



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Int. Cl.<sup>3</sup> C07C 120/04  
C07C 121/66

Zgłoszono: 83 04 13 (P. 241471)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 84 03 12

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 31



**Twórca wynalazku:** Bogdan Wilk

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego,  
- Akademia Rolnicza,  
Warszawa (Polska)

## **Sposób wytwarzania aryloacetonitryli**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aryloacetonitryli o ogólnym wzorze  $\text{ArCH}_2\text{CN}$ , w którym Ar oznacza podstawnik fenyłowy, p-izobutylofenyłowy, 1-naftyłowy bądź 4-bifenyłowy.

Pochodne fenyloacetonitrylu są ważnymi półproduktami dla przemysłu farmaceutycznego, znajdują również zastosowanie w innych gałęziach przemysłu chemicznego, na przykład w syntezie środków zapachowych.

Znana metoda wytwarzania aryloacetonitrylu polega na wymianie chlorku w łatwodostępnych pochodnych chlorku benzylu za pomocą wodnego roztworu cyjanku sodowego. W celu przeprowadzenia tej dwufazowej reakcji w układzie jednorodnym konieczne jest stosowanie mieszanego środowiska, zwłaszcza wodno-alkoholowego. Ze względu na duże rozcieńczenie reagentów wymagane jest stosowanie dużego nadmiaru cyjanku oraz prowadzenie reakcji w dużych reaktorach. Reakcja jest długotrwała, zaś jej wydajność nie przekracza 70%. Wydzielenie produktu z mieszaniny poreakcyjnej wymaga znacznych nakładów energetycznych ze względu na koniczność oddestylowania rozpuszczalnika.

Znane jest również wytwarzanie acetonitryli w obecności katalizatora przeniesienia międzyfazowego. Jako katalizatory stosuje się sole aminowe o wzorze  $\text{R}_4\text{N}^+\text{H}^-$ , w którym R oznacza podstawniki alkilowe lub benzylowe, przy czym łączna liczba atomów węgla powinna przekraczać 12, a zwłaszcza 16. Katalizatorami mogą być również aminy trzeciorzędowe, których podstawniki zawierają co najmniej 9 atomów węgla, a także pochodne glikoli polietylenowych. Kataliza w obecności aminy trzeciorzędowej polega na tworzeniu się soli czwartorzędowej w środowisku reakcji. Wysoka zawartość węgla w cząsteczce zapewnia jej nierozpuszczalność w wodzie i tym samym w środowisku reakcyjnym powstaje sól amoniowa. Aminy o niższej zawartości węgla w cząsteczce, jako dobrze rozpuszczalne w wodzie katalizują reakcję w bardzo małym stopniu.

W japońskim opisie patentowym nr 7831 642 opisano sposób otrzymywania cyjanków benzylu, ewentualnie podstawionych w pierścieniu atomem chlorowca z odpowiednich halogenków benzylowych i cyjnaków metali alkalicznych w obecności niższych trójalkiloamin jako katalizatora. Ponieważ niższe trójalkiloaminy są dobrze rozpuszczalne w wodzie, reakcja wymaga zastoso-

wania chlorobenzenu jako selektywnego rozpuszczalnika, dzięki któremu może powstać sól amoniowa. Reakcję prowadzi się w ten sposób, że do mieszaniny odpowiedniego halogenku benzylowego i wodnego roztworu cyjanku metalu alkalicznego dodaje się niższą trójalkiloaminę a następnie chlorobenzen.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że aryłowe pochodne acetonitrylu można wytwarzać z bardzo wysoką wydajnością przy użyciu amin trzeciorzędowych o ogólnym wzorze  $R^1R^2R^3N$ , w którym  $R^1, R^2, R^3$  oznaczają podstawniki alkilowe o łącznej liczbie atomów węgla mniejszej niż 9, bez użycia dodatkowego rozpuszczalnika.

