procesie oczyszczania p-cyjanofenolu są niższe i wydajność może osiągnąć 90%. Jako kwas mineralny korzystnie stosuje się kwas solny.

Sposób według wynalazku jest zilustrowany następującym przykładem.

P r z y k ł a d. W kolbie kulistej o pojemności 1 litra umieszczono 50,3 g (0,05 mola) aldehydu p-hydroksybenzoesowego, 35 g (0,05 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy oraz 300 ml 96% alkoholu etylowego. Do roztworu dodano 3 krople stężonego kwasu solnego i całość ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 godzin.

Po ochłodzeniu roztwór zatężono, przy czym powstał krzepnący olej. Olej ten oczyszczono przez krystalizację z wrzącej wody z dodatkiem węgla aktywnego. Otrzymano różowo-pomarańczowy osad p-cyjanofenolu o temperaturze topnienia 89–111°C. Osad ten przekrystalizowano z mieszaniny chloroformu i czterochlorku węgla otrzymując 47,6 g produktu o temperaturze topnienia 111–113°C, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania p-cyjanofenolu z aldehydu p-hydroksybenzoesowego i chlorowodorku hydroksyloaminy w roztworze alkoholu alifatycznego, z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w obecności 0,5–10% molowych kwasu mineralnego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kwas mineralny stosuje się kwas solny.