



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

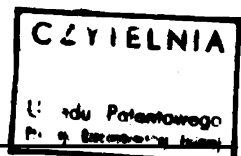
Zgłoszono: 21.03.77 (P. 196808)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.78

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1980

Int. Cl.² C07C 121/78
C07C 85/11



Twórcy wynalazku: Gabriela Adamska, Roman Dąbrowski, Jerzy Dziaduszek

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania p-cyanoaniliny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p-cyanoaniliny.

p-Cyanoanilina jest ważnym półproduktem stosowanym do otrzymywania szeregu związków organicznych, a w tym również organicznych związków ciekłokrystalicznych o dodatniej anizotropii dielektrycznej, a szczególnie zasad Schiffa oraz azo- i azoksyzwiązków.

p-Cyanoanilinę otrzymuje się dotychczas na drodze redukcji p-cyjanonitrobenzenu. Jako reduktory stosuje się zwykle metale jak np. cynk metaliczny (Engler-Lieb. Ann. 149, 297 (1969)), Bogert-J. Am. Chem. Soc. 25, 478 (1903), żelazo metaliczne (Lieberman-Bull. Soc. Chim. France, 1958, 687), nikiel Raneya (Kazmierowski-Pharmazie 24, 378 (1969)), $TiCl_3$ (Jelcow — Ż. Org. Chim. 9, 2521 (1973)) lub $SnCl_2$ (Weissberg — opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 5111 231).

Do znanych sposobów otrzymywania p-cyanoaniliny należy również odwadnianie amidu kwasu p-aminobenzoowego (Gries-Chem. Ber. 8, 861 (1875)) lub oksymu aldehydu p-aminobenzoowego (Vowinkel-Chem. Ber. 107, 1221 (1974)), reakcja Sandmeyera z p-amino-acetanilidem (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2575036) oraz reakcje p-aminobromobenzenu z $Cu(CN)_2$ w dwumetyloformamidzie (DMF) (Friedman-J. Org. Chem. 26, 2522, (1961)).

Wymienione procesy są dość kłopotliwe, gdyż np. wymagają oddzielania produktów reakcji od reduktora i jego produktów przemiany np. przez ekstrakcję produktu. Dalszą ich wadą jest to, że często są długotrwałe, a wydajność produktu końcowego jest niezadowalająca.

2

Stwierdzono, że proces redukcji p-cyjanonitrobenzenu można przeprowadzić w sposób bardzo prosty i szybki, jak też zapewniający otrzymanie produktu o wysokiej czystości i z wysoką wydajnością, jeżeli jako reduktor zastosuje się 5 hydrazynę lub jej wodny roztwór.

Sposobem według wynalazku p-cyjanonitrobenzen ogrzewa się do wrzenia bezpośrednio z bezwodną hydrazyną lub z jej roztworem wodnym korzystnie 40—99%-owym przez okres 5—60 minut, a następnie roztwór oziębia się i oddziela p-cyanoanilinę przez odsączenie. Im większe stężenie hydrazyny, tym reakcja zachodzi bardziej gwałtownie, z wydzielaniem ciepła i gazów. Najkorzystniejsze jest stosowanie 60—80% roztworu hydrazyny — gdyż w tym przypadku reakcja przebiega dostatecznie szybko i zarazem 15 dość spokojnie. Redukcję p-cyjanonitrobenzenu można przeprowadzić stosując również bardziej rozcieńczone roztwory hydrazyny, a więc o stężeniu niższym od 40%. W tym przypadku korzystne jest dodatkowe wprowadzenie do środowiska reakcyjnego węgla potasowego lub innego 20 węgla metalu alkalicznego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt z wydajnością co najmniej około 70% wydajności teoretycznej.

Przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku.

25 **Przykład I.** W 1-litrowej kolbie Erlenmeyera zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 21,9 g (0,15 mola) p-cyjanonitrobenzenu, dodano 52,5 ml 80% wodoru hydrazyny i ogrzewano do temperatury nie przekraczającej 90°C, do zainicjowania reakcji. Następnie 30 przerywano ogrzewanie ponieważ reakcja przebiegała już

3

samorzutnie. Po zakończeniu burzliwego wydzielania się azotu, ogrzewano jeszcze przez około 15 minut do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Po ostudzeniu roztworu odsączono wykrystalizowaną p-cyanoanilinę, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano 14,5 g produktu (82,6% wydajności teoretycznej).

Przykład II. W 1-litrowej kolbie Erlenmeyera zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 21,9 g (0,15 mola) p-cyjanonitrobenzenu, 15 g K_2CO_3 i 53 ml 17% roztworu wodzianu hydrazyny. Całość ogrzewano do wrzenia przez około 0,5 godziny. Gdy przestał wydzielać się azot, ochłodzono zawartość kolby i wykrystalizowaną

4

p-cyanoanilinę odsączono, przemyto wodą i wysuszono. otrzymano 11,6 g związku (67% wydajności teoretycznej)

Zastrzeżenia patentowe

- 5 1. Sposób otrzymywania p-cyanoaniliny na drodze redukcji p-cyjanonitrobenzenu, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą hydrazyny lub jej wodnych roztworów o dowolnym stężeniu.
- 10 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję p-cyjanonitrobenzenu za pomocą poniżej 40% wodnego roztworu hydrazyny prowadzi się korzystnie w obecności węglanu metalu alkalicznego.