Sposób według wynalazku polega na tym, że pochodną chlorku benzyloвого o ogólnym wzorze  $ArCH_2Cl$ , w którym  $Ar$  ma wyżej podane znaczenie ogrzewa się, korzystnie w temperaturze  $70-90^\circ C$  z aminą o ogólnym wzorze  $R^1, R^2, R^3$  mają wyżej podane znaczenie a po utworzeniu soli amoniowej, nie przerywając ogrzewania dodaje się mieszając wodny roztwór cyjanku sodowego, po czym produkt wyodrębnia się i oczyszcza w znany sposób.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie aryloacetonitryli z dużą wydajnością, przy minimalizacji nakładów na substraty i aparaturę. Niższe aminy alifatyczne są łatwiejsze do otrzymania i znacznie tańsze niż aminy o większej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Zastosowanie niższych amin alifatycznych jest również korzystniejsze niż stosowanie soli amoniowych, gdyż sole amoniowe są znacznie droższe od amin, a ponadto ze względu na dużą higroskopijność kłopotliwsze w użyciu. Możliwość prowadzenia reakcji bez rozpuszczalnika znacznie obniża koszt prowadzenia procesu, gdyż oddestylowanie go związane jest ze znacznym zużyciem energii. Należy zaznaczyć, że odpowiedni halogenek benzyłowy może być użyty w stanie surowym na przykład można stosować odpadowy chlorek benzyłowy z reakcji chlorometylowania związków aromatycznych.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania.

Przykład I. Do 25,3 (0,2 mola) chlorku benzyłowego dodaje się mieszając i łagodnie ogrzewając 0,3 ml N,N-dimetyloheksyloaminy. W ciągu około 10 minut tworzy się sól amoniowa, co można łatwo zaobserwować. Kontynuując mieszanie i ogrzewanie, wkrapla się powoli w ciągu pół godziny roztwór 24,6 g (0,5 mola) cyjanku sodowego w 50 ml wody tak, żeby temperatura reakcji utrzymywała się w granicach  $70-90^\circ C$ . Następnie mieszaninę ogrzewa się mieszając w temperaturze do  $90^\circ C$  przez godzinę. Warstwę organiczną oddziela się, przemywa dwukrotnie wodą i suszy bezwodnym siarczanem magnezowym. Produkt destyluje w temperaturze  $102-103^\circ C$  (1,33 kPa). Otrzymuje się 21,5 g cyjanku benzyłu. Wydajność 92%.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I z surowego chlorku p-izobutylobenzyłowego otrzymanego po reakcji chlorometylowania p-izobutylobenzenu i oddestylowaniu nadmiaru węglowodoru oraz stosując trietyloaminę otrzymano cyjanek p-izobutylobenzyłowy z wydajnością 88%. Produkt wrzący w temperaturze  $132-136^\circ C$  (1,20 kPa) zawiera oprócz izomeru para, także 7% izomeru orto.

Postępując jak wyżej z 1-(chlorometylo)-naftalenu przy użyciu N,N-dimetylobutyloaminy otrzymano po destylacji z wydajnością 94% ( $191-194^\circ C$ ) 2,40 kPa 1-naftylo-acetonitryl, który miał temperaturę topnienia  $33-35^\circ C$ .

Analogicznie jak wyżej z 4-(chlorometylo)-bifenylu w obecności N,N-dimetyloetyloaminy otrzymano cyjanek p-fenylobenzyłowy z wydajnością 90%. Temperatura topnienia produktu  $82-92^\circ C$ .

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aryloacetonitryli o wzorze ogólnym  $ArCH_2CN$ , w którym  $Ar$  oznacza podstawnik fenyłowy, p-izobutylofenyłowy, 1-naftyłowy lub 4-bifenyłowy przez reakcję pochodnej chlorku benzyłowego z cyjankiem sodowym, w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że pochodną chlorku benzyłowego o wzorze ogólnym  $ArCH_2Cl$ , w którym  $Ar$  ma wyżej podane znaczenie ogrzewa się, korzystnie w temperaturze  $70-90^\circ C$  z aminą o wzorze  $R^1R^2R^3N$ , w którym  $R^1, R^2, R^3$  oznaczają podstawniki alkilowe o łącznej liczbie atomów węgla mniejszej niż 9, a po utworzeniu soli amoniowej, nie przerywając ogrzewania, dodaje się mieszając wodny roztwór cyjanku sodowego, po czym produkt wyodrębnia się i oczyszcza w znany sposób.